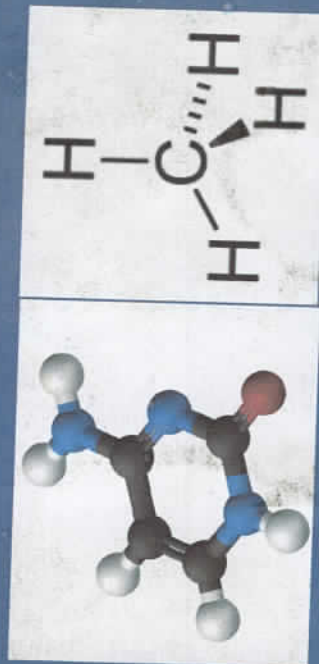


547
Esh-92

TOSHKENT VILOYATI
CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI

Eshchanov R.A., Bekchanov D.J., Eshchanov E.U.

**Pedagogika oliygohlari uchun
ORGANIK KIMYO
fanidan o'quv-uslubiy qo'llanma**



Chirchiq - 2018

UDK 547(075.8)

KBK 24.2 ya 73

Ushbu uslubiy qo'llanma pedagogika oliygo'hlari kimyo o'qitish metodikasi yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan. Mazkur uslubiy qo'llanmada organik kimyoning fan sifatida shakllanish tarixi, organik birikmalarning sinflari, organik birikmalarning tuzulishi va izomeriyasi, reaksiyaga kirishish qobiliyati, fizik va kimyoviy xossalari va qo'llanish sohalari to'g'risida ma'lumotlar yoritilgan. Qo'llanma pedagogika oliygo'hlari o'quv reja va namunaviy dasturlariga mos ravishda yozilgan. Uslubiy qo'llanmaning har bir qismi ketma ketlikda organik kimyo fanining zamonaviy yutuqlari haqida ma'lumotlar keltirilgan.

Tuzuvchilar:

Eshchonov Ruzimboy Abdullaevich Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti Tabiiy fanlar kafedrasi professori, Eshchonov Erkaboy O'skinovich Urganch davlat universiteti dotsenti, Bekchanov Davronbek Jumazarovich Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti Tabiiy fanlar kafedrasi mudiri, kimyo fanlari doktori.

Taqrizchi:

Gafurova D.A. – O'zbekiston Milliy Universiteti, Polimerlar kimyosi kafedrasi mudiri, kimyo fanlari doktori.

Uslubiy qo'llanma Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika institutining 2018 yil 29 noyabrda №7 bayonnomasida ko'rib chiqilgan va nashrga tavsiya qilingan.

Bosishga ruxsat etildi. 29.11.2018 y. Bichimi 60X84^{1/16}.
Sharhli bosma tabog'i 15,75. Adadi 100 nusxa. Buyurtma № 226.
O'zbekiston Milliy universiteti bosmaxonasida bosildi.

1-mavzu. Organik kimyoning predmeti va vazifalari

Kirish. Organik kimyo fanini paydo bo'lishi va rivojlanish tarixi

Organik kimyo –bu uglevodorodlar va ularning organogen –elementlar: kislorod, azot, fosfor, oltingugurt va galogenlar bilan hosilalari kimyosi.

Uglerod birikmalari kimyoning keng sohasini tashkil qiladi. Bu uglerod-uglerod orasidagi bog' mustahkam bo'lishi va uzun zanjir hosil qilishi bilan tushuntiriladi, yana boshqa elementlar (bor, kremniy, fosfor va b.) dan farqli holda uglerod bir nechta element bilan bog'langanda ham uning bog'lanishi mustahkam bo'ladi.

Uglerodning ma'lum birikmalari soni milliondan oshadi, uning birikishi mumkin bo'lgan kombinatsiyalari soni esa hisoblab bo'lmaz darajadadir. Uglerod birikmalarining bog'lanish tartibi, fazoviy tuzilishi, molekulada atomlarning o'zaro ta'sirlashuvi hamda moddalarning reaksiyon qobiliyatini organik kimyo o'rganadi.

Organik kimyoni hozirgi paytdagi vazifasi talab qilingan xossali moddalar sintez qilish, bu esa ko'p sonli reaksiyalarning kimyoviy, kinetik va stereokimyoviy qonuniyatlarini, turli fizik-kimyoviy tadqiqot usullari bilan aniqlashni talab qiladi.

“Anorganik moddalarni tadqiq qilishdan organik moddalarni tadqiq qilishga o'tgan tadqiqotchi umuman boshqa muhitga tushib qoladi,-deb yozgan edi 1808 yilda Y.Bertselius.-chunki organik kimyo fanni keskin farq qiluvchi soxasi hisoblanadi”. Bertselius birinchi bo'lib kimyo kursida ogranik kimyoni alohida ajratdi.

Odamzod organik moddalar bilan o'z rivojlanishining dastlabki davridayoq tanishdi. Odamlar ularni turli o'simlik va hayvonot organizmlaridan ajratib olganlar. Bu moddalar anorganik moddalarga ko'ra beqaror bo'lganlar va murakkab tuzilish va tarkibga ega bo'lganlar. Ovqat va kiyim tayyorlash birinchi kimyoviy jarayonlar bo'lib, dastlabki individual organik moddalar shakar, spirt, sirka, vino toshi, bo'yoqlar kabi moddalarni sintez qilishga olib keldi.

XVIII asr o'rtalarigacha organik moddalar sistematik ravishda o'rganilmagan. Ular bilan birinchi bo'lib yaqindan shug'ullanib boshlagan olim K. Sheele (1770 yillar) bo'ldi. Ungacha faqat to'rtta organik kislotalar: sirka, chumoli, benzo va qahrabo kislotalar ma'lum bo'lgan. Sheele tabiiy moddalardan vino, limon, olma va boshqa kislotalarni, shuningdek glitserinni sintez qildi.

Bertselius o'zining kimyo kursida organik moddalarni ayrim bobda ko'rib chiqqan va ularni anorganik moddalardan farqi kattaligini ta'kidlab o'tgan. U anorganik moddalarni laboratoriyada turli o'zgarishlar natijasida olish mumkin, organik moddalar esa faqat tirik organizmlarda hayotiy jarayonlar natijasida, «hayotiy kuch» ta'sirida hosil bo'ladi (vis vitalis) deb hisoblagan. Shunday qilib, vitalizm nazariyasi shakllanib, unga ko'ra organik moddalar anorganik moddalardan hosil bo'la olmaydi. Bu nazariya organik kimyodagi tadqiqotlarni

sezilarli darajada sekinlashtirdi. Ammo, organik moddalar kolbada olinishi, ya'ni sintez qilinishi mumkinligi isbotlashni hohlovchi kimyogarlar ham bor edi. Vitalizm va sintez tarafdorlari orasidagi kurash kimyoni tarixi xisoblanada, bu kurash organik sintez va organik analiz yo'nalishlarini rivojlanishiga turki bo'ldi.

Organik moddalarni birinchi bo'lib nemis kimyogari F. Vyoler amalga oshirdi. 1824 yilda u ditsiandan oksalat kislotasi, 1828 yilda esa ammoniy tsianatdan mochevina sintez qilganini kuzatdi. Organik moddalarni elementar analizi uslublari ishlab chiqildi: J. Dyma azotni miqdoriy aniqlashni, Yu. Libix esa vodorod va uglerodni miqdoriy aniqlashni ishlab chiqildi. XIX asr o'rtalarida organik sintez juda keng tarqaldi. 1845 yilda G. Kolbe sirkas kislotani, 50-yillarda M. Bertlo oddiy anorganik moddalardan chumoli kislotasi, etil spirti, atsetilen, benzol va metanni sintez qildi, glitserin va yog' kislotalaridan yog'larni oldi.

Rus kimyogari A. M. Butlerov 1861 yilda metilenyodididan formaldegid polimerini oldi, uning asosida esa birinchi marta shakarli modda «metilenitan», ya'ni birinchi shakarli modda sintezini amalga oshirdi.

Shu bilan birga organik moddalarni miqdoriy analiz usullari ham rivojlanib bordi.

Uncha ko'p vaqt o'tmasdan kimyogarlar organik moddalar ham anorganik moddalar bo'y sunadigan qonunlarga bo'yusinishini aniqladilar. Ammo kimyoni organik va anorganikka bo'linishi saqlanib qoldi. Bo'linish kriteriyasi sifatida moddalar tarkibi qabul qilindi. 1851 yilda A. Kekule bergan ta'rifga ko'ra, organik kimyo uglerod birikmalari kimyosi deb belgilandi. Ammo bu ta'rif unchalik to'liq emas. Kekule bergan ta'rif organik moddalarni hosil bo'lish printsiplarini nazarda tutmaydi.

Organik kimyoga aniqroq ta'rifni 1889 yilda K. Shorlemmer berdi: «Organik kimyo uglevodorod va ularni hosilalari kimyosidir». Bu ta'rif ham organik va anorganik moddalar orasida keskin chegara ko'rsatmaydi. Masalan, uglerod oksidlarini anorganik va organik (metan hosilalari) moddalar sifatida ko'rishimiz mumkin. Elementorganik birikmalarning ko'p oilalari ham organik, ham anorganik kimyoga («uchinchi kimyo») taalluqli.

Barcha organik moddalar uglerod va vodorod birikmalari-uglevodorodlar hosilalari hisoblanadi. Uglevodorodlar juda ko'p. Bir yoki bir nechta vodorod atomlarini boshqa atom yoki guruhlar bilan almashitirish natijasida ularni hosilalari hosil bo'ladi. Shunga mos holda uglerod atomlarini boshqa atomlarga (geteroatomlarga) almashitirib yangi moddalar va geterotsikllar olish mumkin. Organik moddalarni tuzilish printsiplari o'rin olish bo'ladi.

Organik moddalar ko'p hollarda uglerod va vodoroddan tashqari kislorod, azot va boshqa elementlar tutishi mumkin. Shuningdek, atomlarni o'zaro turlicha bog'lanish ehtimolligi ham bor. Har bir modda atomlarni aniq bir joylashishiga, ya'ni tuzilishiga yoki strukturasi ega.

Organik birikmalar tuzilishi (strukturasi) haqida tushuncha va unga mos kimyoviy tuzilish nazariyasi (struktura nazariyasi) 1858-1861 yillarda vujudga keldi va bunda kimyo tarixiga nomlari kiritilgan nemis olimi A. Kekule, shotland kimyogari A. Kuper hamda rus olimi A. M. Butlerov ishlari katta ta'sir ko'rsatdi. Tuzilish nazariyasi asosida organik kimyoni tezkor rivojlanishi mumkin bo'ldi.

Organik kimyoni rivojlanishi ikki asosiy yo'nalish bo'yicha bormoqda: bir tomondan, bu nazariy va sintetik organik kimyoni rivojlanishi, ikkinchi tomondan, sanoat organik kimyosini rivojlanishi. Sintetik organik kimyo turli, shu qatorda yangi organik birikmalar va ularni sintez usullarini ishlab chiqish bilan shug'ullanadi. Sintezni rivojlanishi uchun tahlilni aniq usullari shart. Sintetik organik kimyoda yig'ilgan materiallarni nazariy organik kimyo to'playdi va sistemlaydi. O'z navbatida, yangi nazariy xulosalar yangi moddalar va sinflar yaratishga undaydi. Sintetik va nazariy kimyoni birligi shunda bo'lib, ushbu mustahkam poydevorda organik kimyo qad rostlamoqda. Yuqoridagi aytilganlarni organik kimyoni rivojlanish tarixida ko'rish mumkin.

Birinchi davr – kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratilishigacha bo'lgan davr (1820-1860) – tabiiy organik moddalarni sintez qilishga bo'lgan intensiv urinishlar. Tadqiqotlar yig'ilgan va bog'liqliklar aniqlanmagan. Bu davrni F. Vyoler o'zini Y. Bertseliusga xatida juda yaxshi ifodalagan: «Organik kimyo hozir xohlagan odamni aqldan ozdirishi mumkin. Men uni g'aroyib narsalar va hodisalarga boy o'rmon sifatida tasavvur qilaman, unga kirishga odam cho'chiydi». Bu davr tuzilish nazariyasi paydo bo'lishi bilan tugab, bu nazariya asosida son-sanoqsiz yangi g'oyalar tug'ildi.

Elektron nazariya paydo bo'lishigacha bo'lgan davrda (1860-1910 yy) sintez keng rivojlandi, organik birikmalarning yangi sinflari ochildi, murakkab tabiiy moddalar sintez qilindi. Alizarin (K. Grebe, K. Liberman, 1869), indigo (A. Bayer, 1879), nikotin alkaloidi (A. Pikte, 1904) kabi tabiiy bo'yoqlar sintez qilindi. Sintetik bo'yoqlar kimyosi rivojlandi, birinchi sintetik dorivor moddalar yaratildi. Stereokimyo asoslari paydo bo'ldi (1874).

XX asrning birinchi o'n yilligida organik kimyoga tahlilni yangi – fizik usullari, elektron nazariyalar kirib keldi, sun'iy tabiiy moddalar – shakarlar, polipeptidlar, purinlar, oshlovchi moddalar (E. Fisher) sintez qilindi. 30-yillarda organik kvant kimyoga asos solindi.

Zamonaviy sintetik va nazariy organik kimyoda fizik tadqiqot usullari juda keng qo'llanilmoqda, uning yordamida birikmalarni strukturasi va reaktiv mekhanizmlarini aniqlash oson kechmoqda. Zamonaviy organik kimyo organik moddalarga ma'lum guruhlarini kiritish bo'yicha o'ziga xos usullarga ega, moddalarni tozalash va ajratishni ilg'or yo'llarini qo'llamoqda. Organik kimyoni barqaror nazariy bazasi sifatida elektron nazariya va kvant kimyo xizmat qiladi. Hozirgi kunda hohlagan murakkablikdagi moddalarni sintez qilish va yangi moddalar mavjudligini aytish imkoniyati bor. Juda murakkab atakturali tabiiy moddalar sintez qilingan: strixin va morfin alkaloidlari,

o'simliklarni yashil pigmenti xlorofill, vitamin B₁₂ (R. Vudvord), 30 dan ortiq aminokislota qoldig'iga ega polipeptidlari: masalan, 51 ta aminokislota qoldig'iga ega odam gormoni insulin (P. Ziber), 50 va undan ortiq nukleozidli ribonuklein kislotalar (G. Koran) olindi.

Organik kimyo fanining asosiy vazifalari

Nazariy va sanoat organik kimyosining rivojlanishini asosiy omillariga:

1. Birikmalar, beqaror oralq mahsulotlar va komplekslarni reaksiya qobiliyati va strukturasi aniqlashda kvant mexanikasini qo'llash. Reaksiya mexanizmlariga yangi qarashlarni vujudga keltirish.
 2. Kvant-mexanik hisoblar, konformatsion taxlil, "tuzilish - xossa" korrelyatsiyalarini aniqlash, reaksiya yo'nalishini bashorat qilish, texnologik jarayonlarni optimal rejimlari va avtomatik boshqarish sistemalarini tuzishda EXM lardan foydalanish.
 3. Zamonaviy fizik tadqiqot usullari: IQ va UB-spektroskopiya, YAMR va EPR spektroskopiyasi, ion-tsiklotron rezonans, mass - spektroskopiya, lazer texnikasi, rentgenostruktural taxlil va boshqalardan foydalanish.
 4. Past olefinlarni polimerlanishi sohasida va bir uglerodli birikmalarni (CH₄, CO, CH₃OH, CH₂O) metallkompleksli kataliz sharoitlarida yangi katalitik jarayonlarini ishlab chiqish.
 5. O'simlik va hayvonlar organizmlarida boradigan fotokimyoviy va katalitik jarayonlarni modeldashirish, biologik aktiv birikmalarni sintezi qilish.
 6. Metallar bilan raqobatlashadigan va termochidamlilik, yuqori mustahkamlik, elektro'tkazuvchanlik kabi xossalarga ega konstruktiv materiallarni yaratish kiradi.
- Kimyo texnologiyani rivojlanishini belgilaydi, shu bilan birga texnologiyalar rivojlanishi fan oldida muammolarni yaratadi va ilmiy - texnik inqilob yo'nalishini belgilaydi.

Organik kimyo fanini boshqa fanlar bilan o'zaro bog'liqligi

Ikki fan -biokimyo va organik kimyo asosida qator yangi ilmiy yo'nalishlar - molekulyar biologiya va bioorganik kimyo vujudga keldi. Molekulyar biologiya - organizmlarning hayot faoliyati hodisalarini tabiatini bilish uchun biologik ob'ektlarni molekulyarga yaqin va molekula miqyosida o'rganishni o'z oldiga maqsad qilgan fandir. Birinchi navbatda bu oqsil va nuklein kislotalarga taalluqli. Bioorganik kimyo hayot faoliyatida qatnashuvchi moddalar (oqsillar, nuklein kislotalar, fermentlar, vitaminlar, uglevodlar, lipidlar, gormonlar, alkaloidlar va x.k.)larni o'rganadi va biojarayonlarni modellash bilan shug'ullanadi.

Ikkinchi tomondan, organik kimyo ayrim sohalarida qattiq jism fizikasi bilan bog'langan bo'ladi. Qattiq holatida yarim o'tkazgich va metallar (organik yarimo'tkazgichlar va «organik metallar») xossalarga ega bo'lgan organik moddalar sintez qilinmoqda. Past haroratlar ayrim organik moddalarni kristallari o'ta o'tkazuvchanlikka ega bo'lganligi ma'lum.

Organik sintez organik kimyoning bir qismi bo'lib qolmasdan, qiziqarli ilmiy ishlar sohasi hamdir.

Organik kimyoning xalq xo'jaligidagi ahamiyati

Organik sintez yutuqlari bevosita sanoat organik sinteziga ta'sir ko'rsatadi. O'z navbatida sanoat organik sintezi va xalq xo'jaligi nazariy va sintetik kimyo oldiga yangidan-yangi vazifalar qo'ymoqda. Sanoat organik kimyo XIX asr boshlarida olimlar tosh ko'mimi quruq haydash mahsulotlarini o'rganishidan, benzolni sintez qilinishidan vujudga kelgan. Arzon xom ashyodan ko'p miqdorda benzol olinishi uning kimyoviy xossalarni o'rganishga olib keldi. Natijada sintetik anilin (N. N. Zinin, 1842) va uning asosida sintetik bo'yoqlar olindi. Organik bo'yoqlarni sanoat miqyosida sintez qilinishi sanoat organik sintezining dastlabki qadamlaridan biridir. Arzon sintetik bo'yoqlar qimmatbaho tabiiylarni o'rinni egalladi.

Hozirgi kunda har bir davlatni iqtisodiy va harbiy potentsiali kimyoviy sanoat, xususan, organik va neftekimyoviy sintez rivojlanishini o'z ichiga oladi. Chunki u neftni, tabiiy gazni va toshko'mimi qayta ishlash, sintetik kauchuk, polimer materiallar, organik bo'yoqlar, portlovchi moddalar, dovidor moddalar, qishloq xo'jaligi zararkundalarga qarshi vositalarni ishlab chiqarishni amalga oshiradi.

Organik kimyodagi dastlabki (radikallar, tiplar va unitar) nazariyalar.

Organik kimyoni nazariy asoslari sifatida organik birikmalarning tuzilish nazariyasi va reaksiya qobiliyati nazariyalari, ya'ni molekula atomlarni bog'lanishi, molekula atomlarni o'zaro ta'siri va reaksiyani borishi haqidagi ta'limotlarni keltirish mumkin. Nazariyalarni qimmatlilik kriteriyalari sifatida:

- a) mavjud bo'lgan materiallarni sistemalash qobiliyati;
- b) molekula atomlarni tutib turuvchi kuch tabiatini (kimyoviy bog' tabiatini) tushuntirishi;
- v) borayotgan kimyoviy reaksiyalar, moddalarni kimyoviy va fizikaviy xossalarni tushuntirib bilish qobiliyati;
- g) kimyoviy reaksiyalarni va kimyoviy moddalarni yangi turlarini bashorat qila bilishi qabul qilinadi.

Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi.

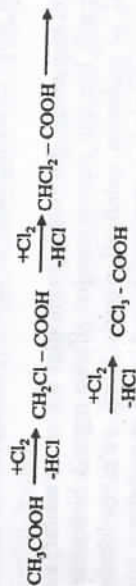
Radikallar nazariyasi: Bu nazariyaning paydo bo'lishiga Y. Bertseliusning anorganik kimyoda hukm surgan kimyoviy bog'larni elektrokimyoviy nazariyasi katta ta'sir ko'rsatdi. Bu nazariyaning tarafdorlari Dyuma, Berselius va Libixlar edi. Bu nazariyaga («dualistik nazariya») asosan barcha birikmalar qarama-qarshi zaryadlangan zarrachalardan (elementlardan) elektrostatik tortishuv natijasida hosil bo'ladi. Organik birikmalarda bunday zarrachalar vazifasini nafaqat atomlar, balki radikallar deb ataluvchi atomlar guruhi ham bajaradi. Organik kimyoda radikallar anorganik kimyodagi elementlar vazifasini bajarib, bir birikmadan ikkinchi birikmaga o'zgarmas holda o'tadi deb qabul qilindi. Bunday birinchi radikal benzoil radikal bo'ldi (Yu. Libix, F. Vyoler). Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib

tarkibida benzoil radikalni - $C_6H_5CO\cdot$ bo'lgan benzoil aldegidini C_6H_5CHO ; benzoil kislotani - C_6H_5COOH benzoil xloridni C_6H_5COCl va boshqalarni ajratib oldi.

Radikallar nazariyasi birikmalarni sistematiklashga imkoniyat yaratdi, ayrim hollarda ularni xossalarni aytish imkonini berdi. Bu nazariya yordamida bashoratlar qilish mumkin bo'lib, radikalarni shu kungacha noma'lum bo'lgan kombinatsiyalarini mavjudligini aytish mumkin edi.

Ammo radikalarni doimiyliqi haqida tasavvur mag'lubiyatga uchradi. J. Dyuma uglevodorodlardagi vodorod atomlari xlorga oson almashinishi mumkinligini ko'rsatdi (metalepsiya hodisasi). Shunda: qanday qilib musbat zaryadlangan vodorod atomi manfiy zaryadlangan xlor atomiga almashinishi mumkin degan, radikalallar nazariyasi tushuntira olmaydigan qarama-qarshilik yuzaga keldi.

Organik birikmalarga xlorning ta'sirini o'rganagan Dyuma radikalarning kimyoviy jarayonlar vaqtida o'zgarishlari mumkinligini isbotladi, ya'ni sirka kislotaga xlorning ta'siri natijasida metil radikalidagi vodorodlar xlor bilan almashinishi mumkinligini ko'rsatdi:



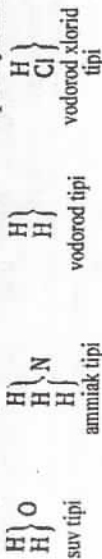
Shundan so'ng radikalallar nazariyasining o'rni ko'proq takomillashgan hamda katta tajriba natijalariga asoslangan tiplar nazariyasi egallaydi.

Tiplar nazariyasi: Tiplar nazariyasi J. Dyuma tomonidan radikalallar nazariyasi asosida atomlar guruhlarini - radikalallar tushunchasi saqlanib qolgan holda yaratildi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Jerar, Loran, Dyuma)ning fikriga ko'ra, noorganik birikmalar bilan organik birikmalarni tuzilishlari o'rtasida muayyan o'xshashlik bor. Bu o'xshashlik ularning kimyoviy xossalari ham aks etadi. Organik birikmalarni tiplarga ko'ra klassifikatsiyalash tavsiya qilindi. Masalan, sirka va xlor sirka kislotalar bir tipga kirdi. Bu nazariya yangi kimyoviy izlanishlarga - bir tipdagi moddalar sintez qilishga asos bo'ldi. Masalan, A. Gofman va A. Vyurts ammiak tipidan kelib chiqib, uning analoglari - aminlarni sintez qildilar:

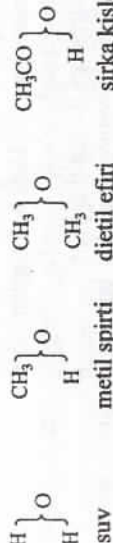


Unitar nazariya: tiplar nazariyasini unitar nazariya to'ldirdi. Bu nazariyani SH. Jerar va O. Loran XIX asrning 50-yillarida yaratdilar va Bertseliusning dualistik nazariyasiga qarama-qarshi ravishda unitar deb nomladilar. Unitar nazariya asosida *o'rin olish prinsipi* yotadi. Barcha organik birikmalar ma'lum tiplardan ulardagi vodorod atomlarini organik (uglevodorod)

guruhlar - radikalalar bilan o'rinni almashlab olish mumkin. Shunday qilib, dastlab to'rtta, suv, ammiak, vodorod va vodorod xlorid tiplari yaratildi.



Suv tipining o'ziga esa barcha kislorod saqlovchi organik birikmalar kiritildi.



Unitar nazariya yordamida birikmalarni ko'pgina yangi sinflari aniqlandi va sintez qilindi, masalan, kislotalar angidridlari va ko'p atomli spirtlar. Bu nazariya molekulada atomlarni joylashishini aniqlab bo'lmaydi deb hisobladi. U izomeriya hodisasining ayrim holatlarini tushuntira olmadi, masalan, C_4H_{10} da nega ikki xil molekula bo'lishini. Bunday izomeriya «nozik izomeriya» deb nomlandi.

A. M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi.

Organik kimyo rivojlanishi bilan unitar nazariya tushuntira olmaydigan yangi birikmalar sintez qilindi. Frankland ishlari asosida *elementlarning valentligi*, ya'ni bir element ikkinchi elementning faqat ma'lum sondagi elektronlarini biriktira olishi haqidagi tushuncha paydo bo'ldi. A. Kekule uglerodni to'rt valentlilik printsipini ilgari surdi va uglerod atomlari o'zaro birikib uzun zanjirlar hosil qila olishini isbotladi. A. Kekule birikmalarining yangi tipi - metan tipini taklif qildi.

XIX asrning 50-yillarida organik kimyoda ayrim printsipial kuchiga ega bo'ldi: reaksiyalarda turli guruhlar bir birikmadan ikkinchisiga o'tishi mumkin, bir atomni ikkinchi atomga almashtirish mumkin, atomlar o'zaro ma'lum proporsiyalarda birika oladi. Ammo, modda va molekulaning tuzilishi orasida bog'liqlik haqida, atomlarni molekulada ma'lum izchillikda joylashishi ma'lumotlar yo'q edi. Bu davr oxirida molekuladagi atomlarni birikish ketma-ketligini ko'rsatishga urinishlar bo'ldi. Bunday grafik formulalarni birinchi bo'lib A. Kuper taklif qildi. Bunga misol sifatida propil spirtini A. Kuper taklif qilgan struktura formulasini keltirish mumkin.

19 sentyabr 1861 yilda Shpeynerda nemis tabiatshunoslari va shifokorlari yig'ilishida rus olimi A. M. Butlerov organik kimyodagi yangi qarashlar haqida ma'ruza qildi. U molekulada atomlarni ketma-ket joylashishini aks ettiruvchi yangi tushuncha - *strukturalar* kiritdi. Shunday qilib, struktura nazariyasi, ya'ni kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratildi.

Molekulada atomlarni o'zaro bog'lanishini ko'rsatish uchun A. M. Butlerov chiziqlar ishlatishni taklif qildi. Misol sifatida metan molekulasini tuzilishini ko'rsatishimiz mumkin:



Tuzilish nazariyasini isbotlash uchun A. M. Butlerov C_3H_{12} ni uchta izomeri borligini aytdi va sintez qildi.

Tuzilish nazariyasi quyidagi holatlardan iborat:

1. Moddalar molekularida atomlar o'zaro ma'lum izchillikda bog'lanadi va u kimyoviy struktura (tuzilish) deyiladi.
2. Moddalarni kimyoviy xossalari uni tashkil qilgan elementar tarkibiy qismlar, ular miqdori va kimyoviy tuzilishi bilan belgilanadi.
3. Agar bir xil tarkibli va molekulyar massali moddalar turlicha tuzilgan bo'lsa, izomeriya hodisasi kuzatiladi.
4. Reaksiyalarda molekularning faqat ma'lum qismlari o'zgarishi sababli, reaksiya mahsulotlarini tuzilishini o'rganish natijasida dastlabki molekular tuzilishini ham bilish mumkin.
5. Molekula atomlarini kimyoviy tabiati (reaksiyon qobiliyati) uni qurshab turgan atomlarga bog'liq holda o'zgaradi.

Butlerov nazariyasi molekula geometriyasini (mikroskopik xossalari) kimyoviy xossalari (makroskopik xossalari) o'rganish orqali aniqlashga imkon beradi. Tuzilish nazariyasining asosiy xollari hozirgi kunda ham o'z dolzarbligini saqlab kelmoqda.

Ammo tuzilish nazariyasi ham mavjud moddalarning barchasini tuzilishini tushuntira olmaydi. Masalan, toshko' mir smolasidan ajratilgan benzol, uning gomologlari, to'yinagan uglevodorodlarni tuzilishini yozishda ancha qiyinchilikka uchraldi.

Bu erda A. M. Butlerovning: «Mavjud nazariyalar tushuntira olmaydigan hodisalar fan uchun juda qimmatdir. Chunki ular yaqin kelajakda fanda progressga olib keladi» degan so'zlarini esga olish o'rindir.

Etilen tipli birikmalarni – qo'sh, atsetilen tiplarni esa – uch bog' bilan ifodalashga kelishildi. Benzol tipidagi birikmalar uchun esa A. Kekule uchta qo'sh bog' tugan olti a'zoli siklni taklif qildi.



Ya Vant-Goff va undan mustaqil holda J. Le Bel to'yinagan uglerod atomini fazoviy tuzilishi – o'rinsosarlarning tetraedrik joylashishi haqidagi gipotezani ilgari surdilar. Assimetrik uglerod atomi va optik izomeriya (ko'zgu izomeriyasi) haqidagi tushunchalar qarama-qarshi burilish burchagiga ega optik aktiv izomer moddalarni tushuntirishga imkon berdi.

Agar to'yinagan uglerod atomi atrofida to'rtta turli o'rinsosar joylashsa (assimetrik uglerod atomi), ular fazoda ikki xil holatda bo'lishi mumkin, bu holatlar o'zaro ko'zgu dagi aks kabi bo'ladi (ko'zgu izomerlar, enantiomerlar). Shu vaqtni qator ilgari kimyogarlari tomonidan tanqidga uchrashda, bu gipoteza qabul qilindi va yangi fan – *stereokimyo*ni asosi bo'ldi.



Ammo, nega atomlar molekulada birgalikda bo'ladi va molekular o'ziga xos fazoviy tuzilishga ega degan savolga hech kim javob bera olmadi. Faqat atom tuzilishi kashf qilngach va kimyoviy bog'ni elektron nazariyasi yaratilgach kimyoviy bog' tabiatini o'rganish imkoni tug'ildi.

Organik birikmalarning klassifikatsiyasi.

Organik birikmalar klassifikatsiyasi asosida birikmalarni hosil bo'lishi va molekulada atomlarni joylashishi haqidagi nazariyalar yotadi. Organik kimyoni dastlabki rivojlanish davrlarida hech qanday nazariyalar bo'lmaganligi sababli organik moddalarni nomlashda ularni olinish usuliga, xom ashyosiga, tashqi belgilariga va hidiga qaralgan.

Radikal nazariyasi davrida organik moddalarga ular tarkibiga kiruvchi radikalarga asosan nom berganlar. Unitar nazariya ularni tiplarga ajratishga imkon berdi, masalan, ammiak tipidagi birikmalar aminlar, suv tipidagi alifmatlar va efirlar, metan tipidagi esa to'yinagan uglevodorodlar deb nomlandi.

Tuzilish nazariyasi organik moddalarni nomlashga juda mustahkam asos bo'ldi. Ma'lum struktur elementlar va atomlarni molekulada joylashishi bo'yicha ularni klassifikatsiyalash imkoniyati tug'ildi. Ikki asosiy printsip ilgari surildi: molekulada uglerod atomlarini joylashishi bo'yicha va xarakterli struktur elementlari bo'yicha organik birikmalarni klassifikatsiyalash.

Struktur elementlar deb uglerod atomlari bilan birikkan turli o'rinsosarlarga yoki uglerod zanjiridagi bog'lar turlariga aytiladi. Struktur elementlarni quyidagicha guruhlash taklif qilngan:

- a) nofunktsional o'rinsosarlar (F, Cl, Br, I, NO₂, va b.)
- b) funktsional guruhlar (NH₂, OH, SH, C=O, COOH va b.)

Uglerod atomlarining molekulada joylashishiga ko'ra organik birikmalarni bir nechta katta guruhlarga bo'linadi.

1. Uglerod atomlarini ochiq zanjiriga ega birikmalar – atsiklik yoki alifatik birikmalar:



va ularning turli funktsional guruh tugan hosilalari.

Organik birikmalarning muhim sinflariga quyidagilar kiradi:

- | | |
|-----|---|
| 1. | Uglevodorodlar |
| 2. | Uglevodorodlarning galogenli hosilalari |
| 3. | Spirtlar |
| 4. | Oddiy va murakkab efirlar |
| 5. | Karbonilli birikmalar |
| 6. | Karbon kislotalar |
| 7. | Aminobirikmalar |
| 8. | Nitrobirikmalar |
| 9. | Sulfokislotalar |
| 10. | Metallorganik birikmalar |
| 11. | Aralash funksiyali birikmalar |

Organik birikmalarning nomlanishi

Trivial nomenklatura qadimdan qabul qilingan nomlarni o'z ichiga oladi; masalan: atseton, sirka kislota va b. Ratsional nomenklaturada gomologik qatnashlarni eng oddiy a'zosi asos qilib olinadi va uning nomi o'rinbosarlari bilan belgilanadi. Masalan:

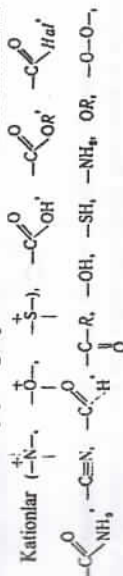


metilizopropil karbinol	metiletileketon	dimetilsirka kislota
-------------------------	-----------------	----------------------

XIX asr oxirlarida o'rinbosarlar nomenklaturasi tuzilib, uning asoslari Institutlab Jeneva (1892 yil), keyinchalik Lejsk (1930 yil) nomenklaturalarida qaytariltdi.

Hozirgi kunda IYUPAK (IUPAC – inglizcha Xalqaro sof va amaliy kimyo nomini qisqartirgani) nomenklaturasidan foydalaniladi, u o'zida trivial, matematik (o'rinbosar), radikal-funksional, birlitiruvchi va b. larni qamrab olishni nazarda tutadi.

Uglevododorlar hosilalari nomenklaturasida xarakteristik (funktional) guruhlar uglerod atomi tutnagan o'rinbosarlar kabi qabul qilindi. Kattaligi an'anaviy/ishi tartibida ularni quyidagi qator shaklida ifodalash mumkin:



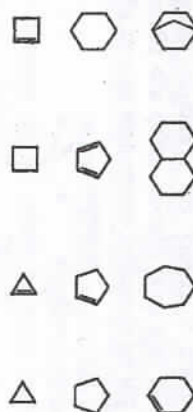
—SO₃H, —F, —Cl, —Br, —I.

Har bir funksional guruh nomlanishda old yoki orqa qoʻshimchalari bilan belgilanadi.

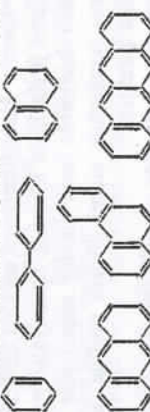
IYUPAK nomenklaturasiga ko'ra birlikma nomini asosini asosiy uglerod zanjiri (eng uzun bo'lishi shart emas) yoki sikl va orqa qo'shimcha bilan belgilanadigan katta xarakteristik guruh tashkil qiladi. Boshqa guruhlari va yon zanjirlari old qo'shimchalar sifatida alfavit tartibida asosiy zanjirni qavsli

2. Ugl'erod atomlaridan tashkil topgan sikllardan iborat karbatsiklik birikmalari:

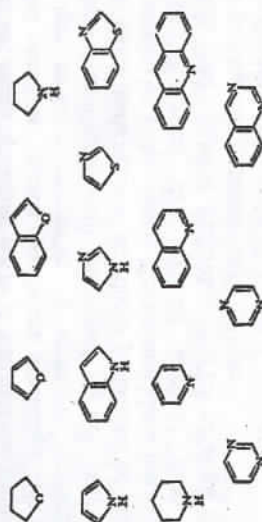
a) alitsiklik birikmalar – uchta qo'sh bog'li olti a'zoli siklli birikmalardan tashqari, turli sondagi va kattalikdagi sikllarga va qo'sh bog'larga ega siklik uglevodorodlar;



b) aromatik birikmalar yoki arenlar va ularning hosilalari: uchta qo'sh bog'li olti a'zoli siklardan iborat siklik uglevodorodlar va ularning hosilalari;



3. Geterotsiklik birikmalar va ularning hosilalari: sikllari uglerod atomlaridan tashqari geteroatomlar (N, S, O) tutgan siklik birikmalar.



Klassifikatsiyaning ikkinchi asosiy printsiipi — funksional guruhlarning o'zaro taʼsirini ko'rsatish. Molekula tarkibidagi funksional guruhga ko'ra organik birikmalar sinflarini ajratish mumkin:

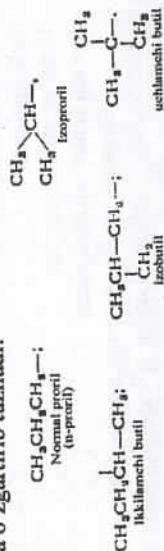
Har qaysi qator organik birikmalari o'z tuzilishi va tarkibiga qarab sinflarga bo'linadilar. Alifatik va aromatik qator birikmalarining eng oddiy vakillari uglevodorodlar hisoblanadi. Uglevodorodlardagi vodorodlarni atomlar va atomlar guruhi (funktsional guruhtar) ga almashinishi natijasida shu qator birikmalarining ma'lum sinflari hosil bo'ladi.

Ma'lum bir o'rinbosarli yoki funksional guruh uglevodorodlar va ularning hosilalari gomologik qator hosil qiladi. Gomologik qator deb tuzilishi va xossalari o'xshash, keyingi hadi oldingi hadidan $-CH_2-$ guruhga farq qiladigan birikmalar qatoriga aytiladi.

uglerodi bilan bog'langanligini raqamlar bilan ko'rsatib yoziladi. Asosiy zanjir nomerlanishi katta funksional guruh yacin tomondan boshlanadi.

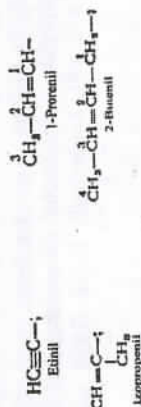
To'ymaganlik darajasi alkanlarda —an qo'shimchasini —en (alkanlarda) va —in (alkinlarda) qo'shimchalariga o'zgartirib ko'rsatiladi. Siklik sistemalarda avamir hollarda dieidro-, tetraedro-, kabi old qo'shimchalar ishlatiladi.

O'rinboslar nomenklaturasidan tashqari amalda ratsional nomenklatura davomi bo'lgan radikal-funksional nomenklaturadan ham foydalaniladi. Bir valentli radikallar nomi mos alkanlar nomidagi —an qo'shimchasini —il qo'shimchasiga o'zgartirib tuziladi:

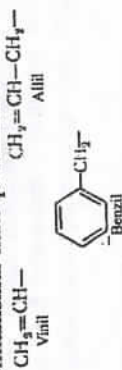


Bitta alkil radikali bilan bogʻlangan uglerod atomi birlamchi deyiladi. Ikkilamchi uglerod atomi ikki, uchlamchi — uch, toʻrtlamchi — toʻrt alkil radikallari bilan bogʻlangan boʻladi.

Agar radikal to'yinmagan uglevodorod hosilasi bo'lsa, uning nomiga -il qo'shimchasi qo'shiladi:



Avrim trivial nomlanishlar ham qo'llaniladi:



Organik birikmalardagi izomeriya va tautomeriya

Izomeriya hodisaning kimyogarlarga ma'lum bo'lganiga qariyb 300 yil bo'di. 1822 yil F.Volyer sian kislotasini kashf qildi va uning empirik formulasini (CHNO) adniqladi. 1823 yilga kelib yana bir kimyogar Yu.Libix qaldirqo kislotani sintez qildi va uning tarkibi F.Volyer topgan sian kislotasi bilan bir xil bo'lib chiqdi. Ushbu moddalarning tarkibi bir xil bo'lishiga qaramasdan xossalari bir-biridan keskin farq qilardi. O'sha davrning taniqli kimyogarlardan biri Y.Berselius bu faktga oldiniga ishonmadi, lekin ko'p o'tmay 1830 yilda uning o'zi bu hodisaga duch keldi. Uzun va vino kislotasi xossalari jihatidan farq qilsa ham, bir xil empirik formulaga ega ekanligini

qatnqladi. Y.Berselius bunday moddalarini izomerlar, bu hodisani esa -izomeriya deb atadi. "Izomeriya" yunoncha so'z bo'lib, "izos" - teng va "meros" - qism degan ma'noni anglatadi.

Bunday izomerlar soni yil-yildan tobora ortib bordi, lekin o'sha davrda mavjud nazariyalar izomeriya hodisasini ilmiy asosda tushuntirib beraolmadilar. Rus olimi A.M. Butlerov 1861 yilda "Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi" ni yaratdi. U o'z nazariyasida izomeriya hodisasini ilmiy asosda tushuntirib berdi.

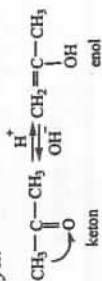
Tautomeriya. Biror atom yoki guruhning molekulaning bir qismandan ikkinchi qismiga siljiishi tufayli bir-biriga o'tib turuvchi izomerlarning hosil bo'lishi va unda elektronlarning qayta taqsimlanishiga tautomeriya deyiladi. Bunday izomerlar esa tautomerlar deb ataladi. Siljiuvchi atom vodorod bo'lsa, bu hodisani prototropiya deb atash qabul qilingan.

"izomeriya" va "tautomeriya" o'rtasiga keskin chegara qo'yib bo'lmaydi. Aslida "dinamik izomeriya" atamasi "tautomeriya" atamasiga nisbatan ushbu hodisaning mohiyatini to'g'riroq ifodalaydi. Lekin "tautomeriya" atamasi umumiy qabul qilingan.

"tautomeriya" va "konformatsiya" ning farqiga kelsak, konformerlar muvozanatdagi fazoviy izomerlar bo'lsa, tautomerlar muvozanat holatidagi struktur izomerlar hisoblanadi.

Automeriyaga quyidagilarni misol qilib keltirish mumkin:

1. Keto-yenol tautomeriya:



2. Laktam-laktim tautomeriya:

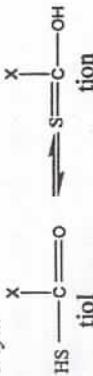


Laktam

3. Amin-imin tautomeriya:



4. Tion-tiol tautomeriya:



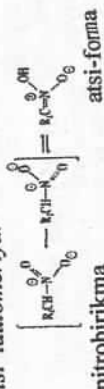
5. Nitrozobirikma- oksim tautomeriya:



nitrozobirikma

oksir

6. Nitrobirikma-atsi tautomeriya:



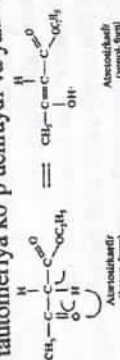
nitrobirikma

7. Imin-enamin tautomeriya.



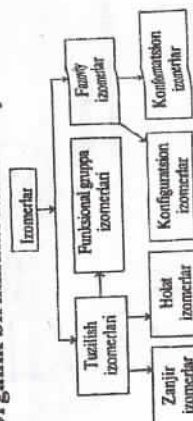
imin

Ulardan keto-yenol tautomeriya ko'p uchraydi va yaxshi o'rganilgan.



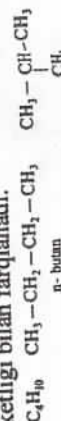
Atsetosirketol keton hamda yenol xossalriga ega. Tadqiqotlar u keton (92,5%) va yenol (7,5%) shakllardagi ikkita izomerlar aralashmasidan iborat ekanligini ko'rsatdi. Keto-yenol muvozanatining qaysi tomonga ko'proq siljishi temperatura hamda erituvchiga ham bog'liq. Keto-yenol tautomerlar juda past temperatura barqaror va amalda bir-biriga o'tmaydi. Oddidagi sharoitlarda esa tautomer o'tishlar juda oson amalga oshadi.

Organik birikmalarda izomeriya turlari.



1. Zanjir izomeriya (C skeletining izomeriyasi)

Ulardagi kimyoviy bog'ning tabiati bir xil, biroq atomlar bog'larning ketma-ketligi bilan farqlanadi.



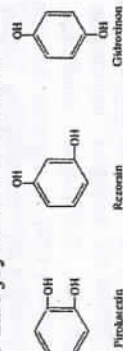
2. Holat izomeriyalar.

a) karrolli bog' (qo'sh bog' yoki uch bog') larning holatiga ko'ra
 $\text{C}_4\text{H}_8 \quad \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \text{1-buten} \quad \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \quad \text{2-buten}$

b) funksional gruppalarining holatiga ko'ra

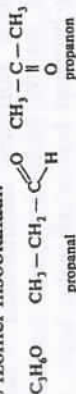


O'zaro holat izomeriyasi ham holat izomeriyaga o'xshash bo'lib, funksional guruhlarning o'zaro joylashishi turlichadir.



3. Funksional guruh izomeriyasi (sinflar o'rtasidagi izomeriya)

U izomeriya funksional guruhlarning xarakteri bilan farqlanadi. Aldegidlar bilan ketonlar o'zaro izomer hisoblanadi.

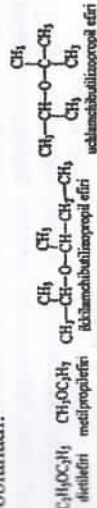


Spiritlar bilan oddiy efirlar ham o'zaro tuzilish izomerlardir. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$



4. Metameriya

Oddiy efirlarda uglevodorod radikal tuzilishiga bog'liq bo'lgan odatdagi izomeriya (ikkilamchi butyl izopropil efiri va uchlamchi-butyl izopropil efiri) va tuzilish izomeriyasining boshqa shakli - metameriya (ajratilgan C atomlarining izomeriyasi) kuzatiladi. Masalan, dietil efiri va metilpropil efirlar o'zaro metamerlar hisoblanadi.



Fazoviy izomeriya. Konformatsion izomeriya

Kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan molekular bir-biridan atomlarining fazoda joylashishi bilan o'zaro farq qiladigan birikmalar fazoviy izomerlar (stereoisomerlar) deyiladi. Fazoviy izomeriyaga konformatsion va konfiguratsion izomerlar misol boladi.

Konformatsion izomerlar

Molekula butunligiga putur yetmagan holda uning tarkibidagi atomlarning fazodagi nisbiy joylashuvi molekula konformatsiyasi deyiladi. Molekula konformatsiyalari atom yoki atomlar guruhining oddiy o'g' atrofida erkin aylantilishi yoki halqasimon birikmalardagi barcha atomlarning bitta tekislikda

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI

OLYI VA O'RTA MAXSUS TAILIM VAZIRLIGI

TOSHKENT VILOYATI CHIRCHIQ

DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI

AXBOROT RESURS MARKAZI

joylasha olmasligi natijasida hosil bo'ladi va ular bir-biriga oson o'tib turadi. Konformatsion o'tishlar molekulaning stereokimyoviy barqaror emasligidan kelib chiqadi, bunda oddiy bog'lar atrofida aylanish yoki valent burchaklarining deformatsion tebranishi kuzatiladi. Biroq konformatsiyaning boshqasiga o'tishda molekuladagi valent bog'lar uzilmaydi. Konformatsiyalarning energiyalari turlicha bo'lsa bir-biridan katta farq qilmaydi. Odatda oddiy bog' atrofida erkin aylanish natijasida energiya to'liqinson o'zgaradi: maksimumlar minimumlar bilan ketma-ket keladi. Energiya egri chizig'ida idagi minimumlar konformerlarga mos keladi. Konformatsiyalar aylanish (burilish) izomerlari deb ham ataladi. Birikmalarining mumkin bo'lgan konformer shakllarini o'rganish, ularning qaysilari energetik qulayligini aniqlash, o'tish holatlarining konformatsiyalarini solishtirish, reaksiya yo'nalishini konformatsiya nuqtai nazaridan tushuntirish, konformerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalarni o'rganish konformatsion analiz deb ataladi.

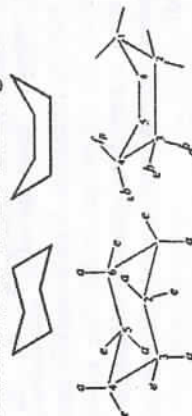
Alitsiklik birikmalar konformatsiyasi

Halqali birikmalar tuzilishini tushintiruvchi A.Bayerning kuchlanish nazariyasi (1886-yil) bu tip birikmalar yassi tuzilishli deb qaragan. Bu nazariyaga ko'ra eng barqarori besh a'zoli halqa bolib, undan kichiklari va kattalarida Bayer kuchlanishi yuqori bo'ladi.

Siklopropan	+24°44'	Siklogeksan	-5°16'
Siklobutan	+9°44'	Sikloheptan	-9°33'
Siklopentan	+0°44'	Siklooktan	-12°51'

Siklopropan va siklobutanning yuqori kimyoviy faolligi-halqa uzilib biriktirib olish reaksiyalariga kirishishi ham halqa kuchlanishi bilan tushuntirildi. U holda siklogeksan, ayniqsa sikloheptan siklobutan kabi yuqori kimyoviy faollikka ega bolishi kerak edi. Amalda esa bunday emas.

Bu qarama-qarshilikni X.Zaks (1890 yil) hal qilishga muvaffaq bo'ldi. U olti a'zoli halqalar yassi bo'lmagan ikki xil ko'rinishda bo'la olishi mumkin degan fikrni bildirdi. Ulardagi barcha valent burchaklar tetraedrik va shu bois egilish tufayli yuzaga keladigan burchak kuchlanishi mavjud emas. Ulardan birinchisi "kreslo" ikkinchisini esa "vanna" shakldagi konformatsiya deyildi.

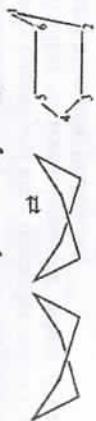


Kreslo- konformatsiya

vanna- konformatsiya

1918 yilda Ye.Mor ikkita konformatsiyaning bir-biriga o'tishi uglerod-uglerod oddiy bog'lar atrofida aylanish tufayli sodir bo'ladi, bunda uncha katta energiya sarflanmaydi va shu sababli siklogeksanning konformatsion izomerlarini ajratib olib bo'lmaydi degan xulosaga keldi.

Keyinchalik siklogeksan "buralgan vanna" (A), "konvert" (B) konformatsiyalarda bo'lishi ham mumkinligi aniqlandi. Buralgan konformatsiyaning "twist" konformatsiya ham deyiladi.



Siklogeksanning barcha konformatsiyalarining energiyasi bo'yicha joylashuviga qurab, siklogeksan asosan "kreslo" shaklda bo'ladi deb aytilish mumkin.



Siklogeksan konformerlarining energiyasi bo'yicha joylashishi: 1-"kreslo"; 3,5-"twist"-konformatsiya; 4-"vanna"; 2-"yarim-kreslo" yoki "konvert"

Konfiguratsion izomerlar. Geometrik va optik

Konfiguratsiya - bu berilgan molekula atomlarining fazoda ma'lum holatda joylashishidan hosil bo'ladigan fazoviy izomerlardir. Konfiguratsion izomerlarga geometrik va optik izomerlar misol bo'la oladi.

Geometrik izomeriya

Ma'lumki, geometrik izomeriya qo'shbog' tutuvchi atomlar - C=C, C=N, N=N o'rtasida odatdagi sharoitda erkin aylanishning bo'lmavligi tufayli kelib chiqadi.

Geometrik izomeriya qo'shbog' uglerodlari bilan bog'langan o'rinbosarlarning fazoda turlicha joylashishi tufayli vujudga keladi. O'xshash o'rinbosarlar qo'shbog' tekisligining bir tomonida joylashganda sis-, qarama-qarshi taraflarida bo'lsa, trans- izomer hosil bo'ladi. Masalan:



Agar alkenning C=C bog'idagi 1 ta uglerod atomida ikkita bir xil o'rinbosar mavjud bo'lsa, geometrik izomeriya kuzatilmaydi. Etilendagi uglerod atomlari 4 xil guruh tugan bo'lsa, ularni Z, E-izomerlar deyiladi. Masalan:

Elektron va atom tabiatiga oid kvantmexanik tasavvurlar rivojlangach kimyoviy bog'lar nazariyasida ikkita metod: valent bog'lar va molekulyar orbitalar metodi shakllandi.

Ma'lumki elektron bir vaqtda ham to'liq, ham zarracha xossalariga ega. V. Geyzenbergning mavhumlik printsiptiga asosan elektronni ayni vaqtdagi o'rinni aniqlab bo'lmaydi. Faqat atomni ma'lum hajmda bo'lish ehtimolligi haqida fikr yuritish mumkin. Bu hajm elektron bulut yoki atom orbital (AO) deb nomlanadi. Agar elektronni to'liq funktsiya ψ bilan belgilasak, elektronni ma'lum hajm $d\tau$ da bo'lish ehtimolligi $\psi^2 d\tau$ ga teng bo'ladi.

AO konfiguratsiyasi uning tipi bilan aniqlanadi: s, p, d va h.k. (1-rasm).

Valent bog'lar metodi Lyuisning lokallashtirilgan kimyoviy bog' nazariyasining ayrim xossalarini o'zida saqlab qolgan. Bu metodga asosan, molekulaning tashkil qiluvchi atomlar o'z individualligini saqlab qoladi, bog'lar esa ularning valent elektronlari, ya'ni atom orbitalari ta'siridan hosil bo'ladi. Bu ta'sir elektronlarni juftlashish sxemasi bilan ifodalanadi. Masalan, A va V atomlari A-V kovalent struktura va A⁺V⁻ hamda A⁺V⁺ ion strukturalar hosil qiladi. AV molekulaning to'liq to'liq holatini ifodalovchi funktsiya har bir strukturalar to'liq funktsiyalarini yig'indisiga teng bo'ladi. Valent bog'lar metodi chegarasida rivojlangan rezonans nazariyasiga muvofiq, AV molekulaning real elektron holati A-V, A⁺V⁻ hamda A⁺V⁺ strukturalarning qoplanishi natijasi bo'ladi. Valent bog'lar metodining soddalashtirilgan shaklida molekulaning elektron tuzilishi idealga yaqin bitta struktura bilan ifodalanadi. Bu masalani atom orbitalarni gibridlanishi kontseptsiyasi yengillashirdi.

Benzol molekulasini Kekulening ikkita rezonans strukturalari bilan ifodalash mumkin. Kimyoviy bog' uch va undan ortiq atomlar orasida delokallashtirilgan bo'lsa, bir nechta rezonans strukturalarni inobatga olishga to'g'ri keladi.

Molekulyar orbitalar metodiga asosan, molekula individual atomlar yig'indisi bo'lmagan, bir butunni tashkil qiladi va har bir elektron molekulaga taalluqli bo'ladi va uning barcha yadro va elektronlari maydonida harakatlanadi. Molekulani MO usulida ta'riflash - bu barcha elektronlarni molekulyar orbitalar (MO) bo'yicha taqsimlashdir. MO AO kabi taxminiy matematik tavsifga ega bo'ladi va qator kvant sonlar to'plami va ma'lum energiya bilan ifodalanadi.

Molekulani elektron konfiguratsiyasini tuzishni asosiy printsiplari: 1) elektron eng kichik energiyali bo'sh orbitalni egallaydi; 2) bitta MO da ikkidan ortiq elektron bo'la olmaydi; 3) hatto bitta elektron o'z o'rnidan yuqoriroq energiyali molekulyar orbitalga o'tganda molekula tinch holatdan hayajonlangan holatga o'tadi.

VB va MO usullari molekulaning tavsiflashda farq qilsalarda, bir-birini yaxshi to'ldiradilar. Ko'p hollarda ular bir xil natijaga olib keladilar.

MO usuli ko'proq molekulaning spektral xossalarini va fotokimyoviy jarayonlarni, tutash va aromatik birikmalarning tuzilishi va xossalarini

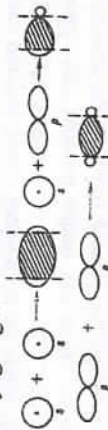
aniqlashda qo'llaniladi. MO usuli yordamida kislorodni paramagnit xossalarini, uch markazli orbitalarni, metallarni turli ligandlar bilan komplekslarini oson tushuntirish mumkin.

Shu bilan birga VB usuli ham o'z ahamiyatini yo'qotgani yo'q, chunki unda molekulaning fizik modeli yaqqolroq namoyon bo'ladi. Hisoblash texnikasi rivojlanishi bilan VB ko'p atomli molekulaning miqdoriy hisoblash, kimyoviy jarayonlarni energetikasi va mexanizmlarini tasvirlashga imkon yaratadi.

Kimyoviy bog'lar turlari

Organik birikmalar uchun qutbsiz yoki kam qutbli kovalent bog'lanish xarakterli bo'ladi. U ikkita AO ni qoplanishi va umumlashgan ikkielektronli bulutni ikkita atom yadrolari bilan ta'sirlashuvi natijasi bo'ladi (2-rasm). Buning natijasida sistemaning ichki energiyasi taxminan 250-400 kJ/mol ga kamayadi.

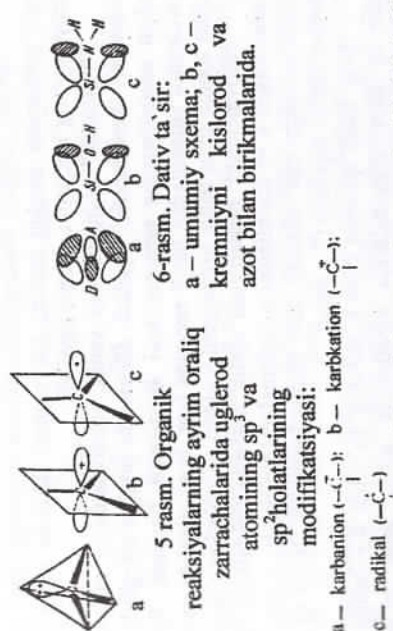
Organik moddalarda uglerod atomi $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$ holatda bo'ladi va bir nechta valent holatlarda bo'lishi mumkin. To'yingan uglevodorodlarda u turli shakl va energiyali AO (bir s va 3 ta p-orbitalar) dan iborat bo'lsada, to'g'ri tetraedr uchlariga yo'nalgan to'rtta ekvivalent yoki unga parametrlari bo'yicha yaqin bog'lar hosil qiladi. Bu fakt uglerod atomini valent AO larni aralashishi va boshqa atomlar AO larni bilan eng effektiv qoplanish hosil qilishga qodir to'rtta ekvivalent gibrid orbitalar hosil qiladi, degan g'oya asosida tushuntiriladi. Shunday qilib, alkanlarda uglerod atomi sp^3 -gibridlanish holatida bo'ladi va tetraedrik konfiguratsiyaga ega.



2-rasm. Atom orbitalar qoplanishi natijasida molekulyar orbitalar hosil bo'lishi

Alkenlar yoki karbonil guruhdagi qo'sh bog' bilan bog'langan uglerod atomi sp^2 -gibridlanish holatida trigonal konfiguratsiyaga ega bo'ladi. Bu holatda gibrid orbitalar va keyinchalik σ -bog' hosil bo'lishida bitta s va ikkita p-elektronlar qatnashadi. Bu bog'lar tekislikda 120° burchak ostida joylashgan (3-rasm). Gibridlanmagan p-elektron qo'shni atomni p-elektron bilan yon (lateral) qoplanish natijasida π -bog' hosil qiladi.

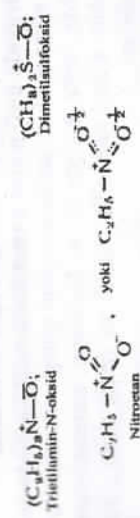
Atsetilen va boshqa birikmalardagi uch bog'li uglerod atomiga sp -gibridlanish xos bo'ladi: σ -bog' s- va p-orbitalar gibridlanishi natijasida hosil bo'ladi va bir chiziqda yotadi, bu molekulaning chiziqli tuzilishini ta'minlaydi. Qolgan ikkita p-elektron perpendikulyar tekisliklarda yotuvchi π -bog'lar hosil qiladi. Uglerod birikmalarining tuzilishi 4-rasmida keltirilgan.



Kovalent bog'lanishni yana bir turi donor — akseptor bog'lanish bo'lib, uning hosil bo'lishida bir atom ikkinchi atomni vakant orbitaliga elektron juftini beradi (elektron juftini siljishini ko'rsatuvchi strekka bilan ifodalanadi):



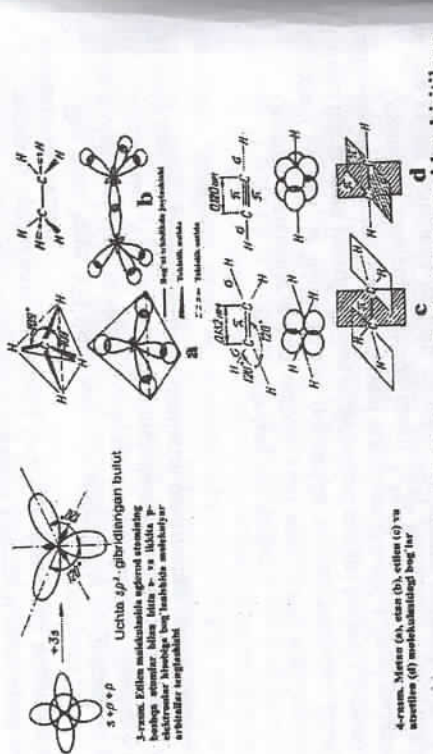
Ayrim hollarda alohida atomning valent orbitali ishtirokida donor — akseptor ta'sir mexanizmi bo'yicha hosil bo'ladigan semipolyar bog' hosil bo'ladi



Qutblanish darajasi yuqori bo'lishiga qaramasdan semipolyar bog'lar faollardan farqli holda dissotsiatsiyaga uchramaydi, ular ion bog'lanish bilan kovalent bog'lanish orasidagi oraliq holatni egallaydilar.

Donor — akseptor ta'sir mexanizmi bo'yicha dativ bog' hosil bo'ladi (6-rasm). Bu bog'ni mohiyati shundan iboratki, A atom vakant orbitaliga D atomni juft elektronlarini olishi bilan birga o'zining juft elektronlarini D atomning vakant orbitaliga yuboradi.

Ko'rinib turibdiki, dativ bog' donor — akseptor bilan tutash bo'ladi, umumiy holda — kovalent bog' hosil qilishi bilan. Ularni asosiy farqi, dativ bog' ba'zida π — bog', jonor — akseptorda esa σ — bog' hosil bo'ladi. Masalan, atrof molekulada bitta xlor atomi o'zining bir juft elektronini ikkinchi atomning vakant 3d — orbitaliga joylaydi, natijada Cl — Cl bog'ni karraligi 1,2 gacha oshadi. Azot va kislorodni taqsimlanmagan juft elektronlari kremniy vakant 3d orbitalari bilan qoplanishi mumkin, natijada OH va NH_2 guruhlar asosliqligi pasayadi, protonlar harakatchanligi oshadi.



AO gibridlaniishi tushunchasi L. Poling va J. Sleyter tomonidan kiritilgan. U VB yordamida bog'larni lokallashtirish xarakteri va fazoda yo'naluvchanligi, C-H bog'ni ekvivalentligi va metan molekulasi tetraedrik geometriyasi kabi hodisalarni tushuntirish uchun zarur edi. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra metan molekulasi tetraedrik bo'lishi AO ga emas, balki vodorod atomlarining itarilishiga bog'liq bo'lsada, yadrolar joylashishi bilan elektron zichlikni taqsimlanishi orasidagi bog'liqlik haqida fikr yuritish mumkin.

sp^2 gibridlangan uglerod atomi karbkation va radikalarda uchrasa, sp^3 holat karbanionlarda bo'ladi (5-rasm).

AO gibridlaniishi faqat uglerod uchun xos emas. sp^3 gibridlaniish NH_4^+ , BH_4^- , shuningdek molekulaning markaziy atomi hosil qilgan bog'lar soni to'rtidan kam bo'lgan qator holatlarda ham uchraydi (NH_3 , PH_3 , H_2O ; va b.). "Kovalentlik" tushunchasi bog'ni ikki elektronli xarakterini aks etadi. Ko'pincha bog'lanuvchi juftlik ikkita atom elektronlari hisobiga hosil bo'ladi. Agar bir xil atomlar bog'lansa, bog' qutbsiz (MO — simmetrik) bo'ladi, masalan uglevodorodlarda C — C bog'. Turli elektrmanfiylikli atomlar orasidagi bog' qisman qutbli bo'ladi, chunki elektron butul elektrmanfiylikli katta atom tomon siqilydi (MO — nosimmetrik). Qutbli bog'li birikmalarga misol sifatida uglerod atomini D. I. Mendeleev davriy jadvalida undan o'ngda joylashgan elementlar (kislorod, azot, galogenlar va b.) bilan birikmalari misol bo'lishi mumkin.

Faqat yuqori bo'lgan holatlarda elektron butul elektrmanfiylik element tomon to'la siqilydi va ion bog'lanish hosil qiladi (Na^+Br^- , NH_4^+Cl^-). Bunda atomlar o'zaro elektrostatik ta'sir yordamida bog'lanadi.

Kimyoviy adabiyotlarda "kovalent bog'lanish" deganda asosan qutbsiz va kam qutbli bog'lanishlar tushuniladi (C — H, C — C, C — O, C — N).

Demak, organik birikmalarda atomlar orasidagi bog' odatda elektronlar jufti yordamida amalga oshadi. Bir atomni ikkinchi atom bilan bog'langan kimyoviy bog'lari soni *valentlik* deyiladi.

"Valentlik" tushunchasiga yaqin, ammo umumiy ma'noga ega yana bir tushuncha "kovalentlik" deyiladi. Elementni bog' hosil qilishda qatnashuvchi valent orbitalarining umumiy soni *kovalentlik* deyiladi. Ko'rinish turibdiki, kovalentlik valentlikdan farqli ravishda bog' hosil qilishda qatnashgan elektron juftlari soniga emas balki, orbitalarni miqdori va tabiatiga e'tibor beradi.

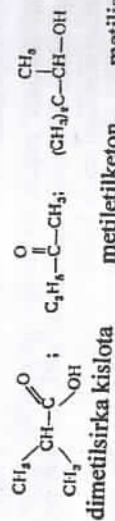
"Kovalentlik" tushunchasi ayrim hollarda foydalibroq bo'ladi, masalan, elementorganik va koordinatsion birikmalarni ko'rishda. Tashqi valent qavatida to'rtta orbitalga ega ikkinchi davr elementlarini (S, N, O ni ham) maksimal kovalentligi to'rtga teng (7 - rasm).

Bog' hosil qilishda bitta s, uchta p va oltita d - orbitalni ishlatadigan uchunchi davr elementlarida kovalentlik oltiga teng bo'ladi. Fosfor va oltingugurtni elektron tuzilishini o'ziga xosligi shundaki, ularda valent orbitalar ularni yaqin analoglari azot va kisloroddagi kabi ikkinchi (L) qavatda emas, balki uchunchi (M) qavatda joylashadi (8 - rasm). 3p - va 3d - orbitalar energiyalari deyarli teng, shuning uchun 3p - elektronlar vakant d - orbitalarga o'tishi mumkin. Fosfor atomida bitta elektronni 3d - orbitalga o'tishi natijasida fosfor beshkovalent bo'ladi (PCl₅, P(C₂H₅)₅), agar ikkinchi d - orbitalni tashqaridan to'ldirsa oltikovalent bo'lishi mumkin (PF₆).

3-mavzu. To'yingan uglevodorodlar

Organik birikmalar nomenklaturasining qisqacha sharhi.

Trivial nomenklatura qadimdan qabul qilingan nomlarni o'z ichiga oladi, masalan: atseton, sirka kislotasi va b. Ratsional nomenklaturada gomologik qatorni eng oddiy a'zosi asos qilib olinadi va uning nomi o'rinsoslar bilan to'ldiriladi. Masalan:



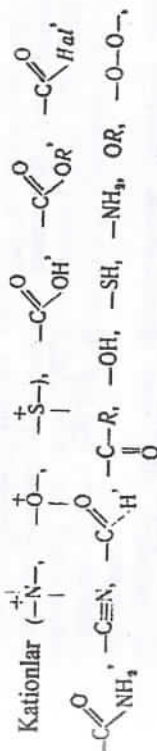
karbinol

metilizopropil

XIX asr oxirlarida o'rinsoslar nomenklaturasi tuzilib, uning asoslari dastlab Jeneva (1892 yil), keyinchalik Lejsk (1930 yil) nomenklaturalarida yaratildi.

Hozirgi kunda IYUPAK (IUPAC - inglizcha Xalqaro sof va amaliy kimyo nomini qisqartirgan) nomenklaturasidan foydalaniladi, u o'zida trivial, sistematik (o'rinsos), radikal-funksional, birlitiruvchi va b. larni umumlashtirdi.

Uglevodorodlar hosilalari nomenklaturasida xarakteristik (funksional) guruhlar uglerod atomi tutmagan o'rinsoslar kabi qabul qilindi. Kattaligi kumayishi tartibida ularni quyidagi qator shaklida ifodalash mumkin:



Har bir funksional guruh nomlanishda old yoki orqa qo'shimchalari bilan belgilanadi.

IYUPAK nomenklaturasiga ko'ra birikma nomini asosiy asosiy uglerod zanjiri (eng uzun bo'lishi shart emas) yoki sikl va orqa qo'shimcha bilan belgilanadigan katta xarakteristik guruh tashkil qiladi. Boshqa guruhlar va yon alkil zanjirlari old qo'shimchalar sifatida alfavit tartibida asosiy zanjirni qaysi uglerodi bilan bog'langanligini raqamlar bilan ko'rsatib yoziladi. Asosiy zanjir nomerlanishi katta funksional guruh yaqin tomondan boshlanadi.

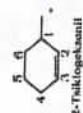
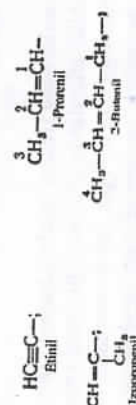
To'yinganlik darajasi alkanlarda -an qo'shimchasini -en (alkanlarda) va -in (alkinlarda) qo'shimchalariga o'zgartirib ko'rsatiladi. Siklik sistemalarda ayrim hollarda digidro-, tetragidro- kabi old qo'shimchalar ishlatiladi. O'rinsoslar nomenklaturasidan tashqari amalda ratsional nomenklatura davomi bo'lgan radikal-funksional nomenklaturadan ham foydalaniladi. Bir valentli radikalni nomi mos alkanlar nomidagi -an qo'shimchasini -il qo'shimchasiga o'zgartirib tuziladi:

Normal propil (n-propil) Isopropil

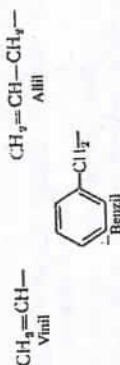


Bitta alkil radikal bilan bog'langan uglerod atomi birlamchi deyiladi. Ikkilamchi uglerod atomi ikki, uchlamchi - uch, to'rtlamchi - to'rt alkil radikal bilan bog'langan bo'ladi.

Agar radikal to'yingan uglevodorod hosilasi bo'lsa, uning nomiga -il qo'shimchasi qo'shiladi:



Ayrim trivial nomlanishlar ham qo'llaniladi:



Alkanlarning gomologik qatori.

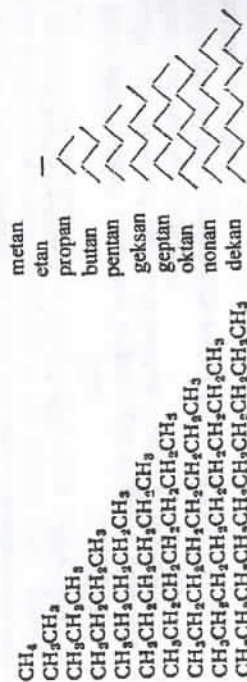
Uglevodorodlar eng oddiy organik birikmalar hisoblanadi, chunki ularning molekulasida faqat uglerod va vodoroddan iborat bo'ladi. Uglevodorodlar molekulasidagi uglerod atomlari soni, oddiy, qo'sh va uch bog'ni bo'lishi va uglerod atomlarini birikish ketma-ketligi (zanjir yoki sikl) bilan bir-biridan farq qiladi.

Faqat oddiy bog' tutgan, ochiq zanjirli uglevodorodlar to'yingan uglevodorodlar yoki parafinlar, IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha - alkanlar deyiladi.

Eng oddiy alkan CH_4 metan hisoblanadi. Boshqa alkanlarni metandagi uglerod va vodorod atomlari orasiga CH_2 - guruhlar kiritish natijasida olingan hosilalar deb qarash mumkin. Alkanlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Alkanlar tarmoqlanmagan (normal alkanlar, n-alkanlar) va tarmoqlangan (izoalkanlar, tarmoqlangan alkanlar) uglerod zanjiriga ega bo'lishi mumkin.

Agar n-alkanlarni bir-biridan $-\text{CH}_2$ guruhga farq qiluvchi qator shaklida joylasak, gomologik qator hosil bo'ladi: qatorni birinchi a'zolari (C_1 - C_4) trivial nomlanishga ega. Qolganlari grekcha sonlardan kelib chiqib nomlanganlar. Quyidagi ularning nomlari va formulalari keltirilgan:



Alkanlarning izomeriyasi va nomenklaturasi.

Butandan boshlab alkanlarda izomeriya hodisasi kuzatiladi. Izomerlar deb bir xil molekulyar massaga ega bo'lgan, lekin atomlarni bog'lanish tartibi yoki atomlarni fazoda joylashishi bilan farq qiluvchi moddalarga aytiladi. Masalan:

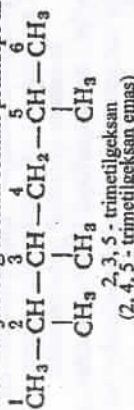


Alkanlarning struktura izomerlari soni ular molekulasidagi uglerod atomlari soni oshishi bilan tez oshadi. Masalan, pentan C_5H_{12} uchta izomerga ega bo'lsa, geptan C_7H_{16} - 9, oktan C_8H_{18} - 18, dekan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ - 75, dodekan $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ - 355, eykozan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ - 366 319, gektan $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ - taxminan $5,921 \cdot 10^{40}$ ta izomerga ega bo'ladi.

Alkanlar izomerlari soni yana stereoisomerlar (atomlarni fazoda joylashishi bilan farqlanadigan izomerlar) hisobiga ham oshadi. C_7H_{16} dan boshlab, ikkita enantiomer hosil qiluvchi xiral molekular mavjud bo'lishi ehtimoli bor. Masalan, 9 ta geptandan ikkita xiral hisoblanadi.

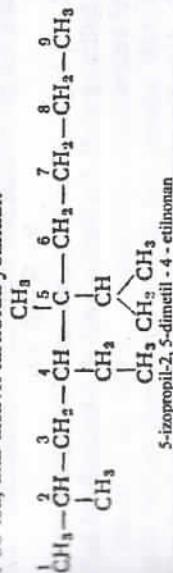
Tarmoqlangan alkanlar nomenklaturasi (IYUPAK) quyidagi qoidalarga asoslanadi:

- eng uzun tarmoqlanmagan zanjir tanlanadi va u asosiy deb qabul qilinadi;
- tarmoqlar o'rinbosarlar (guruhlar, radikallar) sifatida nomlanadi, bunda tarmoqlanmagan uglerod zanjiri eng kichik lokant printsipli asosida nomlanadi:

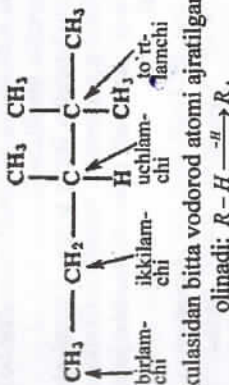


Bir nechta bir xil o'rinbosarlar bo'lishi grekcha sonlar: di-, tri-, tetra-, penta- va h.k. bilan nomlanadi.

Agar alkan molekulasining tarmoqlarida turli uglerod atomlari tutgan o'rinbosarlar bo'lsa, ular alfavit tartibida yoziladi:



Ko'rilayotgan uglerod atomi nechta uglerod atomi bilan bog'lanishiga ko'ra birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlariga bo'linadi.

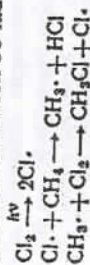


Alkan molekulasidan bitta vodorod atomi ajratilganda alkan qoldig'i olinadi: $\text{R}-\text{H} \xrightarrow{-\text{H}} \text{R}.$

shiddatli reaksiya ketib, portlash bilan tugashi mumkin. Bu reaksiyada metandan turli sondagi xlor atomlari tugan xlorlangan metanlar hosil bo'ladi:

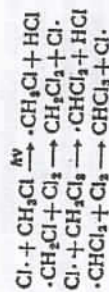


Yorug'lik ta'sirida xlor atomlari aktivlanadi va erkin radikalargacha Cl parchalanadi. Xlor atomlarini elektronga moyilligi yuqori bo'lganligi sababli metandagi vodorod atomlarini uzib olib, erkin alkil radikali hosil qiladilar. Alkil radikali o'z navbatida xlor molekulasidan xlor atomini uzib xloralkan hosil qiladi. Reaktsion muhitda yana xlor atomi hosil bo'ladi:



Reaksiyani har bir bosqichida radikal hosil bo'lib, u reaksiyani davomchisi vazifasini bajaradi. Bunday reaksiyalar *zanjir reaksiyalar* deyiladi. Reaksiya initsirlangach zanjir jarayoni paydo bo'lib, u barcha aktiv radikallar tugagachgina to'xtaydi. Zanjir erkin radikallar rekombinatsiya (dimerlanishi) ($\text{R}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{R}-\text{Cl}$, $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R}-\text{R}$) natijasida «uziladi».

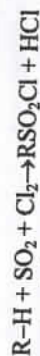
Metanni xlor bilan reaksiyasida di-, tri- va tetraxlorometanlar hosil bo'lishi mumkin:



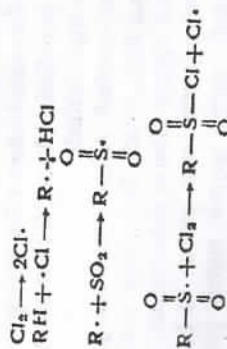
Shunga o'xshash xlorlanish reaksiyalari etan, propan, butan va boshqa alkanlarda ham sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalarda odatda izomer xloralkanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Shuni ham aytish kerakki, galogenlash reaksiyalarida alkanlar aktivligi n-alkanlar zanjirida uglerod soni ortishi bilan ortib boradi. Buni alkanlarni elektronodonor xossalari ortishi (IE pasayishi) bilan tushuntirish mumkin.

b) *Alkanlarni sulfoxlorlash*. Alkanlar RH UB-nurlar ta'sirida SO_2 va Cl_2 bilan ta'sirlashadilar, bunda alkansulfon kislotalarni xlorangidridlari RSO_2Cl hosil bo'ladi.

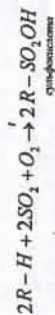


UB-nurlar ta'sirida xlor atomlari va erkin alkil radikallar hosil bo'ladi. Ular SO_2 bilan ta'sirlashadi:

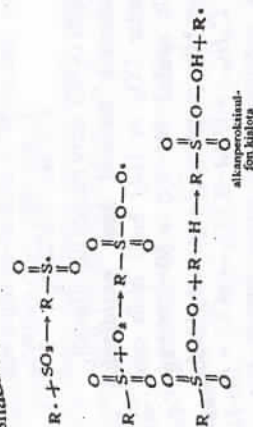


Alkansulfonkislotalarni xlorangidridlari yuvish vositalari ishlab chiqarishda ko'p qo'llaniladi.

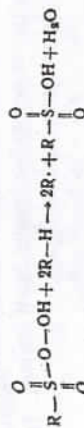
c) *Alkanlarni sulfoxkislidlash*. Alkanlar RH UB-nurlar ta'sirida SO_2 bilan O_2 ishtirokida ta'sirlashadilar, bunda alkansulfon kislotalar ya'ni sulfokislotalar RSO_3H hosil bo'ladi.



Reaksiyani amalga oshirish uchun uzluksiz yorug'lik zarur, chunki shundagina alkanlardan erkin alkil radikallar hosil bo'ladi. Keyin erkin alkil radikallar SO_2 va O_2 bilan ta'sirlashadilar:



Alkanperoksisulfon kislota yangi erkin radikallar hosil qilib oson parchalanadi:

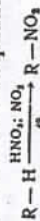


Sulfoxkislidlanish reaksiyasining oxirgi mahsuloti alkansulfon kislota bo'ladi.

d) *Alkanlarni nitrolash*. Alkanlarni suyultirilgan nitrat kislota yoki azot oksidlari bilan qizdirib ta'sirlashganda vodorod atomlari o'zini nitroguruh oladi va nitroalkanlar hosil bo'ladi (Konovlov usuli).

Konovlov usulida nitrolashda suyultirilgan nitrat kislota (140°C) da ishtirok etadi. Jarayon yuqori tanlovchanlikka ega. Eng oson uchlamchi ugleroddagi vodorod atomi, eng qiyin birlamchi ugleroddagi vodorod atomi almashinadi. Reaksiya mexanizmi radikal.

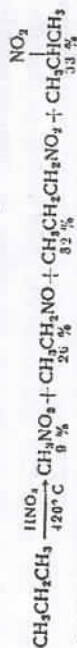
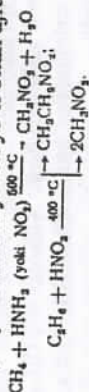
Suyuq fazada alkanlarni nitrolashni birinchi bo'lib M. I. Konovlov amalga oshirgan, buning uchun alkanlar 10-25% li nitrat kislota bilan ampulalarga kavsharlangan va $140-150^\circ\text{C}$ da qizdirilgan:



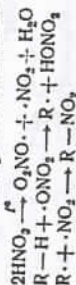
Yonaki mahsulotlar sifatida ketonlar, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Gaz fazada nitrolashni X. Gess (1930) ishlab chiqdi. Alkan va nitrat kislota bug'lari maxsus reaktorlarda qisqa vaqt (0,2-2 s) $420-480^\circ\text{C}$ gacha qizdiriladi va keyin sovutiladi. Metandan nitrometan hosil bo'ladi. Etan, propan

va butanlarni nitrolashda C - C bog'lar uzilishi sodir bo'ladi va nitroalkanlar aralashmasi hosil bo'lib, keyinchalik haydash yo'li bilan ajratiladi:



To'g'ri nitrolash reaksiyasi erkin radikal mexanizmi bo'yicha boradi. Erkin radikal nitrat kislota termik parchalanishida hosil bo'ladi:

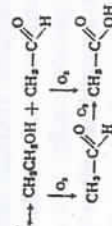
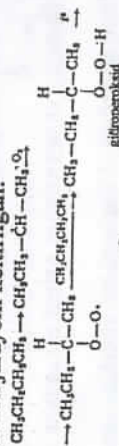


Bu jarayonda $\text{O}_2\text{NO} \cdot$ aktiv radikal hisoblanadi.

e) **Alkanlarning kislorod bilan oksidlanish reaksiyalari.** Kislorod ishtirokida alkanlar CO_2 va H_2O hosil qilib oson yonadilar, bunda katta miqdorda issiqlik ajraladi (46 000 - 50 000 kJ/kg). Gazsimon alkanlarning kislorod yoki xavo bilan aralashmasi portlovchi hisoblanadi.



Alkanlarni gazsimon yoki suyuq fazada kislorod yoki havo bilan katalizator ishtirokida oksidlab, qisman oksidlanish mahsulotlari asosan karbon kislotalar olinadi. Alkanlarni oksidlanish reaksiyalarida oraliq mahsulot sifatida erkin alkil radikal va peroksidbirikmalar hosil bo'ladi. Tubanda butanni sirka kislotalagacha oksidlanish jarayoni keltirilgan:



Oraliq mahsulot sifatida aldegid va spirtlar hosil bo'ladi.

Boshqa alkanlarni ($\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$) ko'p sonli uglerod atomlari tutgan spirt va karbon kislotalar (yuqori spirtlar va yuqori kislotalar) olish mumkin. Bu reaksiya sanoatda ishlatiladi.

Alkanlarning olinish usullari.

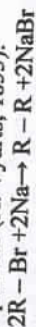
Laboratoriyada olinishi.

1. **Metallorganik birikmlarning suv bilan reaksiyasi.** Metall - uglerod bog' tutgan birikmlar odatda suv bilan oson ta'sirlashib, uglevodorodlar hosil qiladi. Oddiy misollardan biri karbidlarni suv bilan reaksiyasini ko'ramiz:

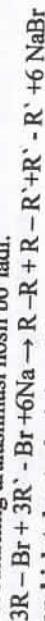


C_nH_n , SrC_2 va BaC_2 suv bilan reaksiyalarida atsetilen hosil qiladi. Fe_3C va Ni_3C kislotalar bilan reaksiyalarida uglevodorodlar aralashmasini hosil qiladi.

2. **Galogenalkanlarning natriy metall bilan reaksiyasi.** Galogenalkanlar natriy bilan oson reaksiya kirishib (kaliy bilan undan ham osonroq) natriy xlorid va uglevodorod hosil qiladilar (A. Vyurts, 1855):

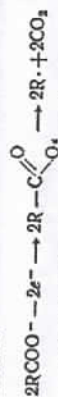


Agar reaksiya uchun har xil tuzilishga ega bo'lgan galoid alkillar olinsa, uch xil uglevodorodlarning aralashmasi hosil bo'ladi.



3. **Karbon kislotalar tuzlarining elektrolizi:** Karbon kislotalar tuzlarini suvli eritmalarini elektroliz qilganda anodda CO_2 ajraladi va alkanlar hosil bo'ladi. Reaksiyani A. Kolbe 1849 yilda kashf qilgan.

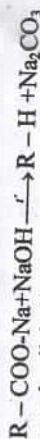
Bu reaksiyada (Kolbe elektrosintezi) karbon kislota anioni erkin radikal hosil qilib, anodda elektronini beradi (oksidlanadi), u esa CO_2 va erkin alkil radikaligacha parchalanadi:



Alkil radikal anod sirtiga bog'langan bo'lib, shu yerda dimerlanadilar:



4. **Karbon kislotalarni dekarboksillash.** Karbon kislotalar tuzlarini labqorlar ishtirokida $250-300^\circ\text{C}$ gacha qizdirganda ular parchalanadi va alkanlar hosil bo'ladi: (Dyuma usuli)



Bu reaksiyada CO_2 ham hosil bo'ladi, ammo uni ishqor ushlab qoladi. Molekuladan CO_2 ni ajralishi dekarboksillash deyiladi. Reaksiya asosan past alkanlar - metan, etan olish uchun ishlatiladi.

5. **Gidrogenlash va organik birikmalarni qaytarish reaksiyalari.** Alkanlar alken va alkinlarni katalitik gidrogenlashda olinadi, masalan:



Galogenuglevodorodlar, aldegid va ketonlarni qaytarishda ham alkanlar olinadi.

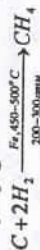
Sanoatda olinishi.

1. **Neft va tabiiy gaz.** Neft va qo'shimcha sifatida etan, propan, butan tutgan metandan iborat tabiiy gaz alkanlarning asosiy manbai hisoblanadi. Neftni qayta ishlash mahsulotlaridan alkanlarni turli aralashmalari olinadi. Neftni benzin fraksiyasini fraksion haydash orqali alkanlar olish mumkin. Neft mahsulotlarini krekinglash natijasida ham to'yingan uglevodorodlar olinadi.

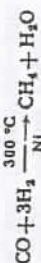
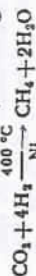


2. **Ko'mirni gidrogenlash.** Tosh yoki qo'ng'ir ko'mirni gidrogenlash vodorod ta'sirida faqat katalizator ishtirokida (molibden, volfram va nikel oksidlari yoki sulfidlari) va yuqori haroratlarda ($450-470^\circ\text{C}$) sodir bo'ladi. Jarayon 30 Mpa (300 atm) bosimga chidamli maxsus reaktorlar - avtoklavlarda olib boriladi. Ko'mir va katalizator kukun holida aralashiriladi va organik

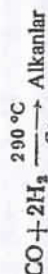
erituvchi (neftni qayta ishlash mahsuloti) suspenziyalanadi. Aralashma qizdiriladi va avtoklavga vodorod yuboriladi (F. Bergius, 1925 y). Bu usul ko'pincha *ko'mirni siqish usuli* deyiladi. Natijada turli alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi olinadi va ular motor yoqilg'i sifatida ishlatiladi.



3. *Fisher - Tropsh usuli.* CO₂ va CO ni katalitik gidrogenlash metan beradi. Katalizator sifatida nikel ishlatiladi (P. Sabat'e, I. Sanderan, 1902 y):

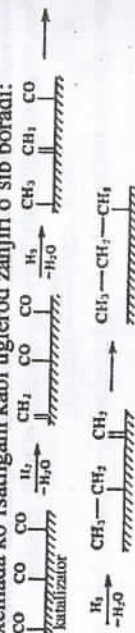


CO ni katalitik gidrogenlash katalizator va haroratga bog'liq holda turlicha borishi mumkin. Kobalt va temir tutgan katalizator ishtirokida 180-300°C da CO va H₂ aralashmasi alkanlar hosil qilib ta'sirlashadi. Asosan tarmoqlanmagan va past molekulyar massali alkanlar hosil bo'ladi (F. Fisher, X. Tropsh, 1913-1926 y):



Keyingi yillarda bu usul takomillashdi: katalizator, reaksiya harorati va bosimi o'zgartirildi (F. Fisher, X. Pixler, 1936-1941 y).

Hozirgi kunda Fisher-Tropsh usulida ham motor yoqilg'isi, ham ayrim uglevodorodlar (alkanlar, sikloalkanlar, arenlar) olinishi mumkin. Reaksiya mexanizmi murakkab. Reaksiya asosida CO ni katalizator sirtiga sorbtitsiyasi yotadi, bunda sirda kobalt karbonillari hosil bo'ladi. Vodorod sorbtitsiyalangan uglerod oksidiga birikib, katalizator sirti bilan bog'langan karben :CH₂ va metil radikal CH₃ hosil qiladi. Karben Co-CH₃ bog'i bo'ylab kirib borishi mumkin, natijada sxemada ko'rsatilgani kabi uglerod zanjiri o'sib boradi:



Ikkilamchi mahsulotlar sifatida kislorod tutuvchi birikmalar (spirtlar, aldegidlar) hosil bo'lishi mumkin.

Alkanlarning alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Alkanlar nafaqat arzon va oddiy yoqilg'i, balki sanoat xom ashyosi hamdir.

Neftdan olingan alkanlar va boshqa uglevodorodlar aralashmalari ichki yonish dvigatellari va reaktiv dvigatellar uchun yoqilg'i hisoblanadi.

Neftni haydashda bir nechta fraksiya olinadi: benzin (qaynash harorati 40-180°C, uglevodorodlar C₆-C₁₀); kerosin (qaynash harorati 180-230°C, uglevodorodlar C₁₁ va C₁₂); dizel yoqilg'isi (qaynash harorati 230-305°C, uglevodorodlar C₁₃ - C₁₇). Qolgan mazut past bosimda suv bug'lari bilan

haydalanib so'lyar yog'i (C₁₈-C₂₅), surkov moylari (C₂₈-C₃₈), vazelin, qattiq parafin olinadi.

Neftni haydashni yuqori fraksiyalari kreking qilinib yuqori navli benzin olinadi. Bundan tashqari, kimyo sanoati uchun muhim xom ashyo bo'lgan alkanlar - etilen, propen, butenlar olinadi.

Metan - hidsiz, rangsiz gaz, 20°C da suvda yomon eriydi (100 g suvda 50 ml yoki 0,033 g). Tabiatda botqoq gaz, kon gazi shaklida uchraydi. Metan tabiiy gazda eng ko'p bo'ladi (60 - 99%). Toshko'mir quruq haydashda, ko'mirni gidrogenlashda ko'p miqdorda metan hosil bo'ladi.

Metan katta issiqlik (50 000 kJ/kg) ajratuvchi yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Havo bilan xavfli portlovchi aralashmalar hosil qiladi. Metanni asosiy o'zgarishlari 8-rasmida keltirilgan.

5-mavzu. Kokslash.

Koks va uni qayta ishlash. Qazilma ko'mir, torfni quruq haydash, koks

1) O'zbekistonda qidirib topilgan ko'mir zahiralari 2 milliard tonnadan ortiq.

2) Ko'mirning geologik zahiralari bo'yicha O'zbekiston Markaziy Osiyoda ikkinchi o'rinda turadi.

3) Ko'mir hozirgi kunda Angren, Sharg'un va Boysun konlarida qazib chiqarilmoqda.

Toshko'mir. Yoqilg'i sifatida ishlatilishidan tashqari, undan metallurgiya sanoatida rudalardan temirni suyuqlantirib olishda ko'p miqdorda kerak bo'ladigan koks ham tayyorlanadi.

Koka olish maxsus koks tayyorlash zavodlarida amalga oshiriladi. Toshko'mir maxsus koks pechlarida havosiz sharoitda 1000°C gacha qizdirib, quruq haydaladi (kokslanadi), bunda uchuvchan moddalar, uglerod va kul aralashmasidan iborat g'ovak birlashma (substansiya)-koks hosil bo'ladi. Bu aralashma 25-79°C gacha sovutilganda undan toshko'mir smolasi, ammiak suvi, koks gaz deb ataluvchi gazsimon mahsulotlar olinadi.

Toshko'mir smolasi dastlabki vaqtlarda koksokimyo sanoati va gaz sanoati shartlari sifatida tashlab yuborilardi, hozir esa undan bir qator organik moddalar olishda manba sifatida foydalaniladi. Buning uchun uni fraksiyonlashgan berilib, natijada bir nechta fraksiyalar: 1) arenlar va ularning ishtirokchilari (benzol, toluol, kislotalar va b.) tutuvchi, qaynash harorati 170°C gacha bo'lgan yengil moy; 2) fenol, naftalin tutuvchi, qaynash harorati 170-180°C oralig'ida bo'lgan o'rtin moy; 3) naftalin va uning gomologlarini tutuvchi, qaynash harorati 230-270°C oralig'ida bo'lgan og'ir moy; 4) antratsen, benzoantren va boshqalarni tutuvchi,

qaynash harorati 270-350°C oralig'ida bo'lgan antratsen moyi; 5) pek (bug'lat) deb ataluvchi, qora qoldiq massa olinadi.

Ammiak suvi ammiak, ammoniy xlorid va karbonatdan iborat suvli eritma bo'lib, undan azotli o'g'itlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Koks gazni tarkibiga benzol, toluol, ksilollar, fenol, ammiak, vodorod sulfid, sian birikmalari va boshqa moddalar kiradi. Koks gazidan ammiak, vodorod qimmatbaho moddalar olinadi.

Toshko'miri to'g'ridan-to'g'ri yoqib ishlatish undan foydalanishning samarali yo'li emas. Ekologik va iqtisodiy jihatdan samarali usul uni gazsimon va suyuq yoqilg'i holiga qayta ishlab, qimmatbaho kimyoviy moddalarni ajratib olib foydalanishdir. Hozirgi vaqtda ko'mirlarni suyuq yoqilg'i-benzin, dizel yoqilg'isi, mazut holida qayta ishlab bera oladigan uskunalar mavjud.

Torft, ko'mir va yog'ochlarda ham to'yingan uglevodorodlar borligi sababli ular tabiiy uglevodorodlar manbai hisoblanadi.

6-mavzu. Neft va uni qayta ishlash

Alkanlarning tabiiy manbalari

To'yingan uglevodorodlar tabiatda keng tarqalgan bo'lib, ular, odatda, so'ld holda emas, balki murakkab aralashmalar holida uchraydi. Alkanlarning ko'pgina aralashmalari o'simliklarda topilgan. Masalan, normal heptan (C_7H_{16}) qararay daraxtdan ajratib olingan. Eykozan ($C_{20}H_{42}$) petrushka bargida, nonakozan ($C_{29}H_{60}$) karam bargida topilgan.

Ba'zi gullarning mumida qattiq uglevodorodlar, masalan heptakozan ($C_{27}H_{56}$), oktakozan ($C_{28}H_{58}$) va triakontan ($C_{30}H_{62}$) mavjudligi aniqlandi. Olma po'stida, asarlari mumida va ro'za bargi, guli, chanog'ida ham yuqori molekulyar uglevodorodlar uchraydi.

Alkanlarning asosiy tabiiy manbalari neft va tabiiy gazlar hisoblanadi.

O'zbekistonda qidirib topilgan gaz zahiralari 2 trillion kubometrqa yaqin.

160 dan ortiq neft konlari mavjud.

Neft va gaz mavjud bo'lgan beshita asosiy mintaqqa: Ustyurt, Buxoro-Xiva, Janubiy-G'arbiy Hisor, Surxondaryo, Farg'ona.

Respublikamizda neft va gazni qayta ishlaydigan zavodlar Farg'ona, Oltiariq, Sho'rtan, Muborak va Ko'kymaloqda faoliyat ko'rsatmoqda.

Neft - gazsimon, suyuq va qattiq uglevodorodlarning aralashmasidan iborat moysimon, rangi - sariq yoki och-qo'ng'ir rangdan qora ranggacha, yoqimsiz hidga ega, suvdan yengil, zichligi 730 dan 860 kg/m³ gacha bo'lgan suyuqlik.

Neftda uglevodorodlardan tashqari bir oz miqdor naften kislotalari, olingugurt va azot tutgan birikmalar bo'ladi. Turli joylardan qazib olinadigan neftning tarkibi ham har xil bo'ladi. Ichki yonuv dvigatellari uchun suyuq yoqilg'ining asosiy manbai va kimyo sanoati uchun qimmatbaho xomashyo bo'lgan neftdan sintetik kauchuklar, plastmassalar, kimyoviy tolalar va boshqa ko'plab moddalar olinadi. Neftni qayta ishlashda uni gazlardan, suv va olingugurt birikmalaridan, naften kislotalari va tuzlardan tozalab olinadi. Shundan so'ng uni fraksiyalab haydashga beriladi. Bunda bir qator fraksiyalar: 1) C_4-C_{12} uglevodorod tarkibli birinchi fraksiya ($35-195^{\circ}C$)-benzin; 2) C_9-C_{16} uglevodorod tarkibli ikkinchi fraksiya

($190-300^{\circ}C$)-*eraydi; 3) $300^{\circ}C$ dan yuqori haroratda qaynovchi uglevodorodlar fraksiyasi-mazut olinadi.

Benzin va kerosinni ikkilamchi fraksiyalari haydashga berilganda turli tarkibidagi maxsus yoqilg'ilar, turli navdagi aviatsiya va avtomobil yoqilg'ilari, yartituvchi, traktor uchun yengil va og'ir kerosinlar olinadi. Kerosin raketa dvigatellari uchun yoqilg'i hisoblanadi.

Mazut bug' qozonlari uchun yoqilg'i, surkov moylari, vazelin, parafin shisha xomashyo sifatida ishlatiladi. Uni o'ta qizigan bug' yordamida uglevodorodlar parchalanib ketishining oldini olish uchun) haydaladi. Mazutdan mashina moyi, avtol, aviatsiya moylari kabi bir qancha turdagi mineral moylar ham olinadi.

Neftni haydashdan qolgan qoldiq-neft kuyindisi (pek) yoki gudron deb ataladi va yo'l qoplamalari tayyorlashda ishlatiladi.

Neftni to'g'ridan-to'g'ri haydashda benzinning chiqish unumi 5-14 % ni tashkil etadi. Neftning boshqa fraksiyalari hisobiga benzin unumini oshirish maqsadida uni krekingga uchratiladi:



Neft krekning benzinning chiqish unumini 65-70 % gacha oshirishga imkon beradi. Kreking paytida ajraladigan gazlar ham katta ahamiyatga ega. Ular kimyo sanoati uchun xomashyo bo'ladigan to'yinmagan uglevodorodlar tutadi.

Har bir neft qazib olinadigan joylarda erigan yoki erkin holda tabiiy, yoki boshqa gazlar uchraydi. Ularda metan kamroq, asosan, etan, propan, butan va boshqa uglevodorodlar bo'ladi.

Neftkimyo korxonalari (neft haydash zavodlari, neftni qayta ishlash zavodlari, organik sintez zavodlari) atrof-muhitning zararli moddalar bilan ifodalashida, inson organizmi uchun zararli moddalar havoga tarqalishida asosiy o'rinni tutadi. Shuning uchun atrof-muhitni himoya qilish va tozalikni saqlash yo'lida chiqindisiz texnologiyalar, xomashyoni kompleks qayta ishlash texnologiyalari beruvchi konstruksiya-tuzilmalarni loyihalashtirish hozirgi kunda dolzarb masalalaridandir.

Tabiiy gazlar. Tabiiy gaz tarkibi ham qazib olinadigan joyiga bog'liq bo'lib, o'zgarib turadi: uning asosiy qismini metan, qolganini etan, propan, butan, pentan kabi gazsimon uglevodorodlar tashkil qiladi.

Tabiiy gazlar yoqilg'i sifatida va kimyo sanoatida xomashyo sifatida ishlatiladi. Xomashyo sifatida tabiiy gaz tarkibidan quyi haroratli fraksiyalash yoki gazlarni erituvchilar bilan adsorbsiyalab, so'ngra fraksiyalarga ajratib haydash orqali olingan metan, propan, butan va boshqa uglevodorodlar ham ishlatiladi.

O'zbekistonda katta miqdorda toshko'mir, neft va tabiiy gaz zahiralari mavjud bo'lib, kimyo sanoati tarmoqlarida ularni qayta ishlovchi korxonalar samarali faoliyat ko'rsatmoqda.

Hozirgi kunda insoniyat oldida organik yoqilg'ilarai energetik maqsadlarda qo'llashning o'sishini oldini olish, uning o'rni qaysh, shamol, daryo va dengiz, okean suv kuchlari, atom yadrosi, biologik chiqindilar kabildan foydalanish, ozod etilgan organik yoqilg'ilarai esa kimyoviy xomashyo sifatida bormoqdalar.

Yer po'stlog'ida uglevodorodlar asosan neft, tabiiy gazlar va tog' mumi holidi bo'ladi. Shu sababli hozirgi vaqtda ko'pgina uglevodorodlar ana shulardan ajratib olinadi.

7-mavzu. To'yingan uglerod atomida nukleofil o'rini olish va elimirlanish reaksiyalari.

K. Ingoldning taklifiga ko'ra nukleofil almashinish reaksiyalari S_N (S_N1 , S_N2), elektrofil almashinish reaksiyalari S_E (S_E1 , S_E2), tortib olish (elimirlanish) A_d (A_d1 , A_d2 , A_d3 , A_d4) belgilari bilan ifodalanadi.

S_N ta'kidlab o'tish lozimki, nukleofil va elektrofil almashinish reaksiyalari bir-biri bilan bog'liqdir. Boshqacha qilib aytganda, nukleofil almashinish bor joyda elektrofil almashinish ham sodir bo'ladi. Buni quyidagi reaksiya sxemasi bilan tushuntirish mumkin:



Agar bu reaksiya uchlamchi butilxloridagi xlorning metoksi-guruhga almashinishi deb qaralsa, bu reaksiya elektrofil almashinish bo'ladi.

Nukleofil almashinish:



Reaksiya metil spiritidagi vodorodning uchlamchi butil guruhiga almashinishi deb qaralsa, bu reaksiya elektrofil almashinish reaksiyasi bo'ladi.

Elektrofil almashinish:



To'yingan uglerod atomidagi nukleofil almashinish reaksiyasi deb sp^3 gibridlangan uglerod atomidagi nukleofug o'rinsosar X ni (qisman manfiy zaryadlangan, atrofida elektron zichlik katta bo'lgan X o'rinsosar) nukleofil reagent Y^- (manfiy zaryadli Y^- zarracha yoki laqal bitta bo'linmagan elektron juftiga ega bo'lgan neytral Y molekula) tomonidan siqib chiqarilishiga (almashinishiga) aytiladi. Nukleofil almashinish reaksiyasining umumiy sxemasini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Sxemadagi nukleofil reagent Y^- sifatida quyidagi anionlar yoki neytral molekular qo'llanilishi mumkin:

Y^- : Anionlar: Hal^- , OH^- , RO^- , CN^- , SCN^- , RS^- , NO_2^- va b.

Neytral molekular: $H-Hal$, $H-OH$, $RO-H$, R_3N , R_3P , $(RO)_3P$, $RS-H$, $>C=C<$.

Almashinadigan yoki siqib chiqariladigan o'rinsosarlar (X) elektronakseptor xossaga ega bo'lishi kerak. SH unga ko'ra $S-X$ bog' qutbli bo'ladi va uglerod atomi elektrofil, ya'ni qisman musbat zaryadlangan bo'ladi:

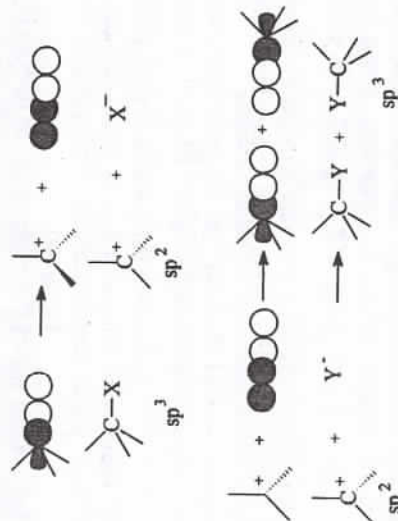


Nukleofil reagent Y^- mana shu qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga hujum qiladi. Almashinadigan X guruh zaryadsiz yoki musbat zaryadli o'rinsosar bo'lishi mumkin.

Musalan, X : $-Hal$, $-OH$, $-OR$, $-OCOR$, $-OSO_2R$, $-OH_2$, $-OR_2$, $-NR_3$, $-SR_2$, $-N=N$.

Eski bog'ning ($R-X$) uzilishi va yangi bog'ning ($R-U$) hosil bo'lishi sinxron yoki asinxron, ya'ni bir vaqtda yoki ketma-ket sodir bo'lishiga qarab nukleofil almashinishning ikki xil ideal mexanizmi bo'lishi mumkin.

1) Asinxron mexanizm, karbokatlonli mexanizm, monomolekulyar nukleofil almashinish, S_N1 mexanizm. Bu mexanizm "tortib olinish-birkish" mexanizmi deb ham ataladi.

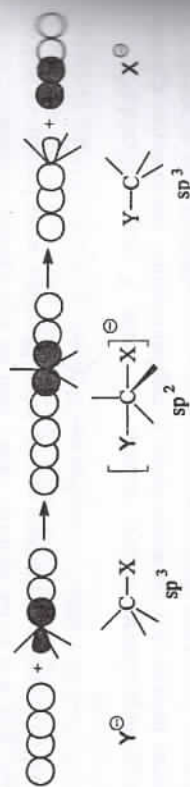


$R-X$ bog'ining uzilishi nukleofil reagentning ishtirokisiz sodir bo'ladi. $R-X$ avval R^+ va X^- ionlarga dissosialanadi, keyin R^+ nukleofil U bilan reaksiyaga kirishadi.

SH uni aytish kerakki, Y^- yoki X^- anionlari ikkita p-elektron yoki p-orbital shaklida berilishi kvant kimyosi tushunchasiga to'g'ri kelmasligi mumkin. Lekin $R-X$ bog'ining R^+ va X^- ionlarini hosil qilishi va Y^- ning R^+ bilan reaksiyasi o'quvchiga tushunarliroq bo'lishi uchun shunday sxema berildi.

2) Sinxron mexanizm, bimolekulyar nukleofil almashinish, S_N2 mexanizm.

R-X eski bog'ning uzilishi va yangi R-Y bog'ning hosil bo'lishi bir vaqtda Y reagent ta'siri ostida sodir bo'ladi:



S_N1 reaksiyasi va uning o'ziga xos xususiyatlari

Yuqorida ta'kidlanganidek, S_N1 reaksiya ikki bosqichda, ya'ni asinxron tarzda ketadi. Reaksiyaning birinchi bosqichida karbokatyon hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda esa karbokatyon nukleofil reagent bilan reaksiyaga kirishadi.

S_N1 reaksiyasi quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega:

1. Reaksiya tezligini belgilovchi oraliq holatda faqat bitta modda R-X ishtirok etadi va uning hosil bo'lishida U ning ishtiroki bo'lmaydi. Dastlab reaksiya tezligi birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasiga bo'ysunadi:

$$U = k[R-X]$$

$$U = \frac{K_1 \cdot K_2 [R-X] [Y^-]}{K_{-1} [X^-] + K_2 [Y^-]}$$

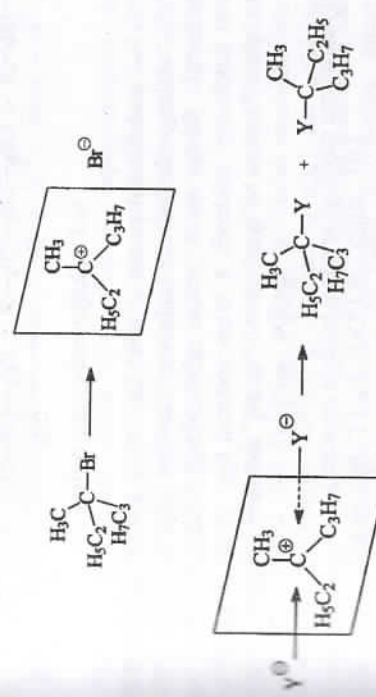
Reaksiya tezligining X ta'siridagi bunday sekinlashishi umumiy ionning ta'siri deb ataladi. Karbokatyon amalda quyidagi bosqichlar orqali hosil bo'ladi:



Shuning uchun "ionlanish" va "dissosialanish" tushunchalari boshqa boshqa tushunchalardir. Faqat erkin yoki erituvchi bilan ajratilgan ion juftlariga reaksiya mahsulotini hosil qilishi mumkin. "Zich" ion jufti yoki erituvchi bilan ajratilgan ion juftlari esa asosan o'zining qarama-qarshi ioni bilan reaksiyaga kirishadi va dastlabki moddaga qaytadi. Bu reaksiya "ichki orqaga qaytish" deb ataladi.

2. Karbokatyonni reaksiyaga kirishuvchan, faolligi yuqori bo'lgan nukleofillar, masalan, N_3^- , SCN^- , Hal^- va b. ni qo'shish bilan aniqlash mumkin, chunki karbokatyon mana shu nukleofillar bilan reaksiyaga kirishib tegishli mahsulotlar hosil qiladi.

3. Reaksiyon markazdagi uglerod atomi optik faollikka ega bo'lgan organiklar rasematlanishga uchraydi, ya'ni optik faolligini yo'qotadi. Rasematlanish jarayoni "zich" ion jufti hosil bo'lish bosqichidayoq ketadi. Bunga sabab, yassi tuzilishga ega bo'lgan karbokatyon ikki tomondan ham birinchi ehtimollikda nukleofil bilan reaksiyaga kirishadi. Buni quyidagicha tasvirlash mumkin:

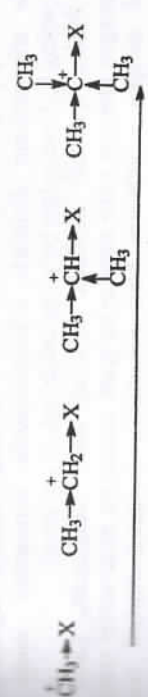


Qarama-qarshi ishoraga ega bo'lgan optik faol mahsulotlarning teng miqdorda hosil bo'lishi (rasematning hosil bo'lishi) natijasida optik faollik yo'qoladi.

4. S_N1 reaksiyasining tezligi karbokatyonning qaroriligi ortishi bilan oshadi. Karbokatyonning qaroriligi ichki (o'rinsosarlarning qutblantiruvchi ta'siri) yoki tashqi (erituvchining ta'siri) ta'sir tufayli ortishi mumkin.

Gammets va Taft tenglamalaridagi reaksiya konstantasi p manfiy qiymatga ega bo'lib miqdoran kattadir ($\rho = -3.5$). Bu ma'lumot ham reaksiya vaqtida elektrofili zararcha - karbokatyon hosil bo'lishini ko'rsatadi.

R-X ning R-tarkibidagi metil, etil, izo-propil va uchlarni butil guruhlarida S_N1 reaksiyaning tezligi ortib boradi, chunki bu qatorda metil guruhlarining musbat induksion (+I) ta'siri qo'shilishi va ortishi natijasida markaziy uglerod atomidagi qisman musbat zaryad barqarorlashadi va karbokatyonning hosil bo'lishi osonlashadi:



Bu X guruhga nisbatan α -holatdagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlarining metil guruhlariga almashinishining ta'siridir. Agar X guruhga

nisbatan β -holatda turgan uglerod atomidagi vodorod atomlari metil guruhlariga almashirilsa ham S_N1 reaksiyaning tezligi ortib boradi, chunki markaziy uglerod atomining elektronlari sp^3 -gibridlangan holatdan sp^2 -holatga o'tadi va u reaksiyaga fazoviy jihatdan to'sqinlik qilmaydi.

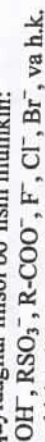


S_N1 reaksiya tezligining ortishi

5. S_N1 reaksiyasini proton erituvchilar - H_2O , $R-OH$, $Ar-OH$, $R-COOH$, ya'ni dissosialanganda vodorod ionini ozmi-ko'pmi hosil qiladigan erituvchilar osonlashtiradi. Bunga sabab proton erituvchidagi vodorod protonining $R-X$ substrati tarkibidagi nukleofil X bilan vodorod bog' hosil qilishi va vodorod kationi "qattiq" kislotaga bo'lgani sababli "qattiq" asoslarni barqarorlashtirishidir:



Bunday asoslarga quyidagilar misol bo'lishi mumkin:



Erituvchining kislotaliligi ortishi bilan o'rinsosar Xga bo'lgan moyillik ortadi va $R-X$ ning ionlanishi tezlashadi. Shuning uchun proton erituvchilar $R-X$ ga ionlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Erituvchi ta'sirida $R-X$ ionlanadimi yoki dissosialanadimi - bu erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasiga bog'liq. Proton erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi qancha katta bo'lsa, u $R-X$ ning dissosialanishiga, agar bu konstanta kichik bo'lsa - $R-X$ ning faqatgina ionlanishiga sabab bo'ladi. Masalan, sirka kislotasi (dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 6,1) $R-X$ ni ionlantiradi xolos va ion juftlarini hosil qiladi. Bunda ko'pincha "zich" ion jufti hosil bo'ladi:



Chumoli kislotasi esa (dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 84) $C-X$ ni dissosialantiradi:



Shunday qilib erituvchi va $R-X$ o'rtasidagi vodorod bog'ining kuchi hamda erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi ortishi bilan reaksiyaning S_N1 mexanizm bo'yicha ketish imkoniyati ortadi.

Proton erituvchi tarkibida kislorod, azot, oltingugurt, fosfor kabi bo'linmagan elektron juftli atomlar bo'lgani sababli bu erituvchilar elektronga taqchil bo'lgan moddalarni ham solvatlashi, barqarorlashtirishi mumkin. Shuning uchun proton erituvchilar o'z-o'zini solvatlashi mumkin:



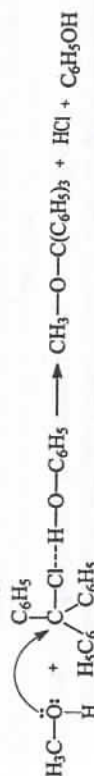
Bu xususiyat proton erituvchilar bilan $R-X$ substrat o'rtasida haqiqiy almashinish reaksiyasi (solvoliz) sodir bo'lishiga sabab bo'ladi:



Aproton erituvchilar (dietil efiri, dioksan, tetragidrofuran, aseton, dimetilformamid - DMFA, asetonitril, nitrometan, tetrametilsulfon - sulfolan, dimetilsulfoksid - DMSO, etilenkarbonat, geksametil-fosfortriamid - GMTFA) kationlarni yaxshi stabilaydi. Shuning uchun bu erituvchilar S_N2 reaksiyasi uchun qulaydir.

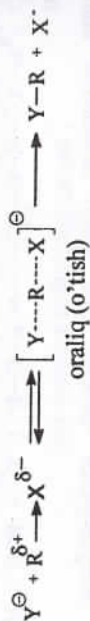
Shunday qilib, erituvchi ta'sirini hisobga olib nukleofil almashinish reaksiyasi mexanizmini S_N1 yoki S_N2 sohaga ko'chirish mumkin. Masalan, aproton erituvchiga (aseton, asetonitril, dioksan va h.k.) suv qo'shilsa S_N2 reaksiyasining tezligi kamayib, S_N1 reaksiyasining ketishiga sharoit tug'iladi. Yuqoridagi sxemasi keltirilgan solvoliz reaksiyasi karbokatyon mexanizmi bo'yicha ketsa ham uning tezligi $v=k[R-X][R-OH]^2$ formula bilan ifodalanadi, ya'ni reaksiya 3-tartibda boradi. Bu reaksiyaning mexanizmi "push-pul" ("sur va tort" ma'nosida) mexanizm deb ataladi. Bu mexanizmining isboti sifatida trifenilxlorometanning metanolidagi, fenoldagi va metanol-fenol aralashmasidagi reaksiyasini keltirish mumkin.

Metanolidagi reaksiya uchinchi tartibli reaksiya bo'lib uning tezligi $v=k[(C_6H_5)_3CCl][CH_3OH]^2$ formula bilan ifodalanadi. Agar reaksiyaga metanol o'miga fenol olinsa, tezlik ifodasi saqlanadi, ammo reaksiya sekinlashadi. Reaksiya fenol va metanol aralashmasi bilan o'tkazilsa tezlik ortadi. Bunga sabab fenol metanolga nisbatan kuchli kislotaga bo'lgani uchun o'zining protoni bilan Cl atomini tortadi. Metanol esa o'zining kislorodi bilan elektron beradi, chunki metanol kislorodining asosligi katta (fenolning kislorodiga nisbatan), ham fazoviy jihatdan qiyinchilik tug'dirmaydi. Haqiqatan ham trifenilxlorometanning metanol va fenol aralashmasidagi reaksiyasi natijasida faqat trifenilmetilmetil efiri hosil bo'ladi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



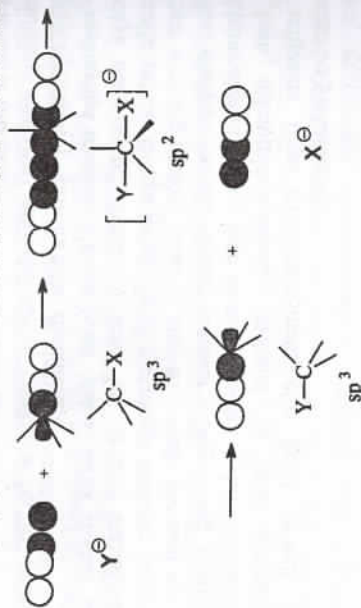
S_N2 reaksiyasi va uning o'ziga xos xususiyatlari

S_N2 nukleofil almashinish reaksiyasi bir bosqichda, sinxron tarzda sodir bo'ladi va substrat ham, reagent ham tezlikni belgilovchi bosqichda ishtirok etadi. Shu bosqichda oraliq (o'tish) holati vujudga keladi:



O'tish holati yoki oraliq holat yuqori energiyaga ega bo'lgan shunday holatki, bu holatdan reaksiyaga kirishuvchi sistema dastlabki moddalarga ham, reaksiya mahsulotlariga ham oson aylanishi mumkin. Uning hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin:

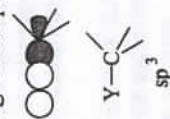
Y^- reagent $R-X$ substratga X o'rinsosarga qarama-qarshi tomondan yaqinlashib keladi. Uglerod atomining X o'rinsos bilan bog' hosil qilishda ishtirok etgan sp^3 - elektronning kichik qismi ($\odot$) katta qismi hisobiga o'sadi va beqaror p-elektron $\odot$ vujudga keladi. Uglerod atomi esa sp^2 - gibrilangan holatdan sp^2 -gibrilangan holatga o'tadi va tekis, yassi ko'rinishni oladi. Beqaror r-orbital bilan bir vaqtning o'zida ham reagent Y^- va o'rinsos X elektronlari tutashib kuchsiz bog' hosil qiladi. Y^- reagent ham, X o'rinsos ham bir to'g'ri chiziqda joylashadi. Buni sxemada quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Agar Y^- reagentning va X o'rinsosning fazoviy qiyinchilik tufayli bunday joylashishi mumkin bo'lmasa, reaksiyalar juda qiyin va sekin ketadi.

Sxemada keltirilgan Y^- reagentning elektron tuzilishini bunday tushuntirish kerak: atom yoki atomlar guruhi holidagi Y ga (masalan Br atomiga) bitta elektronning kelib o'tirishi natijasida Y^- anion (Br^- anion) hosil bo'ladi. Uning sxemada ikkita p-elektron shaklida berilgan. Bu bo'yalgan shakldagi r-elektron neytral atom yoki atomlar guruhiga kelib o'tirgan elektrondir. Sxemadan

ko'rinish turibdiki, aynan shu elektron substrat $C-X$ dagi uglerodning X o'rinsos bilan bog' hosil qilishda ishtirok etgan sp^2 -gibrid elektroni o'rinni oladi va U -atomi bilan kimyoviy bog' hosil qiladi:



$C-X$ bog'idagi uglerod atomiga tegishli elektron esa X o'rinsos bilan birga X^- anion shaklida chiqib ketadi:



Sxemani tushunishda shunga e'tibor berish kerakki, U tarkibidagi elektron bilan $C-X$ tarkibidagi uglerodning

elektroni va X tarkibida chiqib ketayotgan elektronlar

turli shaklda bo'yalgan.

Takror aytamizki, bunday sxema o'quvchiga S_N1 va S_N2 reaksiyalar tushunarliroq bo'lishi uchun berildi va bu bilan eski bog'ning uzilishi va yangi bog'ning hosil bo'lishi tushuntirildi.

S_N2 reaksiyasi quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega:

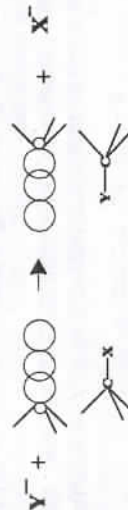
1) Nukleofil reagent Y^- reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etadi. Aynan shu bosqich reaksiya mahsulotining tarkibini aniqlaydi.

Idéal holda reaksiyaning tezligi ikkinchi tartibli reaksiyaning tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$v = k[Y^-][R-X]$$

Bu ifodadan ko'rinish turibdiki, reaksiyaning tezligi nukleofil reagent Y^- ning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi.

2) Optik faollikka ega bo'lgan reaksiyon markazli birliklarda optik faollik, odatda, saqlanadi, ammo asimmetrik uglerod atomining konfiguratsiyasi teskarisiga almashadi. Konfiguratsiyaning bunday almashinishi, bu hodisani ikkinchi aniqlagan olim Valden sharafiga, Valden aylanishi deb ataladi:

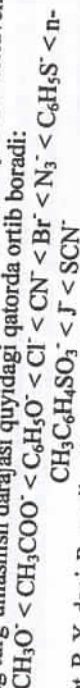


3) Substrat R-X dagi R-ning tarkibiga kiruvchi elektronoakseptor o'rinsoslar S_N2 reaksiyasini tezlatadi. Shuning uchun Gammet tenglamasidagi reaksiya konstantasi ρ musbat qiymatga ega bo'ladi (+0,5-+1,0).

S_N1 reaksiya ham, S_N2 reaksiya ham nukleofil almashinishning ikkita ideal mexanizmi bo'lib, ularning o'rtasida juda ko'p oraliq imkoniyatlar bo'lishi mumkin.

Spirtlarga fosfor uchxlorid, tionilxlorid va fosgen ta'sir ettirib galoid birikmalar olishda S_N2 reaksiyasi bilan birga ichki nukleofil almashinish S_N1 ham borishi mumkin. Odatda bu reaksiya qutbli erituvchilar ishtirokida ketadi. Uchlamlchi aminlar ishtirokida esa S_N2 reaksiyasi ketadi.

Aproton erituvchilar S_N2 reaksiyasi uchun qulay erituvchilar ekanini yuqorida aytib o'tdik. Bunday erituvchilar qatoriga yuqorida qayd qilib o'tilganidek, dietil efiri, dioksan, 1,2-dimetoksetan, tetragidrofuran, aseton, DMFA, dimetilasetamid, asetonitril, nitrometan, tetrametilen-sulfon, DMSO, etilenkarbonat, GMTFA kabi erituvchilar kiradi. Dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 15 dan katta bo'lgan aproton erituvchilar (yuqoridagi erituvchilardan oddiy efrilardan boshqa erituvchilar) bipolyar aproton erituvchilar deb ataladi. Erituvchining dielektrik o'tkazuvchanligi zaryadlarning o'zaro ta'sir kuchi vakuumdan bir jinsli izotrop muhitga o'tganda necha marta kamayishini ko'rsatadi. Ular R-X substratiga ionlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Agar bipolyar aproton erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 40 dan katta bo'lsa (tetrametilen-sulfon, DMSO, etilenkarbonat) ular ion juftlarini (R^+X^-) dissosiasiyaga uchratadi. Aproton erituvchilarda kationlar yaxshi barqarorlashadi. Anionlar esa bunday erituvchilarda yomon barqarorlashadi. SHuning uchun barqarorlashish anionlarning ichki tuzilishiga, qutblanuvchanligiga yoki "yumshoqlik"ligiga bog'liq. Aproton erituvchilarda ularning turg'unlashish darajasi quyidagi qatorda ortib boradi:



Substrat R-X dagi R metil, etil, izopropil va uchlamlchi butil bo'lgan qatorda, ya'ni CH_3-X dagi vodorod atomlari bitta, ikkita va uchta metil guruhlariga almashgan qatorda, S_N2 reaksiyasining tezligi kamayib boradi. CHunki almashinish sodir bo'layotgan markaziy uglerod atomi X ga qarama-qarshi tomondan hujum uchun fazoviy jihatdan to'siladi. R guruhidagi X guruhga nisbatan β -holatdagi vodorodlarning metil guruhlariga almashishi ham S_N2 reaksiyasini qiyinlashiradi. Buning sababi ham fazoviy qiyinchilikdir.

S_N2 reaksiyasiga guruhlarning -J manfiy induktiv ta'siri tufayli qutblanish ham ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalarida R-X substrat tarkibidagi chiqib ketuvchi guruh X teskari reaksiyada nukleofil reagent bo'lishi mumkin:



Shuning uchun X guruhning chiqib ketish osonligi uning nukleofiliga teskari proporsionaldir.

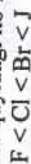
X guruhning chiqib ketishiga erituvchi katta ta'sir ko'rsatadi. Proton erituvchilarda $-H...X-$ vodorod bog'larini hosil bo'lishi mumkin. Uning mustahkamligi o'rinsosar Xning "qattiq"ligi ortishi bilan quyidagi qatorda ortadi:



Ammo, proton erituvchilarda o'rinsosar X ning chiqib ketishi quyidagi qatorda ortadi:

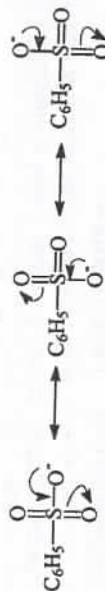


Aproton erituvchilarda esa bu qator quyidagi ko'rinishni oladi:



Demak, o'rinsosarlarning qutblanuvchanligi uning chiqib ketishida katta ahamiyatga ega - u qanchalik yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'lsa, shunchalik oson chiqib ketadi:

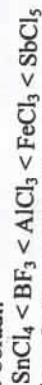
Masalan $^+OH_2$, ^+OHR , $^+SR_2$, $^+NR_3$ kabi kation o'rinsosarlar tegishli neytral guruhlar $-OH$, $-OR$, $-SR_2$, $-NR_2$ ga nisbatan oson chiqib ketadi. Bu guruhlar esa nukleofiligi juda kattaligi tufayli anionlar shaklida chiqib keta olmaydi. Bu guruhlar faqat kislotali sharoitdagina, kation shaklini olgandan so'ngina chiqib ketadi. CHiqib ketuvchi guruhning yoki anionning ichki barqarorlashuvi yuqori bo'lsa, uning ajralishi juda oson bo'ladi. Masalan, sulfonil guruh shunday oson chiqib ketuvchi guruhdir:



R-X tarkibidagi X guruhini (masalan u NaI bo'lsa) Lyuis kislotalari katalizatorligida oson siqib chiqarish mumkin. Katalizatorning ta'siri quyidagicha tushuntiriladi:

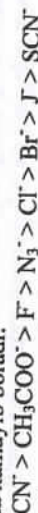


Katalizatorlarning ionlantiruvchi ta'siri uning "qattiq"ligi oshib boruvchi quyidagi qatorda ortib boradi:



Optik faol bo'lgan R-X yuqoridagi ion juft hosil bo'lish bosqichidayoq rasemizasiyaga uchraydi.

S_N2 reaksiyalarda oraliq holat reagent-nukleofilga nisbatan yuqori selektivlikka ega. Bipolyar aproton erituvchilarda nukleofilning solvatlanish darajasi yuqori bo'lmaganligi uchun nukleofil reagentlarning reaksiya tezligi quyidagi qatorda kamayib boradi:



Bu qator nukleofil reagentlar asosligining kamayib borish qatoriga mos keladi.

S_N2 reaksiyalarda reagent dissosialangan ion ko'rinishda faol reaksiyaga kirishadi. Ion juftlari faol emas. Erituvchining qutbliligi qancha yuqori bo'lsa u ion juftini shunchalik ionlarga ajratishi oson bo'ladi. Vodorod galogenid kislotalar tuzlarining dissosialanishi galogenid anionning qutblanuvchanligi ortishi bilan ortadi.

Galogen alkillar kimyoviy jihatdan juda aktiv birikmalaridir. Ular uchun asosan nukleofil almashinish jarayonlari xosdir. Bundan tashqari, ular turli organik molekularlar tarkibiga alkil radikalini kirituvchi muhim vosita hisoblanadilar.

Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Galogen alkillarining gidrolizi.

Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



Galogen alkillarining gidrolizlanish jarayonining tezligi galogen alkillning tuzilishiga, galogen atomining tabiatiga, erituvchining tabiatiga va qator omillarga bog'liq bo'lib, turli yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin. Birlamchi galogen alkillarining gidrolizlanishi ikkinchi tartibli nukleofil almashinish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi. Buni metil bromid misolida ko'rib chiqadigan bo'lsak:



Bunda reaksiyaning tezligi gidroskil ionlari, galogen ionlar va galogen alkillning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni

$$v = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Br}]$$

Uchlamchi galogen alkillarining gidrolizlanish jarayoni birlamchi tartibli nukleofil almashinish (S_N1) mexanizmi bo'yicha ikki bosqichda sodir bo'ladi. Jarayonning birinchi bosqichi galogen alkillning qaytar dissotsialanishi hisoblanadi.



Dissotsialanish monomolekulyar jarayon bo'lib, juda sekin boradi. Buning natijasida karboniy ion ($(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan karboniy ion erituvchi molekulasiga bilan juda tez ta'sirlashadi:



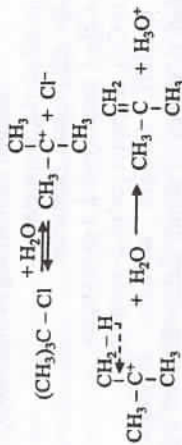
Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lanadi va faqat galogenli alkillning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Galogenalkillarining gidrolizi yuqorida ko'rib chiqilganidan boshqacha yo'nalishda ham borishi mumkin.

Bunda jarayon galogen alkildan galogen vodorodlar ajralib chiqishi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayonlar E_1 (monomolekulyar elimirlash, ya'ni ajralib chiqish) yoki E_2 (biomolekulyar) mexanizm orqali sodir bo'ladi.

Jarayon E_1 mexanizm bo'yicha sodir bo'lganda qandaydir reagent (ta'sir etuvchi) bo'lishi talab etilmaydi, ammo unda ion hosil qiluvchi erituvchi bo'lishi shart. Jarayonni quyidagi tenglamalar ko'rinishida ifodalash mumkin:



E_1 mexanizm bo'yicha galoidvodorod ajraladigan jarayonlar ko'pincha S_N1 mexanizm bilan boruvchi nukleofil almashinish jarayonlari bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Alkil guruhining tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lishi, olefin hosil bo'lish unumining ortishiga sabab bo'ladi.

Nukleofil almashinish jarayonida galoidlarning almashinish faolligi quyidagi tartibda o'zgaradi:

$$J > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$$

8-mavzu. Alifatik qator uglevodorodlarning monogalogenli hosilalari

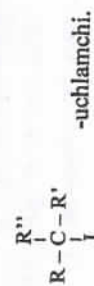
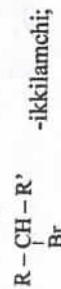
Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomini galogen atomlariga almashinishdan hosil bo'lgan birikmalarga uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

Uglevodorod radikalining tabiatiga qarab ular to'yingan, to'yinmagan va aromatik galogenli hosilalarga tarkibidagi galogen atomlari soniga ko'ra esa bir va ko'p galogenli hosilalarga bo'linadilar.

To'yingan uglevodorodlarning monogalogenli hosilalari

To'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalarini galogen alkillar deb ataladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$.

Bu yerda $\text{X} = -\text{F}; -\text{Cl}; -\text{J}; -\text{Br}$ bo'lishi mumkin. Galogen atomining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi galoid alkilarga bo'linadilar:



Izomeriyasi va nomlanishi. Emperik nomenklatura bo'yicha galogen alkillarning nomini molekuldagi uglerod radikalini nomiga galogen nomini qo'shib hosil qilinadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha esa galogenning uglerod uzun zanjiridagi joyini raqamlar bilan ko'rsatilib, to'yingan uglevodorodning nomi o'qiladi. Galogen alkillarning izomeriyasi ularning uchinchi vakilidan boshlanadi. Ular izomerlarining soni tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan ko'p.

Galogen alkillarning nomlanishi:

CH₃-Cl metil xlorid, xlorometan

CH₃-CH₂-Br etil bromid, brometan

CH₃-CH₂-CH₂-J propil yodid, 1-yodopropan

CH₃-CH(J)-CH₃ izopropil yodid, 2-yodopropan

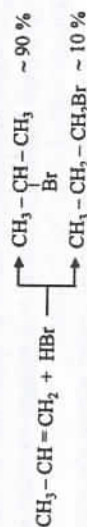
Olinish usullari. Galogen alkillarni to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlardan, to'yingan bir atomli spirtlardan olish mumkin.

To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida galogenlab galogen alkillarni olish sanoatda katta ahamiyatga ega. Bu usulni biz oldingi bobda ko'rib chiqqan edik.



Bu usulning afzalligi shundan iboratki, bunda dastlabki moddalar sifatida arzon sanoat ashyolari ishlatiladi va jarayonning natijasida qimmatli mahsulot olinadi. Usulning kamchiligi sifatida jarayon natijasida bir galogenli hosilalar bilan birga ko'p galogenli birikmalarning hosil bo'lishini, buning natijasida kerakli mahsulotni ajratib olishning murakkablashuvini ko'rsatish mumkin.

1. Etilen uglevodorodlariga galoid vodorodlarni biriktirib, galogen alkillar olish eng qulay usul hisoblanadi. Bunda kerakli mahsulot yuqori unum bilan hosil bo'ladi:



2. Galogen alkillarni to'yingan bir atomli spirtlardagi gidroksil guruhini galogeniga almastirib olish mumkin. Bunda spirtlarga galoid vodorodlar, fosforning galogenli birikmalari yoki tionil xlorid bilan ta'sir ettiriladi:

a) galoid vodorodlar ta'siri:



yoki



b) fosforli galogenli hosilalarning ta'siri:



v) spirtlardan galogen alkillar olishda eng qulay usul ularga tionil xlorid bilan ta'sir etish hisoblanadi:



Bunda hosil bo'lgan galogen alkil juda osonlik bilan ajratib olinadi.

Uchlamchi spirtlardagi gidroksil guruhi galogeniga juda osonlik bilan almashinadi. Birlamchi spirtlardan galogen alkillar olishda katalizatorlar ishlatiladi. (ZnCl₂, H₂SO₄, ...).

4. Ftorli galogen alkillarni yuqoridagi usullar yordamida olib bo'lmaydi. Ularni asosan uglevodorodlarni xlorli, bromli yoki yodli hosilalariga simob, kumush, kobalt, surma kabi metallarning floridlari bilan ta'sir etib olinadi:



Fizik va kimyoviy xossalari. Galogenalkillarning fizik xossalari galogen atomining tabiatiga va uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Oddiy sharoitda metil-, etil-, propil- va butilfloridlar, metil-, etilxlorid, metil bromidlar gaz, qolganlari suyuqlik, yuqori alkillari qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari florli galogen alkillardan yodli galogen alkillarga qarab ortib boradi. Galogen alkillar qutbli kovalent bog' hosil qilib tuzilgan.

Infraqizil spektrlarda C-F bog'lanishi 1000-1350 sm⁻¹, C-C bog'lanishi esa 600-800 sm⁻¹ to'lqin uzunligiga mos xarakterli chiziqliq hosil qiladilar.

Galogen alkillar kimyoviy jihatdan juda aktiv birikmalardir. Ular uchun asosan nukleofil almashinish jarayonlari xosdir. Bundan tashqari, ular turli organik molekular tarkibiga alkil radikalarni kirituvchi muhim vosita hisoblanadilar.

Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Galogen alkillarning gidrolizi.

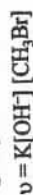
Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



Galogen alkillarning gidrolizlanish jarayonining tezligi galogen alkillning tuzilishiga, galogen atomining tabiatiga, erituvchining tabiatiga va qator omillarga bog'liq bo'lib, turli yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin. Birlamchi galogen alkillarning gidrolizlanishi ikkinchi tartibli nukleofil almashinish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi. Buni metil bromid misolida ko'rib chiqadigan bo'lsak:



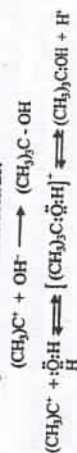
Bunda reaksiyaning tezligi gidroksil ionlari, galogen ionlar va galogen alkillning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni



Uchlamchi galogen alkillingarning gidrolizlanish jarayoni birlamchi tartibli nukleofil almashinish (S_N1) mexanizmi bo'yicha ikki bosqichda sodir bo'ladi. Jarayonning birinchi bosqichi galogen alkinining qaytar dissotsialanishi hisoblanadi.



Dissotsialanish monomolekulyar jarayon bo'lib, juda sekin boradi. Buning natijasida karboniy ion ($(CH_3)_3C^+$) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan karboniy ion erituvchi molekulasi bilan juda tez ta'sirlashadi:

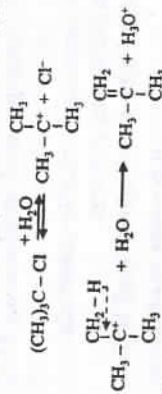


Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi va faqat galogenli alkinning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni

$$v = k [(CH_3)_3CBr]$$

Galogenalkillingarning gidrolizi yuqorida ko'rib chiqilganidan boshqacha yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunda jarayon galogen alkillardan galogen vodorodlar ajralib chiqishi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayonlar E_1 (monomolekulyar elimirlash, ya'ni ajralib chiqish) yoki E_2 (biomolekulyar mexanizm orqali sodir bo'ladi).

Jarayon E_1 mexanizm bo'yicha sodir bo'lganda qandaydir reagent (ta'sir etuvchi) bo'lishi talab etilmaydi, ammo unda ion hosil qiluvchi erituvchi bo'lishi shart. Jarayonni quyidagi tenglamalar ko'rinishida ifodalash mumkin:

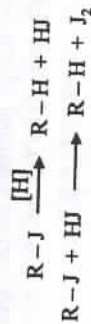


E_1 mexanizm bo'yicha galoidvodorod ajraladigan jarayonlar ko'pincha S_N1 mexanizm bilan boruvchi nukleofil almashinish jarayonlar bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Alkil guruhining tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lishi, olefin hosil bo'lish unumining ortishiga sabab bo'ladi.

Nukleofil almashinish jarayonida galoidlarning almashinish faolligi quyidagi tartibda o'zgaradi:



2. Galogenalkilling qaytarilishi. Galogenalkilling katalitik gidrogenlaganda yoki ularga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda to'yingan uglevodorodlarga qaytariladi:



3. Tegishli sharoit yaratilgan taqdirda (erituvchi, harorat va boshqalar) galogen alkillardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomi bilan almashirish mumkin:



Bunda dastlabki galogen alkil hamda ularga ta'sir etayotgan tuzlar va jarayon natijasida hosil bo'layotgan moddalarning eruvchanligi hisobga olinadi.

4. Galogen alkillarga alkogolyatlar bilan ta'sir etilganda oddiy efirlar hosil bo'ladi:



Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorodlar hosil bo'ladi.

5. Galogenalkillingning organik kislotalar tuzlari bilan qo'shib qizdirilganda murakkab efirlar hosil bo'ladi:



6. Galogen alkillar ammiak va uning hosilalari bilan o'zaro ta'sir etib, aminobirikmalarni hosil qiladilar:



Qo'shimcha mahsulot sifatida bu holda ikkilamchi, uchlamchi aminlar, to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi.

7. Galogen alkillarning sianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siri natijasida nitril va izonitrillar hosil bo'ladi. Nitril va izonitrillar aminobirikmalar, kislota amidlari va kislotalar olishda xom ashyo bo'lganligi sababli jarayon katta ahamiyat kasb etadi:



8. Galogen alkillarni kumush nitriti bilan qo'shib qizdirilganda nitrobirikmalar va nitrit kislota efirlari hosil bo'ladi.

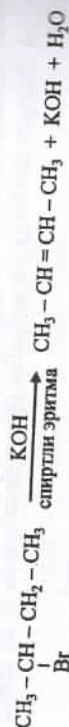


9. Galogen alkillarga metallar bilan quruq efir ishtirokida ta'sir etilganda metallorganik birikmalar hosil bo'ladi. Agar metall sifatida litiy ishlatilsa, sof metallorganik birikma, magniy ishlatilsa, aralash metallorganik birikma hosil bo'ladi.



Keyingi jarayoni Grinyar kashf etgan bo'lib, u shu jarayonni kashf etib o'rgangani uchun halqaro Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. SN_2MgJ Grinyar reaktivi deb yuritiladi.

10. Galogen alkilar ishqorning spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda olefinlar hosil qiladilar:



Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Metil va etil xloridlari sanoatda metanga xlor ta'sir ettirib yoki etilenga temir xlorid ta'sirida vodorod xlorid birlashtirib olinadi. Ular asosan tetraetilqo'rg'oshin olishga sarf bo'ladi:



Tetraetilqo'rg'oshin benzinning oktan sonini oshirish uchun ishlatiladi. Etil xloriddan tabobatda og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida ham foydalaniladi.

9-mavzu. To'yingan uglevodorodlarning ko'p galogenli hosilatlari.

Nomlanishi va izomeriyasi. Agar ikki yoki undan ortiq galogen bitta uglerod atomida joylashgan bo'lsa ularni geminal ko'p galogenli birikma, yonma-yon uglerod atomlarida joylashgan bo'lsa, vitsinal ko'p galogenli birikma deyiladi. Ko'p galogenli hosilalar quyidagicha nomlanadi:

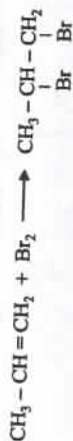
Formulasi	Empirik nomenklatura	Sistematik nomenklatura
CH_2Cl_2	bo'yicha nomi	bo'yicha nomi
CHCl_3	Metilen xlorid	Dixlorometan
CCl_4	Xloroform	Trixlorometan
$\text{CH}_3 - \text{CHBr}_2$	Uglerod (IV) xlorid	Tetraxlorometan
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	Etiliden bromid	1,1-dibrometan
	Etilen xlorid	1,1-dixloroetan

Olinish usullari. To'yingan uglevodorodlarning ikki va ko'p galogenli hosilatlari parafinlarni galogenlash mahsulotlari orasidan ajratib olinishi mumkin.

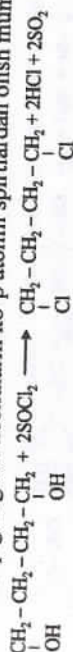
Geminal ikki galogenli hosilalar aldegid va ketonlarga PCl_5 ta'sir ettirib olinadi:



Vitsinal ikki galogenli hosilalar etilen uglevodorodlariga galogenlar ta'sir ettirib olinadi:



Ikki va ko'p galogenli hosilalarni ko'p atomli spirtlardan olish mumkin:



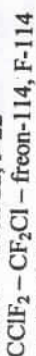
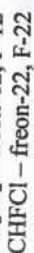
Sanoatda xloroform etil spirtiga yuqori haroratta xlor ta'sir ettirib olinadi. Bunda dastlab xloral hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan xloralni ishqor bilan qizdirilganda xloroform va chumoli kislotani tuziga parchalanadi:



To'yingan uglevodorodlarning ko'p galogenli hosilatlari orasida bir vaqtning o'zida xlor hamda flor saqlovchi birikmalarning ahamiyati kattadir. Ularni freonlar deb ataladi.



Freon-12 ni CCl_4 ga HF ta'sir ettirib olinadi:



Freonlar sovutuvchi vosita sifatida, ayrimlari narkoz sifatida zaharli kimikatlarda ishlatiladi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki va ko'p galogenli hosilalar zichligi katta bo'lgan suyuqlik yoki qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydilar.

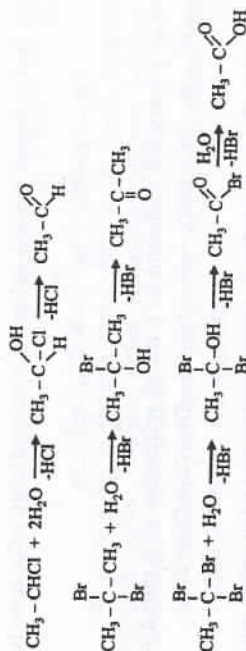
Ular kimyoviy hususiyatlari bo'yicha bir galogenli alkilarning xossalari taktiraydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Ikki va ko'p galogenli hosilalarning kimyoviy hususiyatlariga misollar keltiramiz.

1. **Gidrolizlanishi.** Vitsinal ikki galogenli hosilalarning gidrolizlanishidan ikki atomli spirtlar hosil bo'ladi:



Geminal ikki yoki uch galogenli hosilalarning gidrolizlanishi natijasida aldegid, keton va kislotalar hosil bo'ladi.

Jarayonlar bosqichli boradi:

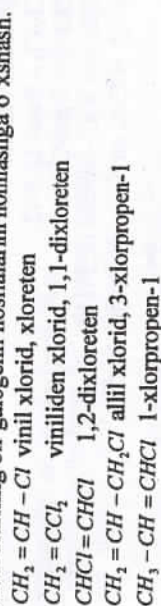


Ishtatlashi. To'yingan uglevodorodlarning ikki va ko'p galogenli hosilalari asosan erituvchi sifatida tabobatda, zaharli ximikatlarda olishda ishlatiladi.

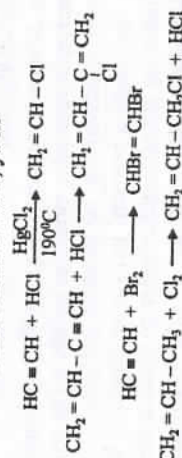
10-mavzu. To'yinmagan galogenbirikmalar.

Tuzilishida galogen atomlari bilan birga qo'shbog' yoki uchbog'lar bo'lgan birikmalarga to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

Nomlanishi va izomeriyasi. Bularning nomlanishi to'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalarini nomlashga o'xshash.



Olinish usullari. Bularni etilen, asetilen uglevodorodlariga galogen yoki vodorodlar ta'sir ettirib olish mumkin, ya'ni

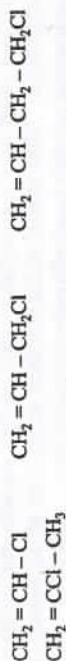


Bu jarayonlarning borish sharoitlari yuqorida to'liq keltirilganligi uchun bu haqda to'xtab o'tirmaymiz.

Fizik va kimyoviy xossalari. Bularning fizik xossalari umumiy qonuniyatlar kuzatiladi.

Kimyoviy xossalari bo'yicha ularni quyidagi guruhlariga bo'lish mumkin:

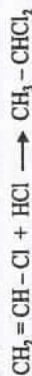
- galogen qo'shbog'ni yonidagi uglerod atomi bilan bog'langan (I);
- galogen qo'shbog'ga nisbatan α -holatdagi uglerod atomi bilan bog'langan (II) va v) galogen qo'shbog'dan uzoqdagi uglerod atomi bilan bog'langan (III).



Galogen qo'shbog'ning yonidagi uglerod atomi bilan bog'langan birikmalarda galogen kam qo'zg'aluvchan bo'lib, bu birikmalar asosan biriktirib olish jarayonlariga kirisha oladilar. Ularda elektron bulutlar quyidagicha yo'nalgan:



Shuning uchun ularga turli molekullarning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



Ayrim vakillari. Bularning orasida vinil xlorid, 2-xlorbutadiyen-1,3 va tetraforetilen katta ahamiyatga ega.

Vinilxlorid 13,8°C da suyuqlanadigan gaz bo'lib, sanoatda asosan atsetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi. Vinilxloridning polimerlari sun'iy charrn, linoneum va boshqalar tayyorlashda ishlatiladi.

2-xlorbutadiyen-1,3 (xlorpropen), vinilatsetilenga vodorod xlorid ta'sir ettirib olinadi. U 359°C da qaynaydi. Asosan yonmaydigan kauchuk va rezinalar tayyorlashda ishlatiladi.

Tetraforetilen. 76,3°C da qaynaydigan gaz. Sanoatda freon-22 ni piroliz qilib olinadi.

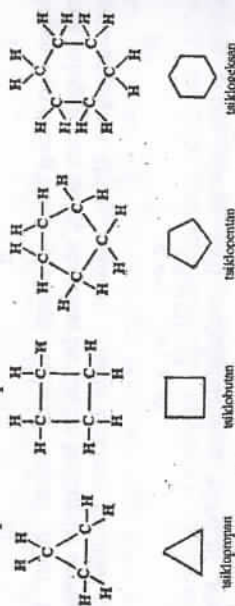
Tetraforetilenning polimerlari teflon deb ataladi. Ular -70 dan 250°C gacha bo'lgan oraliqda organik erituvchilar, mineral kislotalar va ishqorlar ta'siriga chidamli bo'lganligi uchun metallarni agressiv vositalar ta'siridan himoya qilishda ishlatiladi.

11-mavzu. Sikloalkanlar

Sikloalkanlarning nomlanishi va izomeriyasi

Uglerod atomlari uglevodorodlarda nafaqat to'rt yoki tarmoqlangan zanjirlar, balki sikllar ham hosil qilishi mumkin. Eng oddiy siklik uglevodorodlar sikloalkanlar bo'lib, ular alkanlardan ikkita vodorod atomi ajralishi va siklini yopilishi tufayli hosil bo'ladi. Monosiklik sikloalkanlar uchun umumiy formula alkenlar kabi C_nH_{2n} bo'ladi. Sikloalkanlarni sikloparafinlar yoki naftenlar deb ham ataladi. Ammo ikki, uch, to'rt va undan ham ko'p sikllar tutgan sikloalkanlar ma'lum. Sikllar bir, ikki, uch va undan ham ko'p umumiy uglerod atomi tutishi mumkin. Natijada vodorod atomlari soni kamayib boradi va polisiklik sikloalkanlarni umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ dan C_nH_n gacha bo'lishi mumkin. Shuningdek, siklda bir, ikki va uchta qo'shbog' tutgan siklik uglevodorodlar ham ma'lum bo'lib, ular sikloalkanlar, sikloalkadienlar va sikloalkatrienlar deyiladi.

Sikloalkanlar sikl kataligiga, sikllar soniga va sikllarni biriktirish usuliga ko'ra farqlanadi. Monosiklik sikloalkanlarni nomi mos alkanlar nomiga *siklo-* old qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi:



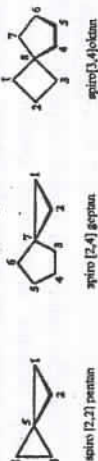
Siklopropan va siklobutan ayrim hollarda kichik siklli sikloalkanlar ham deyiladi. Siklda uglerod atomlari soni olti bilan cheklanmaydi. Uglerod atomlari soni ko'p (14 dan yuqori) sikloalkanlar makrosiklik deyiladi. Sikldagi qo'sh bog'lar alken va alkadiyenlardagi kabi belgilanadi.

Monosiklik sikloalkanlardan almashingan sikloalkanlar hosil bo'ladi:



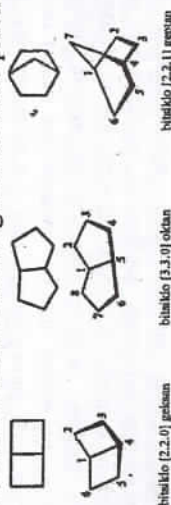
Agar sikloalkan molekulasida o'rinsoslar soni ikki yoki undan ko'p bo'lsa, moddani nomlaganda uglerod atomlari nomerlanadi.

Ikki umumiy siklli sikloalkanlar *bisiklik* deyiladi. Agar ikkita sikl bitta umumiy uglerod atomiga ega bo'lsa, ular *spiroalkanlar* sinfini tashkil qiladi:



Spiroalkan nomi mos alkan nomidan tuziladi va kvadrat qavslarda umumiy uglerod atomining har bir tomonida nechadan uglerod atomi joylashgani yoziladi. Spiroalkanlarda sikllar tugundagi uglerod atomining *sp³*-gibridlanishi taqozo qilganidek o'zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashadi. Spiroalkanlarni nomertlash kichik sikldan boshlanadi, tugun uglerodi oxirgi qilib nomerlanadi.

Agar sikl ikki yoki undan ortiq umumiy uglerod atomlariga ega bo'lsalar, ular *bisikloalkanlar* deyiladi. Ayrim hollarda ularni *ko'priq uglerodvorodlar* deb ham ataydilar, chunki bir siklning ikkita uglerod atomi ko'priq hosil qiladi:



Bisikloalkan nomida kvadrat qavslarda uchta son yoziladi, ular tugundagi uglerod atomlarini o'zaro uchta ko'priq bilan biritiruvchi zanjirdagi uglerod atomlarini ko'rsatadi. Almashinganlarni nomlash uchun uglerod atomlari tugundagidan boshlab nomerlanadi. Oldin bisikloalkaning asosiy sikli (ko'p uglerod atomlari tutgan sikl), keyin ko'priq uglerod atomlari nomerlanadi. Nomerlash tugundagi birinchi uglerod atomidan ikkinchisiga tomon eng uzoq yo'l bilan boradi, masalan:



Sikloalkanlar izomerlarining soni tegishli teng uglerod atomlari tutgan alkanlar izomerlari sonidan bir necha marta ko'p. Bunga sabab, ularda struktura (tuzilish) izomeriyasi bilan bir qatorda izomeriyaning boshqa turlarini ham mavjudligidir.

Masalan: C_6H_{14} tarkibli alkanlar uchun beshta izomer mavjud bo'lsa, C_6H_{12} tarkibli sikloalkanlar uchun mavjud bo'ladigan izomerlarning soni 10 dan ortiqdir.

Halqadagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



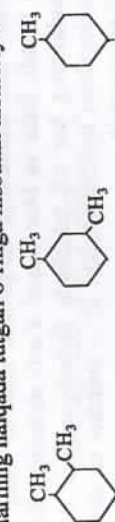
etilsiklobutan
siklogeksan

O'rinsosarlardagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



metilpropilsiklopropan
dietsiklopropan

O'rinsosarlarning halqada tutgan o'rni ga nisbatan izomeriya:



1,2-dimetil-siklogeksan
siklogeksan

1,3-dimetil-siklogeksan

1,4-dimetil-

Agar halqada bitta o'rinosar bo'lsa, unday birikmalar uchun stereoizomeriya mavjud bo'lmaydi. Ikki almashgan sikloalkanlarda geometrik izomerlar mavjud bo'ladi.

Dialmashgan planar sikloalkanlar uchun ushbu o'rinosarlarni fazoviy joylashishi farqlanishi mumkin. O'rinosarlar sikl tekisligini bir tomonida (sis-izomer) yoki qarama-qarshi tomonida (trans-izomer) joylashishi mumkin, masalan:



Sikloalkanlarning tuzilishi. Bayerning kuchlanish nazariyasi. Saks va Mor nazariyasi.

Uch va to'rt a'zoli halqalarning beqarorlik, besh, olti va yuqori a'zoli halqalarning barqarorlik sabablarini Bayer o'zining kuchlanishlar nazariyasida quyidagicha tushuntiradi. Halqa qanchalik kichik bo'lsa, sikl yuqori kuchlanish ostida mavjud bo'ladi. Halqa kattalashishi bilan kuchlanish kamayib boradi. Bayer uglevodorodlarning ochiq zanjir hosil qilgandagi fazoda joylashishida uglerod va vodorod orasidagi bog'lar orasidagi burchak ($109^{\circ}28'$) va yopiq zanjir hosil qilgandagi holati orasidagi farqni Bayer kuchlanishining mezoni sifatida qabul qiladi.

Masalan, propandagi uglerod va vodorod atomlari orasidagi burchak ($109^{\circ}28'$) ga teng. siklopropandagi uglerod va vodorod atomlari orasidagi burchak ($109^{\circ}28' - 60^{\circ}$): $2 = 24^{\circ}44'$ ga teng. SHuning uchun siklopropandagi 3 ta uglerod atomi bitta tekislikda yotadi va katta kuchlanish ostida bo'ladi. Hamma uglerod atomlari bir tekislikda yotganda siklobutan va siklopentanda ($109^{\circ}28' - 90^{\circ}$): $2 = 9^{\circ}44'$ va ($109^{\circ}28' - 108^{\circ}$): $2 = 0^{\circ}44'$ ga teng. Lekin to'rt va besh a'zoli halqalar tekis joylashgan emas.

Bayerning kuchlanishlar nazariyasi katta halqalarning mavjud bo'lishini inkor qiladi. Lekin hozirgi kunda tuzilishida 30 dan ortiq uglerod bo'lgan yopiq zanjirli birikmalar sintez qilib olingan va ular o'ta barqaror birikmalar ekanligi aniqlangan.

Yuqori a'zoli sikllarning barqarorlik sababini Saks va Mor nazariyasi tushuntirib beradi. Saks va Mor yuqori a'zoli sikllarning barqarorlik sababini ular molekulasining har xil tekislikda joylashganligida deb tushuntiradilar. Masalan, siklogeksan molekulasini ikki xil - «vanna» va «kreslo» ko'rinishida mavjud bo'lishi mumkin.



«vanna» konformatsiya

«kreslo» konformatsiya

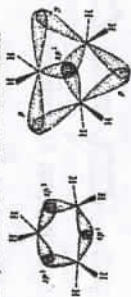
Bunday konformatsiyalarning mavjud bo'lishining sababi halqadagi uglerod atomlarining bitta tekislikda yotmasligidir.

Sikloalkanlar sikldagi uglerod soniga ko'ra bir - birlaridan tuzilishi bo'yicha farq qiladi. Shuning uchun ayrim vakillarini alohida ko'rib chiqamiz.

Siklopropan. Siklopropan molekulasini uchburchak shaklida bo'ladi. HCH burchak juda katta bo'lib, tetraedrik uglerod atomi burchagiga mos kelmaydi.

Siklopropan sikli hosil bo'lishida tetraedrik burchaklar 60° gacha kamayishi kerak, valent burchaklar kuchlanishi sodir bo'ladi. O'z vaqtida A. Bayer (1885) siklopropani yuqori reaksiya qobiliyatini valent burchaklar kuchlanishi bilan tushuntirgan - Bayerni kuchlanish nazariyasi.

Siklopropanda bog'lar tabiati propan va propandagi kabi oddiy emas. Siklopropanda C - C bog'ni sp^3 - gibridlangan orbitalar qoplanishidan hosil bo'lishida qisman qoplanish kuzatiladi. Egilgan orbitalar («banan bog'lar», 19 - rasm) hosil bo'lishi mumkin.



19 - rasm. Tashqi qisman molekulasida bog'lar hosil bo'lishi

Agar siklopropanda uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi deb taxmin qilsak, bog'lar p-orbitalarni qisman qoplanishidan hosil bo'lishi, sikl markazida esa sp^2 -gibridlangan orbitalar ta'sirlashish kerak edi. Ehtimol, siklopropan bog'larini hosil bo'lishida sof sp^3 - yoki sp^2 -gibridlanishga ega bo'lmagan atom orbitalari ishtirok qilar. p-orbitalni siklopropan bog'larini hosil bo'lishiga xisssasi haqida uning ionlanish energiyasi nisbatan past bo'lishidan xulosa qilish mumkin (propan uchun 11,5 eV, siklopropan uchun 10,5 eV, propen uchun 9,7 eV).

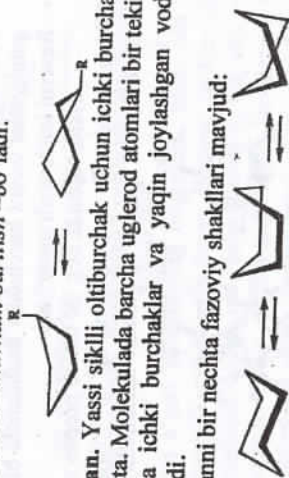
Siklobutan. Siklobutan molekulasini C - C bog'i uzun ($0,157 \text{ nm}$) bo'lgan kvadrat shaklida bo'ladi. Siklobutaning eng katta o'ziga xosligi shundaki, to'rtta uglerod atomi bir tekislikda joylashmaydi. Bunday tuzilishga vodorod va o'rinosarlar atomlarini o'zaro ichki molekulyar itarilishi sabab bo'ladi. Bitta uglerod atomi uchta uglerod atomi tekisligidan 25-30 gacha siljishi mumkin. Bu monoalmashgan siklobutanlar ikkita konformatsiyada mavjud bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi:



PMR ko'rsatishicha konformatsiyalar orasida tezkor muvozanat mavjud bo'ladi va uni faqat past haroratlarda to'xtatish mumkin.

Siklobutanda valent burehaklar siklopropanga nisbatan kam kuchlangan, atom orbitalarni qoplanishi katta bo'ladi, shuning uchun uning barqarorligi oshadi.

Siklopentan. Siklopentan molekulasida to'g'ri beshburchak hosil qiladi, uning ichki burchagi (108°) tetraedrlikka yaqin. Ammo siklopentan molekulasida barcha uglerod atomlari bir tekislikda yotmaydi. Vodorod atomlari orasidagi itarilish kuchi hisobiga ikkita uglerod atomi sikl tekisligidan siljigan bo'ladi. Siklopentanda uglerod atomlarini ma'lum joyi yo'q bo'lib, ular doimo to'liqsimon harakatda — *mayhum burilish* — bo'ladi:



Siklogeksan. Yassi siklli otiburchak uchun ichki burchak 120° bo'lib, u tetraedrikan katta. Molekulada barcha uglerod atomlari bir tekislikda yotmaydi, buning natijasida ichki burchaklar va yaqin joylashgan vodorod atomlarini itarilishi kamayadi.

Siklogeksanni bir nechta fazoviy shakllari mavjud:

Eng barqarori «kreslo» konformatsiyasi
«noto'g'ri vanna» konformatsiyasi
«twist-konformatsiya» ham mavjud bo'lib
nisbatan beqaror.

«Kreslo» konformatsiyasidagi siklogeksanda bir – biridan fazoviy joylashishi bilan farq qiladigan ikki tur vodorod atomlari mavjud bo'ldi: H_a (aksial holat) va H_e (ekvatorial holat):



Monoalmashingan siklogeksanlar uchun «kreslo» shaklidagi ikkita konformer boʻladi (yana bir nechta «vanna» shaklida):

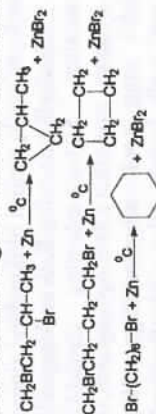


Aksial va ekvatorial konformerlarni bir – biriga oʻtishi sikl inversiyasi
 aks - metiltsitologeksan ekv - metiltsitologeksan

Sikloalkanlarning olinish usullari

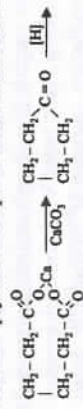
1. Sikloalkanlar neft tarkibida bo'ladi. Shu sababli ular neft tarkibidan ajratib olinadi.

2. Sikloalkanlarni olishning umumiy usuli turli uglerod atomlarida galoid atomlarini tutuvchi digaloid birkimlarga rux metalini ta'sir ettirib olishdir. M-n:

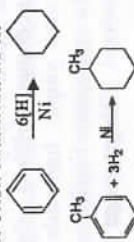


Bu usulda uch atomli sikloalkanlar oson hosil bo'ladi.

3. Ikki asosli karbon kislotalar kalsiyl yoki bariyli tuzlarini quruq haydash va hosil bo'lgan siklik ketonni qaytarish orqali sikloalkanlar olinadi

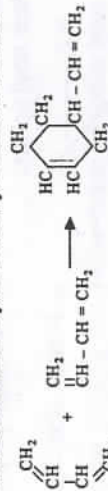


4. Siklogeksan halqasini tutgan birikmalarni benzol va uning gomologlarini gidrogenlab ham olish mumkin. M-n:

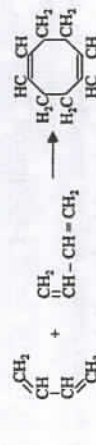


Aromatik uglevodorodlarni qaytarib sikloalkanlar olish jarayoni 200-300 atm bosimi ostida boradi.

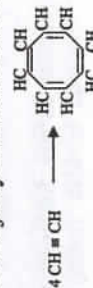
5. Diyen uglevodorodlaridan foydalanib 6 va 8 a^o zoli sikloalkanlarni olish mumkin. 6 a^o zoli siklik birlikmalar diyen sintezi yordamida olinadi:



Bu jarayon maxsus katalizatorlar yordamida olib borilganda 8 a'zoli halqa hosil bo'ladi:



6. Atsetilen nikel va kobalt karbonillari katalizatorligida o'zaro birikib siklooktatetrayenni hosil qiladi. Bu jarayonni nemis olimi Reppe o'rgangan.



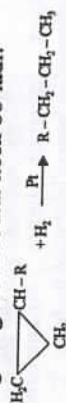
7. Keyingi yillarda polshalik olimi Rujehka ikki asosli karbon kislotalarining toriyli tuzlarini quruq haydash orqali halqasida 30 va undan ortiq uglerod atomi saqlagan yopiq zanjirli birikmalarni sintez qilib oldi.

Sikloalkanlarning fizik va kimyoviy xossalari

Fizik xossalari. Sikloalkanlarning dastlabki vakillari gazsimon, siklopentandan boshlab suyuqlik. Ularning qaynash, suyuqlanish haroratlari, zichliklari tegishli teng sonli alkanlarnikiga nisbatan katta. Halqadagi uglerodlarning soni ortib borishi bilan sikloalkanlarning qaynash haroratlari ortib boradi.

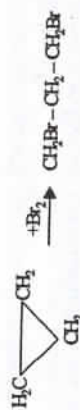
Kimyoviy xossalari. 3-a'zoli sikloalkanlar galogenlash, gidrogalogenlash, gipogalogenlash kabi kimyoviy jarayonlarga oson kirisha oladilar. Reaksiya vaqtida C-C bog'i uziladi halqa ochiladi.

1. Gidrogenlash reaksiyasi. Vodorod siklopropan va uning gomologlariga etilen uglevodorodlariga qaraganda qiyinchilik bilan birikadi. Bu reaksiya yuqori haroratda platina, palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida boradi. Reaksiya natijasida to'yingan uglevodorodlar hosil bo'ladi:

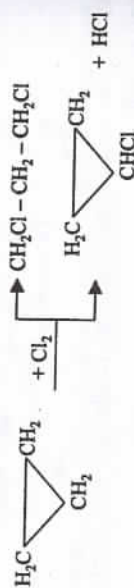


Siklobutanga vodorodning birikishi siklopropanga nisbatan yuqori haroratda boradi. Yana ham yuqori haroratda vodorod siklopentanga ham birikishi mumkin. Siklogeksanga vodorod birikmaydi.

2. Galogenlash reaksiyasi. Siklopropanga brom bilan ta'sir etilganda 1,3-dibromopropan hosil bo'ladi:



Siklopropanni xlorlash reaksiyasida 1,3-dixloropropan bilan birga xlor siklopropan ham hosil bo'ladi:



Siklobutan va uning gomologlari brom bilan qiyinchilik bilan yuqori haroratda reaksiyaga kirishadilar.

Siklopentan va siklogeksan halqasi mustahkam va reaksiyalar vaqtida ochilmaydi, balki vodorodning almashtirishi sodir bo'ladi:



3. Vodorod galogenidlar ta'siri. Siklopropan va siklobutan vodorod galogenid bilan ta'sir etilganda birikish reaksiyasi sodir bo'ladi va halqa ochiladi:



Siklopentan va siklogeksan halqasi vodorod galogenid bilan reaksiyaga kiritilmaydilar.

4. Oksidlovchilar ta'siri. Oksidlash reaksiyasi yordamida sikloparafinlarni tegishli etilen uglevodorodlaridan farqlash mumkin. Siklopropan va uning gomologlari odatdagi haroratda ishqoriy muhitda kaliypermanganat ishtirokida juda sekin oksidlanadilar. Siklobutan va yuqori sikllar kaliypermanganat ishtirokida oksidlanmaydilar va bu bilan ular to'yingan uglevodorodlarni eslatadilar. Sikloparafinlarni kuchli oksidlovchilar yordamida oksidlash natijasida ikki asosli kislotalar hosil bo'ladi:



Bu reaksiya yordamida neft tarkibida uchraydigan siklogeksandan foydalanib kaprolaktam, naylon-4,6 va geksametilendiamin uchun zarur bo'lgan adipin kislotasi olinadi.

5. Nitrolash reaksiyasi. 5 va yuqori a'zoli sikllarni nitrolash to'yingan uglevodorodlarni nitrolashdagi kabi yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kislotasi yordamida amalga oshiriladi.

6. Izomerlanish va disproportsiyalanish reaksiyalari. Uch a'zoli sikloalkanlar yuqori harorat ta'sirida etilen uglevodorodlariga izomerlanadi:



To'rt a'zoli sikllar etilen uglevodorodlari hosil qilib parchalanadilar:



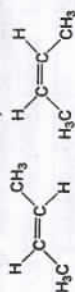
Sakkiz va undan yuqori a'zoli sikllar yuqori haroratda besh va olti a'zoli sikllar hosil qilib izomerlanadilar. Besh va olti a'zoli sikllar eng barqaror hisoblanadilar.

Siklopentanning alkalimashgan hosilalari yuqori harorat, katalizator va bosim ostida olti a'zoli halqa hosil qilib izomerlanadilar. Bu reaksiyadan sanoatda metilsiklopentandan siklogeksan hosil qilishda foydalaniladi:



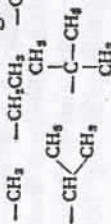
Olti va yetti a'zoli halqalar yuqori harorat, bosim va katalizator ishtirokida halqani kichraytirib yoki kengaytirib izomerlanishlari mumkin:

Alkenlarning struktura izomerlari soni alkanlarnikidan ko'p, chunki alkenlarda zanjir tarmoqlanishi izomeriyasidan tashqari, qo'sh bog' holati bo'yicha izomeriya ham mavjud. Bundan tashqari, alkenlar uchun fazoviy (geometrik) izomeriya ham xosdir: masalan, sis-buten-2 va trans-buten-2.

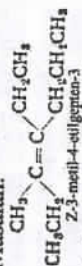


trans-buten-2

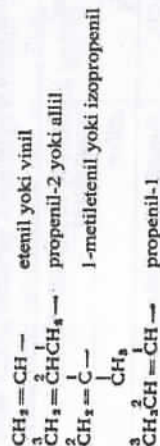
Odatiy sharoitda qo'sh bog'ga erkin burilish mavjud bo'lmaganligi sababli buten-2 da metil guruhlar qo'sh bog'ni bir qismi bo'ylab (sis-izomeriya) yoki turli tomonlarida (trans-izomeriya) kuzatilishi mumkin. Geometrik izomerlarni yozish uchun harflar ham qabul qilingan: sis uchun Z (nemischa zusammen – birgalikda) va trans uchun E (nemischa entgegen – qarama-qarshi). Agar qo'sh bog' yonida uch yoki to'rt o'rinbosar joylashsa, Z yoki E ni tanlash ikkita eng katta guruhni fazoda joylashishiga qarab tanlanadi. Uglevodorod o'rinbosarlarni kattaligi qo'yidagi qator bo'ylab oshib boradi:



Izomeri Z yoki E ga mansubligini aniqlash uchun qo'sh bog' yonidagi to'rtta o'rinbosarni ikkita eng kattasi tanlanadi. Agar ikkala o'rinbosar ham qo'sh bog' yotgan tekislikning bir tomonida yotsa izomer Z qatarga taalluqli bo'ladi, aks holda E-qator. Masalan:



Alkenlar qoldiqlari (alkenil guruhlar) nomi mos alkenlar nomiga -il qo'shimchasi qo'shib yasaladi. Ayrim alken qoldiqlari trivial nomini saqlab qolmoqdalar:

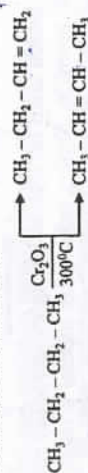


Alkenlarning olinish usullari.

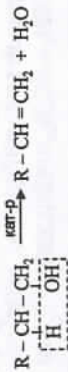
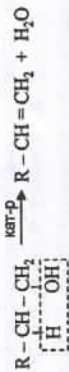
1. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan C_6H_{12} dan $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ gacha bo'lganlari ajratib olinadi.

2. Sanoatda etilen uglevodorodlarning dastlabki to'rt vakili neftni qayta ishlash ya'ni krekning mahsulotlari tarkibidan ajratib olinadi. Ularni yana toshko'mirmi koksga aylantirish vaqtida hosil bo'ladigan gazlardan ham ajratib olish mumkin.

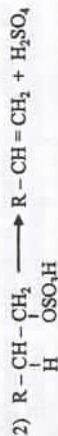
3. Sanoatda etilen uglevodorodlari asosan to'yingan uglevodorodlardan vodorodlarni tortib olish (degidrogenlash) orqali olinadi. Bu jarayonda katalizator sifatida xrom oksidi ishlatiladi:



4. Laboratoriya sharoitida etilen uglevodorodlari to'yingan bir atomli spirtlardan suvni tortib olish orqali olinadi.



Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat va fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor(V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug' fazada o'tkaziladigan bo'lsa, katalizator sifatida alyuminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislotada katalizatorligida o'tkazilganda spirtlardan etilen uglevodorodlarning hosil bo'lishi quyidagi mexanizm orqali sodir bo'ladi:



Bu jarayonda suv eng oson uchlamchi, so'ngra ikkilamchi va birlamchi spirtlardan ajralib chiqadi. Uchlamchi spirtlardan suv sulfat kislotaga bilan qo'shib haydalganda ham ajrala boshlaydi.

Spirtlardan suvning ajralib chiqishi. Zaysev qoidasiga binoan boradi, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajraladi, ya'ni:

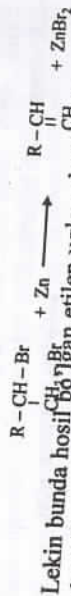


Spirtlardan suvni tortib olish jarayonida hosil bo'ladigan etilen uglevodorodi izomerlanishi mumkin. Shuning uchun bu jarayonni o'tkazilganda bitta uglevodorod emas, balki uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

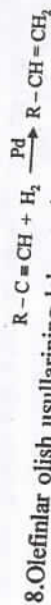
5. Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning galogenli hosilalaridan galoid vodorodni tortib olish orqali ham olish mumkin. Bunda galoid vodorodni tortib oluvchi vosita sifatida quruq ishqorning spirtidagi eritmasi, uchlamchi amin, xinolin va boshqalardan foydalaniladi. Galoidli hosila sifatida yodli yoki bromli hosilalari ishlatilganda yaxshi natija olinadi. Xlorli hosilalar bilan jarayon qiyinchilik bilan boradi:



6. Etilen uglevodorodlarini hosilalaridan ham olish mumkin: uglevodorodlarning ikki galogenli


$$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Zn} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + \text{ZnBr}_2$$

7. Etilen uglevodorodlarini atsetilenga palladiy katalizatorligida vodorod birlashtirib olish mumkin:

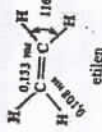


CH₃COOH ning qo'llaniladigani sirka kislotasi



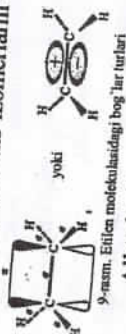
Alkenlarning tuzilishi

Etilenni elektronografik o'rganish molekulari geometriyasi



Etilen va boshqa alkenlarni tuzilishini tushuntirish uchun uglerod atomini sp^2 -gibridlanishi haqidagi gipoteza ilgari surliladi. Etilenda uglerod atomi sp^2 -gibridlangan orbitalar hisobiga uchta σ -bog' va p-orbitallar qoplanishi hisobiga bitta π -bog' hosil qiladi (9-rasm).
 $C=C$ bog'ni tuzilishi

$C=C$ bog'ni buritishi alkenlarda quyin kechadi, chunki bunda π -orbitalarni parchalanishi sodir bo'ladi, buning uchun esa ma'lum miqdordagi energiya talab qilinadi. Bir-biriga UB-nurlanish yoki yuqori harorata o'tuvchi parqaror sis- va trans-izomerlarni mavjudligi shu bilan tushuntiriladi.



Alkenlarni yuqori refraksiyasini, bir bog'ini energiyasini pasayishini, oson qutblanishini o'ziga xos bog' - π -bog' bo'lishi bilan tushuntirish mumkin. π -orbital elektronlari yadrodan uzoqda joylashadi, shuning uchun ular harakatchan, π -orbitallar energiyasi σ -orbitallar energiyasidan past bo'ladi. π -orbitaldan elektronni uzish σ -orbitaldan elektronni uzishga qaraganda kamroq energiya talab qiladi.

Elektronni uzish energiyasi ionlanish energiyasi (IE) bilan xarakterlanadi. Ayrim alkenlarning ionlanish energiyasi

Алкени	Етилен	Пропилен	2-метилпропен	2,3-диметилбутен-2
IE, eV	10,5	9,7	9,2	8,3

lonlanish energiyasi quyidagi jarayon bilan xarakterlanadi:



Aikenlarni IE si mos ug'rotd atomli alkanlarnikidan 1-1,5 eV ga past bo'ladi, demak, ularda elektronodonor xossalar kuchli ifodalangan. Metil guruhlarni kiritish IE ni pasayishiga moyillik qiladi.

π -elektron sistemaning harakatchanligini yutilishni elektron spektrlarida ham ko'rish mumkin. Yutilish maksimumi alkanlarga nisbatan uzunroq to'lqinlarda (180-200 nm) bo'ladi. Elektromagnit nurlanishni yutilishi bunda π -elektronlarni hayajonlanishi bilan bog'liq. Bog'lovchi π -orbitaldagi elektron ajratuvchi π -orbitalga o'tadi. Bunday elektron o'tish $\pi \rightarrow \pi^*$ bilan ifodalanadi. Hayajonlangan holatda π -elektronlar zichligi keskin o'zgaradi va C - C bog' bo'yicha erkin burilish imkoniyati paydo bo'ladi.

Tebranish spektrlarida alkil guruhlarini yutilishdan tashqari, qo'sh bog'ni 1640-1660 sm^{-1} va $\text{C} - \text{H}$ bog'ni 3000-3100 sm^{-1} da valent tebranishlari, shuningdek $\text{C} = \text{H}$ bog'ni 890-980 sm^{-1} da deformatsion tebranishlari kuzatiladi.

PMR spektrlarida 4,5-6 m.d. ($=C-H$) signallar xarakterli.

Alkenlarning fizikaviy xossalari

Alkenlarni gomologiy qatorini dastlabki n zolari (C_2-C_4) normal sharoitda gazlar, qolganlari – rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalar. Etilen va propen kuchsiz hidli. Uglерod soni oshishi va zanjir tarmoqlanishi bilan hid o'tkirlashib, shilimshik qatlamni yallig'lantirishi mumkin.

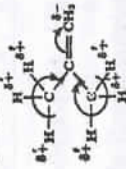
Alkenlarni mos alkanlarga qaraganda zichligi, nur sindirish ko'effitsiyenti va molekulyar refraksiyasi yuqori bo'ladi. Bog'lar refraksiyalari keskin farq qiladi, masalan: $R_c - c = 1,296$, ammo $R_{c-c} = 4,17$, bu qo'sh bog'ni qutblanuvchanligi yuqoriligini ko'rsatadi. Qo'sh bog'ni termokimyoviy energiyasi $E_{c-c} = 615$ kJ/mol, bu oddiy bog' energiyasidan yuqori $E_c - c = 344$ kJ/mol, ammo ikkita oddiy bog' yig'indisidan past. Bu bitta qo'sh bog' C - C bog'ga nisbatan oson uzilishini ko'rsatadi.

Etileinni dipol momenti no'lga teng, birlikma qutbsiz. Ammo simmetrik almashingan alkenlar, kichik dipol momentga ega, ularni molekulari qutbli, masalan:



Bu hol metil guruhlar qo'sh bog'dagi elektron zichlikni taqsimlanishini o'zgartirishini ko'rsatadi. Metil guruh elektronodonor guruh sifatida ta'sir qiladi va o'zini donor induktiv effektini (+I) namoyon qiladi. Shuningdek, C — H

bog'ni σ -elektronlarini qo'sh bog'ni π -elektronlari bilan ta'siri - o'ta tutashish (σ, π -tutashish) ham muvofiq qilinadi:



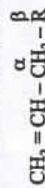
Elektronodonor (D) yoki elektronoakseptor (A) o'rinsosar ta'sirida qo'sh bog'ni qublanishini umumiy holda quyidagi shaklda ifodalashini mumkin:



Qo'sh bog' yoniga alkil guruhlar kiritish alken molekulasini termodinamik jihatdan barqarorlashtiradi. Bir hil tarkibli birikmalarning yonish issiqqligi qanchalik kichik bo'lsa, u shunchalik barqaror bo'ladi. Masalan, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ uchun $\Delta H_{\text{yonish}} = -2719 \text{ kJ/mol}$, $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ uchun esa $\Delta H_{\text{yonish}} = -2707 \text{ kJ/mol}$. Mos holda gidrogenlanish issiqqligi ham kamayib boradi.

Alkenlarning kimyoviy xossalari

Alkenlar uchun turli birikish, oligomerlanish, polimerlanish, oksidlanish va xattokki allil holatga o'rin olish reaksiyalari xos. Etilen uglevodorodlarining tuzilishida qo'sh bog'lar bo'lganligi sababli ular uchun turli molekullarni birlashtirib olish jarayonlari xosdir. Birikish sp^2 -gidridlangan holadagi uglerod-uglerod orasidagi π -bog'lanishning uzilishi hisobiga sodir bo'ladi. Olefinlar almashinish reaksiyalariga ham kirisha oladilar. Almashinish qo'sh bog'ga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodagi vodorodlar hisobiga boradi:



Birikish reaksiyalarida qo'sh bog' elektronlarining donori hisoblanganligi sababli, bu reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi.

Etilen uglevodorodlarining muhim kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

1. Birikish reaksiyalari.

1. Gidrogenlash. Alkenlar vodorodni foqat Pt, Pd, Ni kabi katalizatorlar ishtirokida birlashtirib oladilar:



Bunda etilen uglevodorodi katalizator yuzasida yutilib π -bog'larning uzilishi osonlashadi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H-H orasidagi bog'lanish bo'shashadi.



Etilenning gomologlari etilenga qaraganda vodorodni oson birlashtirib oladilar.

2. Galogenlash.

Olefinlar galogenlarni oson birlashtirib oladilar:

$$\text{R} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{R} - \underset{\text{Br}}{\text{CH}} - \underset{\text{Br}}{\text{CH}_2}$$

Galogenlash jarayonining tezligi galogenning tabiatiga bog'liq, galogenlash reaksiyasi fluor bilan olib borilganda jarayon portlash, yonish bilan boradi. Galogenlar olefinlarga radikal yoki ionli mexanizm bo'yicha birlashtirish mumkin.

Etilen uglevodorodlarga galogenlarning birikish reaksiyasi qo'sh bog' bo'lganligi ko'rsatuvchi sifat reaksiyasi bo'lib xizmat qiladi.

Galogenlarni etilen uglevodorodlarga ionli mexanizm bo'yicha birlashtirish elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi.

Dastlab etilen uglevodorodi elektrofil agent bilan π -kompleks hosil qiladi, so'ngra π -kompleks orqali mahsulot hosil bo'ladi:

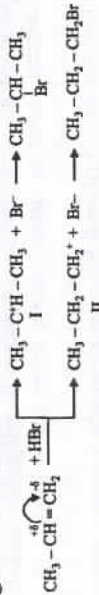


Etilen uglevodorodiga Br^+ ni birikish bosqichining tezligi eng kichik bo'lganligi uchun bu reaksiyani elektrofil birikish bilan boruvchi reaksiya deyiladi.

3. Gidrogalogenlash. Etilen uglevodorodlari vodorod galogenidlarini birlashtirib olib, alkil galogenidlarini hosil qiladilar. Reaksiya vodorod yodid bilan juda oson boradi.



Nosimmetrik olefinlarga galooid vodorodlarning birlashtirish V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq boradi. Bunda vodorod ko'p vodorod tutgan uglerod atomiga borib birlashtiradi:



I kationning hosil bo'lishi II kationning hosil bo'lishiga qaraganda oson, chunki nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgan etilen uglevodorodlarida elektron bulutining zichligi quyidagi ko'rinishda siljigan bo'ladi:



Shuning uchun dastlab vodorod kationlari elektron bulutiga nisbatan zich bo'lgan chekkadagi uglerod atomlariga borib birikadi.

Agar reaksiya peroksidlar ishtirokida olib borilsa, birikish Markovnikov qoidasiga teskari tartibda boradi (Karashning peroksid effekti). Peroksid birikmalar ta'sirida galoid vodorodlardan galogenlarning radikalari hosil bo'ladi:



Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



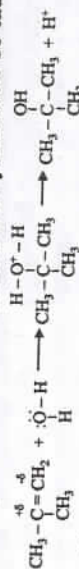
Bu oraliq modda reaksiyani davom ettirib oxirgi moddani hosil qiladi:



4. Gipogalogenlash. Olefinlarga gipogalogenlarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga nisbatan boradi:



5. Gidratlash. Olefinlar katalizator ishtirokida suvni biriktirib, bir atomli spirtlarni hosil qiladilar. Katalizator sifatida odatda konsentrlangan sulfat kislotasi ishlatiladi. Bunda jarayon karbokatyonli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi, ya'ni



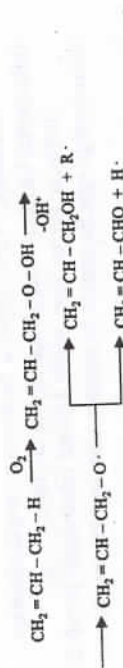
Olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, reaksiya shunchalik oson boradi va sulfat kislotaning konsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Masalan, etilengasuvni biriktirishda 96 – 98%-ni, propilengasuvni biriktirishda 75-80%-li sulfat kislotasi ishlatilsa, izobutilen suvni 34-50%-li sulfat kislotasi ishtirokida oson biriktirib oladi.

Hozirgi kunda sanoatda etil spirtining katta miqdori shu usul bilan olinmoqda. Katalizator sifatida sulfat kislotasi ishlatish qiyinchilik tug'dirgani uchun keyingi vaqtlarda jarayonni geterogen (qattiq) katalizator ishtirokida o'tkazilmoqda.

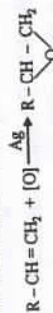
II. Oksidlanish reaksiyalari.

Oksidlanishi. Olefinlarning oksidlanishi natijasida reaksiya sharoiti va oksidlovchining tabiatiga qarab, oxirgi mahsulot sifatida turli xil kislorodli birikmalar hosil bo'ladi.

1. Olefinlar havo kislorodi bilan katalizatorlar (vismut, molibden, vanadiy oksidlari) ishtirokida yuqori harorat (380–450°C) da oksidlanishi natijasida to'yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, propenning oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:



2. Alkenlar kumush katalizatori ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanganda epoksid birikmalar hosil bo'ladi:



Bu yerda kumush katalizatori molekula holatidagi kislorodni atomar holatga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

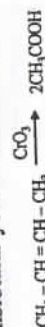
3. Alkenlar KMnO_4 bilan suvli eritmalarida kuchsiz ishqoriy sharoitda oksidlanganda glikollar hosil bo'ladi: Reaksiya E. E. Vagner (1888) tomonidan o'chirilgan.



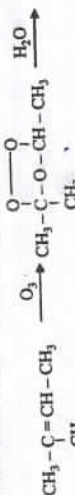
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



4. Kuchli oksidlovchilar (xromat kislotasi, nitrat kislotasi va boshqalar) etilen uglevodorodlari molekulasini qo'shibog' turgan joydan uzib yuboradi. Buning natijasida kislotalar yoki keton bilan kislotasi aralashmasi hosil bo'ladi.



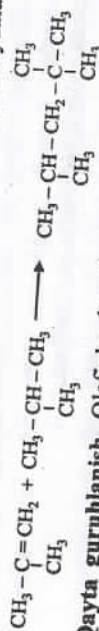
5. Ozonlash reaksiyasi. Bu reaksiya olefinlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega. Olefinlarga ozon bilan ta'sir etilganda ozon qo'shibog' ga borib birikib ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, salgina tashqi ta'sir etishi natijasida portlaydilar. Ularga suv bilan ta'sir etish natijasida karbonilli birikmalar va vodorod peroksid hosil qilib parchalanadilar:



Bu reaksiya vaqtida aldegidlarni hosil bo'lgan vodorod peroksid kislotalargacha oksidlashi mumkin.

Alkillash. Turli organik birikmalar molekulariga uglevodorod qoldiq (alkil)larini kiritish alkillash reaksiyasi deyiladi.

Olefinlar fosfor yoki sulfat kislotada ishtirokida parafinlarni biriktirib olish xususiyatiga ega. Sanoatda bu reaksiyadan izooktanni olishda foydalaniladi:

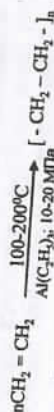


Qayta guruhlanish. Olefinlar katalizator ishtirokida qayta guruhlanish reaksiyalariga kirisha oladilar. Masalan:

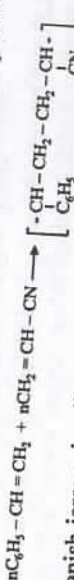


Polimerlanish. Oddiy molekularning o'zaro birikib, yuqori molekulari birikmalar hosil qilishiga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekular ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekular ishtirok etsa sopolimerlanish (kopolimerlanish), ya'ni birgalikda polimerlanish deyiladi.

Gomopolimerlanishga etilen molekularining o'zaro birikib, polietilen hosil qilish reaksiyasi misol bo'la oladi.



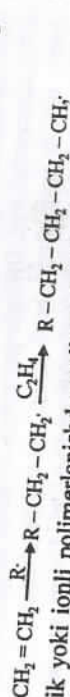
Sopolimerlanishga vinil benzol (stiro) bilan akrilonitrilni polimerlanishi misol bo'ladi.



Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin.

Radikal mexanizm bo'yicha boruvchi polimerlanishda jarayonni boshlab beruvchi vositalar, ya'ni oson radikal hosil qiluvchi birikmalar – peroksidlar, diazaminobirikmalardan foydalaniladi.

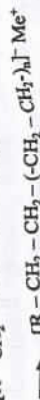
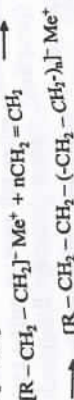
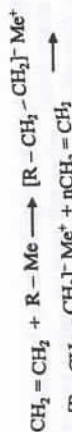
Hosil bo'ladigan radikal oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



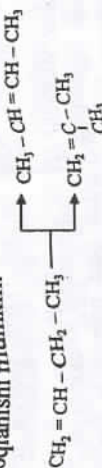
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilennig HCl va AlCl_3 ishtirokidagi polimerlanishni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



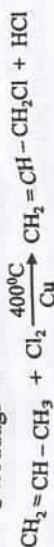
Ishqoriy metallar, metalloorganik birikmalar va boshqalar ishtirokida olefinlar anionli polimerlanadilar:



Izomerlanish. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida izomerlanish jarayoniga kirisha oladilar. Izomerlanish vaqtida qo'shbog' silijishi yoki zanjirning tarmoqlanishi mumkin:

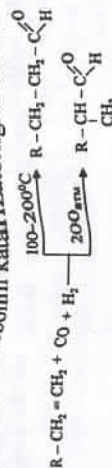


Almashinish reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekular bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunda almashinish qo'shbog'ga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodagi vodorodlar hisobiga boradi:

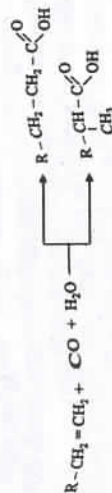


Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Oksosintez. Olefinlarning eng qimmatli xususiyatlaridan biri uglerod oksidi bilan vodorod, suv ishtirokida birika olishi hisoblanadi. Bu reaksiyaga oksosintez deb ataladi. Reaksiya yuqori bosim ($100-500 \text{ atm}$), harorat ($100-500^\circ\text{C}$) va kobalt karbonili katalizatorligida boradi:



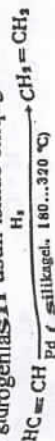
yoki



Alkenlarning alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Etilen. Etilen muhim alk-enlar qatoriga kiradi, uni ko'p miqdorda ishlab chiqadilar va ishlatadilar.

Etilen kuchsiz hidli rangsiz gaz; uning suyuqlanish harorati $-169,5^\circ\text{C}$, qaynash harorati $-103,8^\circ\text{C}$, zīchlīgi (qaynash haroratida) $0,57 \text{ g/sm}^3$. Suvda yomon eriydi (1 l da $0,25 \text{ l}$), etīl spirītīda juda yaxshi eriydi (1 l da $3,59 \text{ l}$), dietil efīrda ham yaxshi eriydi. Sanoatda etilen neftni krekīng va piroliz gazlaridan olinadi, bu gazlar tarkibida uning miqdori $17-20\%$ ni tashkil qiladi. Asetilenni etilengacha selektiv gidrogenlashtirish usuli ishlab chiqilgan.



Etil spirtni katalitik dehidratlash ham sanoat ahamiyatiga ega. Laboratoriya sharoitlarida etilen etil spirt va sulfat kislotadan olinadi.

Propen (propilen). Propen keng qo'llaniluvchi alkenlar qatoriga kiradi. Propen kuchsiz hidli, rangsiz gaz; suyuqlanish harorati $-185,3^{\circ}\text{C}$, qaynash harorati $-47,7^{\circ}\text{C}$, zichligi (to'yingan bug' bosimida) $0,5139 \text{ g/sm}^3$.

Sanoatda propen neft mahsulotlarini krekingsi va pirolizida ajralib chiqadi, uning ajratiluvchi gazdagi miqdori 5-8% ni tashkil qiladi. Fraksiyalashda propan va propen aralashmasi hosil bo'ladi. Toza propen propanni degidrogenlab olinadi.

Butenlar. Butenlar neft mahsulotlari krekingsi va pirolizida hosil bo'ladi. Ularni boshqa uglevodorodlardan past haroratda haydab yaqin haroratlarda qaynaydigan butan-buten fraksiya holida ajratadilar.

Propen qator muhim mahsulotlar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Buten kuchsiz hidli, rangsiz gazlar.

Buten -1 va buten -2 asosan butadien - 1,3 olishda ishlatiladi:

Ular asosida kislorod tutuvchi birkimlar: butil spirtlar, butandiollar olinishi mumkin.

Izobutillarni polimerlashda poliizobutilen olinadi. Izobutilen dimeri yuqori sifatli motor yoqilg'isi - izooktan olishda muhim xom ashyo hisoblanadi:

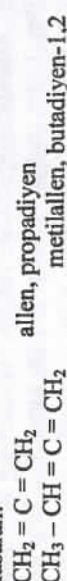
13-mavzu. To'yinmagan uglevodorodlar. Alkadienlar.

Alkadiyenlarning sinflanishi, izomeriyasi va nomlanishi

Uglerod atomlarining ochiq zanjiriga ega ikkita qo'sh bog' tutgan uglevodorodlar *alkadiyenlar* yoki *diyen uglevodorodlari* deyiladi. Alkadiyenlarni umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Bu umumiy formulaga bitta uch bog' tutgan alkinlar ham mos keladi.

Alkadiyenlar molekularida qo'sh bog'lar turli holatda joylashishi mumkin. Qo'sh bog'larning o'zaro joylashuviga qarab diyen uglevodorodlari 3 guruhga bo'linadilar va quyidagicha nomlandilar:

1. Qo'sh bog'lari ketma-ket keladigan (qo'sh bog'lari yig'ilgan) diyenlar. Ular allen tipidagi yoki *kumulirlangan* qo'sh bog'li diyenlar ham deyiladi. Masalan:



2. Tutash qo'sh bog'li diyenlar. Ular *konyugirlangan* qo'sh bog'li diyenlar ham deyiladi. M-n:



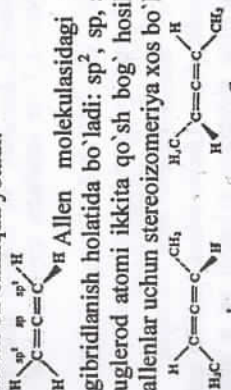
3. Ajratilgan qo'sh bog'li diyenlar. Ularda qo'sh bog' 1,4-, 1,5-, 1,6- va b. holatlarda bo'ladi:



Bu tur birkimlar o'zining xossalari bilan alkenlarga o'xshab ketadi.

Alkadiyenlarning tuzilishi

Allenlar tuzilishi o'ziga xos bo'ladi. Allenlarning to'rtta vodorod atomi bir tekislikda yotmasdan, perpendikulyar tekisliklarda yotadi. Alleni uchta uglerod atomi bir chiziqda yotadi:



Allen molekulasidagi uglerod atomlari turli gibridlanish holatida bo'ladi: sp^2 , sp , sp^2 (13-rasm). O'rtadagi uglerod atomi ikkita qo'sh bog' hosil qiladi. Ikki almashgan allenlar uchun stereoisomeriya xos bo'ladi, masalan:



Struktura I struktura II ni ko'zga aks ettiradi. Bu molekular xiral.

Butadiyen molekulasini elektrografiya usulida

tekshirishlar natijasida uning barcha atomlari bir tekislikda yotishi, qo'sh bog'larni joylashishi ordinar bog'ga nisbatan trans-holatda bo'lishi aniqlandi. C - C bog' uzunligi alken va alkanlarnikidan kam farq qiladi.

Tutash sistemalarni klassik usullarda ifodalashda ma'lum qiyinchiliklar mavjud. Shuning uchun delokallasgan bog'larni ifodalovchi punktir yoki egri chiziqlar ishlatiladi:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Ushbu formula $\text{C}^2 - \text{C}^3$ bog' qisman π -xarakterli bo'lganini aks ettira olmaydi.

To'liq delokallasgan bog'li formula bog' uzunliklari bir xil emasligini va bog'larni π -tartibi turilishini ko'rsata olmaydi.

π -bog'lar ta'siri ko'rsatilgan

Tutash sistemada tashqi qutbllovchi faktorlar ta'sirida elektron zichliklarni siljishi ko'rsatilgan.

Alkadiyenlarning olinish usullari

1. Allenlarning olinishi.

a) allenlar diglogenalkanlardan bilan galogenni ajratishda hosil bo'ladi:



b) allenlar atsetilen hosilalarini guruhlanishida hosil bo'ladi:

ishqorlar ishtirokida qayta



2. Tutash qo'shbog'li dienlarning olinish usullari. Alkadiyen -1,3 larning olinishi.

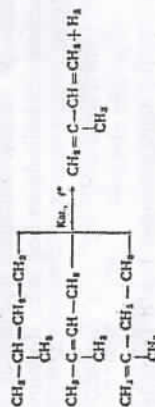
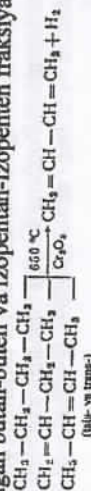
Diyen uglevodorodlari orasida tutash qo'shbog'li diyenlarning ahamiyati katta. Ular sintetik kauchuk va boshqa qimmatli birikmalar olishda ishlatiladi. Alkadiyen-1,3 lar sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

a) *Lebedev reaksiyasi*. Butadiyenni sanoatda olishni birinchi usuli etil spirtni katalizator ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$) ishtirokida termik o'zgarishi hisoblanadi:

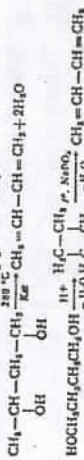


Bu usulni S. V. Lebedev (1927) taklif qilgan. Unumi odatda past bo'ladi. Bu reaksiyada etil spirti katalizatorida sirka aldegidga aylanadi va u aldol kondensatsiyaga uchraydi degan taxmin bor.

b) *Degidrogenlash usuli*. Alkadiyenlarni olish uchun nefni qayta ishlashda olinadigan butan-buten va izopentan-izopenten fraksiyalar ishlatiladi:



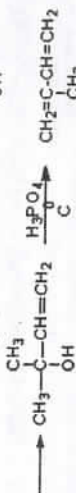
v) *Spirtdan va glikolarni degidratlab olish*. Butandiol -1,3 va butandiol -1,4 dan butadiyen olish mumkin (Reppe usuli):



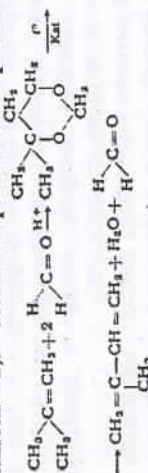
g) *To'yinmagan spirtarni degidratlab olish*. Atsetilen asosida olingan to'yinmagan spirtidan izopren olish mumkin (Favorskiy usuli):



d) *Katalitik parchalanish yordamida olinishi*. 2-metilpenten (propen dimeri) ni katalitik parchalanishi yordamida izopren olinadi:



e) Izobutilen va formaldegid ta'sirlashishidan olinadigan geterosiklik birikma -4,4-dimetil-1,3-dioxanni parchalab izopren olish mumkin:



3. Ajratilgan qo'sh bog' tutgan diyenlarni alil galogenidlarga metallar ta'sir ettirib olinadi:



Alkadiyenlarning fizik xossalari

Allenlar kuchsiz hidli rangsiz gazlar yoki suyuqliklar.

Alkadiyen-1,3 lar rangsiz moddalar. Gomologik qatomi dastlabki a'zolari gaz yoki past haroratda qaynaydigan suyuqliklar. Alkadiyen-1,3 lar uchun molekulyar refraksiya yuqori bo'ladi. Masalan, izopren uchun $R=25,22$ ga teng.

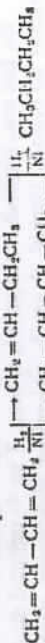
Alkadiyen-1,3 larni hosil bo'lish issiqliklarini amalda topilganlari bilan hisoblab topilganlari taqqoslanganda tajribada topilgani 13-16 kJ/mol gacha katta bo'ladi.

Hosil bo'lish energiyalarida bunday farq bo'lishi, tutash sistemalar hosil bo'lishda tutash bo'lmagan sistemalar qaraganda issiqlik ko'proq ajralishini ko'rsatadi. Demak, tutash sistemalar barqaror bo'ladi. Bu energiyani *tutashish (delokallanish, rezonans) energiyasi* deydlar.

Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari

Bularning tuzilishida ikkita qo'shbog' bo'lganligi uchun ular birikish jarayonlariga etilen uglevodorodlariga qaraganda oson kirishadilar. Turli molekulalar 1,2-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri uzulmaydi) yoki 1,4-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri o'rtaga siljiydi) birikishi mumkin.

1. *Vodorodning birikishi*. Alkadiyen -1,3 lar katalitik gidrogenlanib alken va alkanlar hosil qiladilar:



2. *Galogenlarning birikishi*. Alkadiyen -1,3 larga galogenlar va boshqa elektrofil reagentlar birikadi. Birikish natijasida 1,2- va 1,4-mahsulotlar hosil bo'ladi. Biz bromlanishni ko'rib chiqamiz.

Ma'lumki, butadiyenni bromlashda 3,4 - dibrombuten - 1 va 1,4 - dibrombuten - 2 lar aralashmasi hosil bo'ladi. Ularni nisbati reaksiya harorati bilan belgilanadi:



Past haroratda hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lgan mahsulot ko'p hosil bo'ladi (reaksiyani kinetik nazorat qilinadigan mahsuloti). Yuqori haroratda esa termodinamik jihatdan barqaror mahsulot hosil bo'ladi (reaksiyani termodinamik nazorat qilinuvchi mahsuloti).

«Kinetik nazorat» tushunchasi, reaksiya mahsulotlari nisbati ularni hosil bo'lishiga olib keluvchi parallel reaksiyalar tezligi bilan belgilanishini bildiradi. «Termodinamik nazorat» tushunchasi esa, reaksiya mahsulotlari nisbati ularni o'zaro bir-biriga o'tish yoki oraliq mahsulotlarni o'zaro bir-biriga o'tish muvozanat konstantasi bilan belgilanishini ko'rsatadi.

Birlikish reaksiyasi π - kompleks hosil bo'lishi bilan borib, u alkenlarga o'xshash holda oxirgi mahsulotga aylanishi mumkin. Bunday holda 1,2-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. π - kompleks barqarorlashgan tutash karbokatonga aylanishi mumkin, u 1,2 - va 1,4 - mahsulotlar berishi mumkin. Oraliq karbkatinni yuqori haroratda va qutbli erituvchilarda hosil bo'lish ehtimolligi yuqori:



Allil tipidagi oraliq karbkatinni tuzilishi rezonans strukturalar bilan ifodalaniishi mumkin:

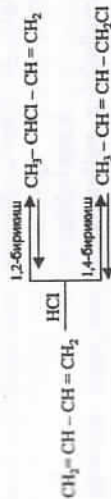


Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarga boshqa o'rinbosarlarning birikishi hozirgi vaqtda elektron nazariya asosida tushuntiriladi. Ma'lumki, konyugirlangan qo'sh bog'lar δ (C-C) va π (C=C) bog'lar bilan bog'langan bo'lib, ular atrofida s hamda p elektronlar aylanib yuradi. Ammo, s elektron bulutlar qo'sh bog' atrofida ko'proq va oddiy bog' atrofida kamroq to'planadi.

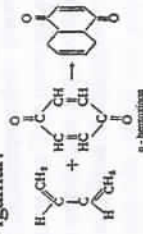


Bu hol esa, birlikish reaksiyalari, asosan, 1 va 4-uglerod atomlarida sodir bo'lishini ko'rsatadi, chunki, 1 va 4-uglerodlar reaksiyaga qobiliyati bo'lib qoladi.

3. Gidrogalogenlash reaksiyasi. Alkadiyen -1,3 larga vodorod galogenidlarning birikishi ham yuqorida eslatib o'tilgan qonuniyatlarga muvofiq boradi:



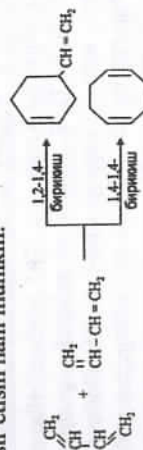
4. Diyen sintezi. Diyenlar tuzilishida kamida bitta qo'sh bog' tutgan birlikmalar (diyenofillar) bilan o'zaro birikib, yopiq zanjirli birlikmalarni hosil qiladilar. Bu reaksiya Dils va Alder reaksiyasi deyiladi. Birinchi bor bunday reaksiyani nemis olimlari O. Dils va K. Alder butadiyenning p-benzoxinon yoki malein angidridi bilan ta'sirlashishida kuzatdilar. Bu reaksiyaning ahamiyati katta bo'lganligi uchun reaksiyani kashf etgan va o'rgangan olimlar Nobel mukofoti olishga sazovor bo'lganlar.



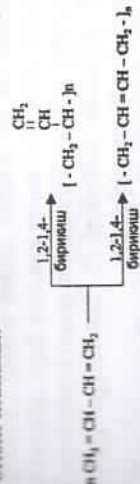
Butadiyenga akrilonitrilning birikishidan esa quyidagi siklik birlikma hosil bo'ladi:



5. Dimerlanish reaksiyasi. Diyen uglevodorodlarini qizdirganda o'zaro birlikish reaksiyalarga kirisha oladilar. Bunda bir molekula 1,2-birikish, ikkinchi molekula 1,4-birikish bo'yicha ta'sir etadi. Qisman har ikki molekulani 1,4-birikishi bo'yicha ta'sir etishi ham mumkin:



6. Polimerlanish reaksiyasi. Diyen uglevodorodlari ishqoriy metallar metalloorganik birlikmalar ishtirokida polimerlanib yuqori molekulyar birlikmalar - kauchuk hosil qiladilar. Polimerlanish ham 1,2-1,4 va 1,4-1,4-ko'rinishlarda bo'lishi mumkin:



Alkadiyenlarning ishtirok etishi

Alkadiyenlar xalq xo'jaligining turli sohalarda keng ishlatiladi. Alkadiyenlarni ayrim a'zolari tabiatda keng tarqalgan bo'lib, ularsiz kundalik

turnushni tasavvur qilib bo'lmaydi. Shunday mahsulotlarga kauchuk va rezinalarni kiritish mumkin.

Kauchuklar

Diyeu uglevodorodlarining polimerlanishi natijasida hosil bo'ladigan birlamchalar kauchuk deyiladi. Kauchuklar 2 turga - tabiiy va sintetik kauchuklarga bo'linadilar.

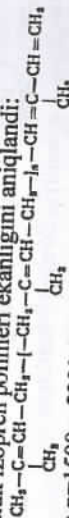
Kauchuk xalq xo'jaligining turli-tuman sohalarida ishlatiladi, u rezinaning asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Kauchukdan rezina tayyorlash uchun unga ma'lum miqdorda olingugurt qo'shib ishlanadi. Bundan tashqari to'ldirgichlar, stabilizatorlar, aktivatorlar, qotiruvchilar, ba'zan bo'yoqlar ham qo'shiladi. Kauchukka 32 foizga qadar olingugurt qo'shilganda qattiq modda hosil bo'ladi va u ebonit deb ataladi. Ebonit elektrotehnika izolyator sifatida ishlatiladi. Kauchuk benzolda, benzolda, uglerod sulfidida yaxshi eriydi, past temperaturada mo'rt bo'lib qoladi, qizdirilganda esa yopishqoq holga keladi. Uning organik erituvchilarda eruvchanligi chiziqsimon tuzilgan yuqori molekulyar birlama ekanligidan dalolat beradi.

Kauchukka qotiruvchi (oltingugurt) qo'shilganda qattiq holga o'tishi, ya'ni vulkanizatsiyalanishi chiziqsimon tuzilishdagi polimerning to'rsimon tuzilishiga aylanganligini ko'rsatadi. To'rsimon tuzilishli polimerlar erituvchilarda erimaydi, qizdirilganda suyuqlanmaydi.

Tabiiy kauchuk. Tabiiy kauchuk past haroratda elastik, yuqori haroratda plastik massa bo'lib, u braziliya geveyasi daraxtining sut - sharbati lateksdan olinadi. Bu sharbatda emulsiya shaklida kauchuk bo'ladi. Emulsiyani qizdirish yo'li bilan elastik massa - kauchuk-xom ashyosi olinadi. Buni qadim zamonlardan Janubiy Amerika hindulari bilar edilar. Kauchuk bilan tanishgan birinchi yevropalik X. Kondamin 1735 yilda ta'riflagan. Kauchukni amaliy fransuz tadqiqotchisi Sh. Kondamin 1735 yilda ta'riflagan. Kauchukni amaliy ishlatishni birinchi bo'lib K. Makintosh aniqladi - gazlamaga kauchuk eritmasi shindirilganda u nam o'tmaydigan bo'ladi. Ch. Gudir (1839) kashfiyoti ham katta ahamiyatga ega bo'ladi. U kauchukni olingugurt yoki olingugurt tutuvchi birlama bilan qizdirishda yaxshi mexanik xossalarga ega material - rezina hosil bo'lishini aniqladi. Bu jarayon vulkanlash deyildi.

Hozirgi kunda rezina va kauchukka asosiy talabgar shina sanoati, izolyatsion materiallar va oyoq kiyimlari sanoati bo'lmoqda.

Kauchukni tuzilishini aniqlash va uni sintetik usulda olishni yaratishga 100 yildan ko'p vaqt sarflandi. 1826 yilda M. Faradey kauchuk faqat uglerod va vodoroddan iboratligini aniqladi, 1860 yilda G. Vilyams esa quruq haydash yo'li bilan kauchukdan izopren oldi. Kauchuk tuzilishini G. Shtaudinger (1924) aniqladi. Kauchuk izopren polimeri ekanligini aniqlandi:



Bu yerda $n=1500-2200$ (molekulyar massasi 100 000 - 150 000). Tabiiy kauchuk turli uzunlikdagi poliizopren molekullari aralashmasidan iborat

bo'ladi. Keyinchalik rentgenostruktur taxlil asosida tabiiy kauchuk sis - poliizopren tuzilishiga egaligi aniqlandi. Tabiatda shuningdek, guttapercha deb ataluvchi mexanik xossalari yomon bo'lgan trans - poliizopren ham uchraydi.

Sintetik kauchuklar. 1878 yildan boshlab sintetik kauchuk olish maqsadida alkadiyen - 1,3 larni polimerlanishi boshlandi. 1916 yilgacha Na va K, erkin radikalalar ishtirokida suyultirilgan alkadiyen - 1,3 va suvli emulsiyalarni polimerlashni turli usullari ishlab chiqildi. Ammo sanoat miqyosida sintetik kauchuk olish uchun alkadiyen - 1,3 larni sanoat miqyosida ishlab chiqish usullari zarur edi.

1916 yilda Germaniyada 2,3-dimetilbutadiyendan sintetik kauchuk olishni sanoat usuli yaratildi. «Metilkauchuk» ko'pgina salbiy xossalarga ega edi, hozirda u ishlab chiqarilmaydi.

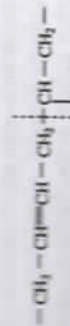
Butadiyen kauchugi olishni birinchi sanoat usuli sovet olimi S. V. Lebedev tomonidan 1927 yilda ishlab chiqildi. Butadiyenni u etil spirtidan oldi va polimerlashni Na ishtirokida olib bordi. 1931 yilda dastlabki partiyasi chiqarildi, 1932 yilda esa sanoatda ishlab chiqarila boshladi. 1938 yildan 1942 yilgacha bo'lgan davrda sintetik kauchuk ishlab chiqarish Germaniya va AQSH da o'sib bordi. Germaniyada asosan butadiyenni stiro (vinilbenzol) bilan isopolimeri olinadi.

1950 yildan boshlab stereoregulyar tuzilishli sintetik kauchuk olish ustida ishlal boshlandi. Birinchi bor izoprenni Li ishtirokida stereoregulyar polimerlanishini sovet olimi A. Korotkov kuzatdi. Keyingi yillarda Sigier-Nattani kompleks katalizatorlarini ishlatish natijasida stereoregulyar poliizopren ishlab chiqishni sanoat usullari yaratildi. O'z xossalarga ko'ra bu kauchuk tabiiydan farq qilmaydi.

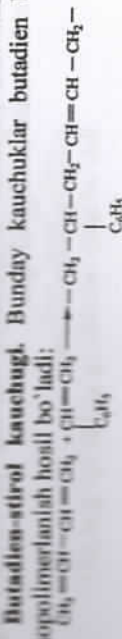
Hozirgi kunda izopren va butadiyen kauchuklaridan tashqari 2-galogen-1,3-butadiyenlardan xloropren va fluoropren kauchuklari ham olinmoqda. Butadiyen-stiro, butadiyen-nitril kauchuklari ham ma'lum.

Quyida ba'zi sintetik kauchuklar bilan qisqacha tanishib o'tiladi.

Natrybutadien kauchuk. Keyingi yillarda butadiendan stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan va sovuqqa chidamli, cho'ziluvchan, mustahkam, kam emiriluvchan xossalarga ega kauchuklar olinadi. Bunday kauchuk avtomashina pokrihalaklari olishda ishlatiladi. Undan tashqari kauchuk tarkibiga karboksil gruppalar kiritilib, uning metallga yopishqoqlik xususiyatlari birmuncha oshiriladi.



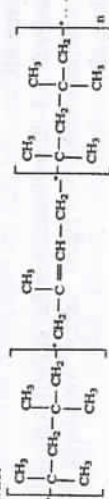
Butadien-stiro kauchugl. Bunday kauchuklar butadien bilan stirolning isopolimerlanish hosil bo'ladi:



Kauchukning xossasi reaksiyaga kirishuvchi komponentlarning nisbatiga va temperaturasi bog'liq. Masalan, 10 qism butadien, 90 qism stiroil bilan reaksiyaga kiritilsa va reaksiya 50° da olib borilsa vazni engil kauchuk olinadi. Reaksiya +50 da olib borilganda esa emirilishga chidamli kauchuk hosil bo'ladi.

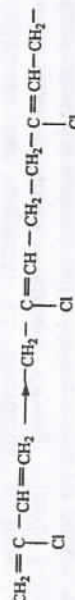
Izopren kauchuk. Bu kauchuk izoprenni maxsus katalizator ishtirokida polimerlab olinadi. Katalizatorning xiliga qarab polizoprenning tuzilishi ham o'zgaradi; sis yoki trans-izomer hollidagi polizopren hosil bo'ladi.

Butil kauchuklar izobutilen bilan izoprenning sopolimerlanishidan hosil bo'ladi:



Bunday kauchuklar issiqqa chidamli, gaz o'tkazmaydi, oksidlanmaydi va yuqori dielektrik xossaga egadir. Ammo, metallarga yopishqoqligi kam bo'lganligidan ularning ishlatilishi sohasi cheklangan. Sanoatda butilkauchukning modifikatsiyalangan xili, ya'ni xlorbutil, brombutilkauchuklar ishlatiladi. Ulardan, ko'pincha, kamerasiz yuradigan avtomashina pokrishkalari tayyorlanadi.

Xloropren kauchuk. Bu kauchuk 2-xlor-1,3-butadien (xloropren)—ning polimerlanishi natijasida hosil bo'ladi:



Xloropren past temperaturada polimerlanganda nairit deyiladigan kauchuk hosil bo'ladi. Xloropren stiroil bilan sopolimerlanganda — nairit C kauchuk olinadi. Bunday kauchuklar benzin va yog' ta'siriga, oksidlanishga, issiqqa chidamli bo'ladi. Shuning uchun ulardan turli xil sanoat buyumlari, transportyorlar, elimlar tayyorlanadi.

14-mavzu. To'yinmagan uglevodorodlar. Alkinlar.

Alkinlarning izomeriyasi, nomlanishi va tuzilishi

Uglerod atomlarini ochiq zanjirida uch bog' tutgan birikmalar alkinlar yoki atsetilen uglevodorodlari deyiladi. Ularning umumiy formulasi alkadiyenlarniki kabi C_nH_{2n-2} .

Alkinlarni nomlanishi va izomeriyasi

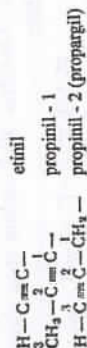
Alkinlar nomi mos alkanlardagi —an qo'shimchani —in qo'shimchaga almashtirib hosil qilinadi. Alkinlarni birinchi a'zosi C_2H_2 uchun trivial nomi atsetilen saqlanib qolgan, shuning uchun ayrim hollarda atsetilen gomologlari almashingan atsetilenlar (ratsional nomenklatura), uch bog' esa atsetilen bog'i deyiladi. 5-jadvalda alkenlar nomi keltirilgan.

5-jadval. Alkinlarni eng soddaga zolari

Struktura formulasi	IVUPAK	Nomenklatura
$H-C \equiv C-H$	Etin, atsetilen	Atsetilen
$CH_3-C \equiv C-H$	Propin	Metilatsetilen
$CH_3CH_2-C \equiv C-H$	Butin-1	Etilatsetilen
$CH_3-C \equiv C-CH_3$	Butin-2	Dimetilatsetilen
$CH_3CH_2CH_2-C \equiv C-H$	Pentin-1	Propilatsetilen
$CH_3CH_2-C \equiv C-CH_3$	Pentin-2	Metiletilatsetilen
$CH_3-CH(CH_3)-C \equiv C-H$	3-metilbutin-1	Izopropilatsetilen

Alkinlarning uglerod zanjiri shunday nomlanadi, bunda uch bog' eng kichik raqamga ega bo'lishi kerak.

Alkinlar qoldiqlarini nomi —il qo'shimcha qo'shib yasaladi, demak, alkinil:



Alkinlarda izomeriyaning 2 xil turi mavjud:

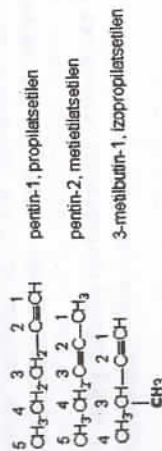
1. Uchbog'ning holat izomeriyasi

2. Uglerod skeletining izomeriyasi

Atsetilen qatori uglevodorodda izomeriya butindan boshlanadi va uch bog'ning holati bilan farq qiladi.



C_3H_4 dan boshlab esa izomerlanish uglerod skeleti bilan ham bog'liq bo'ladi.



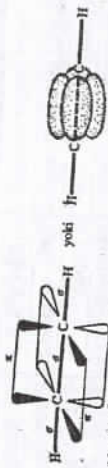
Alkinlarni tuzilishi

Elektronografik taxillir atsetilen molekulasini chiziqli tuzilishga egaligini (diagonal uglerod atomi) ko'rsatdi:



Uch bog' qo'sh bog'ga nisbatan qisqa bo'ladi.

Atsetilenni tuzilishi uglerod atomini sp-gibridlanishidan kelib chiqib tushuntiriladi (15-rasm).



15-rasm. Atsetilenni molekulasida π bog'ni hosil bo'lishi

Yutilishni elektron spektrlarida alkinlar 170-180 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ o'tish) chiziqlarga ega, oddiy UB-sohada ular shaffof.

IQ - spektrda $C \equiv C$ bog'ni valent tebranishlari 2100 - 2260 cm^{-1} (odatda kam intensiv yutilish) va $C-H$ bog'ni 3270 - 3330 cm^{-1} sohada kuzatiladi.

PMR spektrida $C-H$ da vodorod atomini kimyoviy siljishi 1,7 - 2 m.d. ga teng.

Atsetilen va uning gomologlarining olinish usullari

Alkinlar asosan parchalanish reaksiyalarida olinadi. Atsetilen bir nechta o'ziga xos olinish usullariga ega.

1. **To'g'ri sintez.** Atsetilen olish uchun to'g'ridan-to'g'ri elementlardan olish qo'llanilishi mumkin:



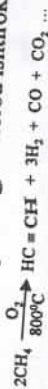
Bu reaksiyada muvozanat faqat yuqori haroratda, taxminan 3000°C da o'ngga siljigan bo'ladi. Reaksiya elektr yoyida uglerod elektrodлари orasida vodorod atmosferasida o'tkaziladi (M. Bertlo, 1860). Reaksiya faqat nazariy ahamiyatga ega.

2. **Piroliz reaksiyalari (sanoat usuli).** Atsetilen metan yoki etan pirolizida olinadi:



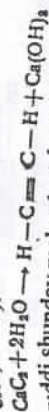
Metanni 1500°C gacha qizdirganda atsetilen olinadi. Qizdirish vaqti juda qisqa bo'lishi kerak, chunki bu haroratda atsetilen vodorod va uglerodga parchalanishi mumkin. Shuning uchun piroliz mahsulotlarini tezda sovitish shart.

3. **Metanni oksidlovchi ishtirokidagi piroliz qilish.** Metandan atsetilen olish uchun metan 800°C da kam miqdordagi kislorod ishtirokida yondiriladi:



Bu jarayonni oksidlovchi ishtirokidagi piroliz qilish deb ataladi. Respublikamizda bu jarayon «Navoiyazot» ishlab chiqarish birlashmasida joriy qilingan.

4. **Karbidlarni gidroliz qilish reaksiyasi (sanoat usuli).** Metallar karbidlarini suv bilan reaksiyalarida alkinlar hosil bo'ladi. Kaltsiy karbid atsetilen beradi (F. Veler, 1862):



SrC_2 va BaC_2 xuddi shunday mahsulot beradilar.

Kalсий karbidni kuchli qutbli uglerod - metall bog' tutgan metallorganik birlikma deb qarash mumkin:



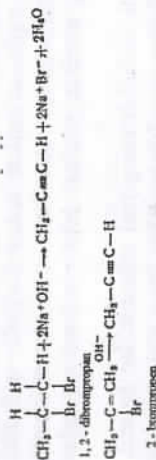
Magniy karbidning suv bilan reaksiyasidan propin hosil bo'ladi:



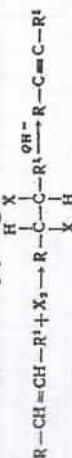
5. **Alkanlarning digalogenli hosilalaridan vodorod galogenidni tortib olish reaksiyasi.** Laboratoriya sharoitida atsetilen va uning gomologlari to'yingan uglevodorodlarning digalogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi qo'shib qizdirish orqali olinadi:



Galogenalkan yoki galogenalkanlardan galogen atomlarining uzilishi alkin olishning umumiy reaksiyasi hisoblanadi. Reaksiya to'yingan ishqor eritmasi va yuqori haroratda boradi:



Galogenalkanlar birikish reaksiyalarida alkenlardan olinadi. Alkenlarni alkinlarga o'tishini umumiy holda quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:

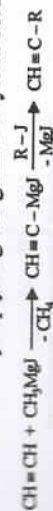


6. **Atsetilenni alkillash.** Bu reaksiya alkinlarning metallorganik birikmalari (atsetilnidlar) yordamida amalga oshadi:

Atsetilenni alkillash natriy atsetilenidi yoki magniygalogenatsetilen orqali olib boriladi. Birinchi holda atsetilenga suyuq ammiak ishtirokida natriy amidi bilan ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan natriy atsetilenidga galoid alkil bilan ta'sir ettirilganda atsetilening gomologi hosil bo'ladi:



Ikkinchi holda esa atsetilenga efir yoki tetragidrofuran ishtirokida magniyorganik birlikma (Grinyar reaktivi) bilan ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan birlikma (lotsich kompleksi) ga galoid alkil bilan ta'sir ettirilganda atsetilening gomologi hosil bo'ladi. Reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha boradi:



Har ikkala holda ham atsetilening bir almashgan gomologi bilan birga ikki almashgan gomologi ham hosil bo'ladi.

7. Tetravalent alkanlar rux metallari ta'sir ettirib ham alkinlar olish mumkin:



Alkinlarni fizik xossalari

Etin, propin, butinlar gaz, C_5H_{10} dan boshlab esa suyuq moddalar. C_{17} dan boshlab kristall moddalar.

Alkinlar uchun alkanlarga ko'ra kattaroq molekulyar refraksiya xos, bu uch bog'ni qutblanishi yuqoriligidan darak beradi.

Uch bog'ni termokimyoviy energiyasi uchta bir bog'ni yig'indisidan oz.

Uglerod - uglerod bog'larni termokimyoviy energiyasi

Bog'	Bog' energiyasi, kJ/mol	Bir bog'ga hisoblagandagi energiya, kJ/mol
C - C	344	344
C = C	615	307,5
C $\equiv$ C	812	270,7

Termodinamik ko'rsatkichlardan ko'rinish turibdiki, uch bog' qo'sh bog'ga nisbatan beqaror. Atsetilenni o'zi termodinamik jihatdan beqaror birikma. Suyuq atsetilen portlash bilan vodorod va uglerodga parchalanishi mumkin.

Atsetilenni ionlanish energiyasi etilennikidan baland. Bu YUTMO dagi elektron etilennikidan mustahkamroq bog'langanini bildiradi.

Atsetilenni IE alkil guruh kiritganda keskin pasayadi:

Uglerod	$CH_3 - CH_3$	$CH_2 = CH_2$	$HC \equiv CH$	$H_3C - C \equiv CH$
IE, eV	11,6	10,5	11,4	10,4

Atsetilen molekulasida qutbsiz, ammo alkil guruh kiritilganda unda sezilarli darajada dipol momenti paydo bo'ladi. Bu molekulaning qutblanishi almashingan alkenlarnikidan yuqori ekanligini ko'rsatadi:

Birikma	$CH_3 - CH = CH_2$	$CH_3 - C \equiv C - H$	$(CH_3)_3C - C \equiv C$
μ , KJ m 100	1,17	2,51	2,17
μ , D	0,35	0,75	0,65

Alkil elektronodonor guruhlar uch bog'ni qo'sh bog'ga nisbatan ko'proq qutblaydilar, uch bog' tutgan uglerod atomi elektranfiyiligi qo'sh tutgan uglerodnikidan yuqori bo'ladi:



Alkinlarni kimyoviy xossalari

Atsetilen uglevodorodlarida uglerod-uglerod orasidagi uchbog'ning uzunligi 0,120 nm yoki $1,2 \text{ \AA}$ ga teng, ya'ni



Ular uchun asosan biriktirib olish reaksiyalari xarakterlidir.

Atsetilenni kislotali xossasi sirka kislotanikiga qaraganda 17 marta kuchli, etilennikiga nisbatan esa 16 marta kattadir. Shuning uchun ular nukleofil agentlar bilan reaksiyalarga (aminlar, alkogolyatlar va boshqalar) olefinlarga nisbatan oson kirishadilar.

Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar biriktirib, almashinish, oksidlanish, polimerlanish va karbonil guruhli birikmalar bilan kondensatsiya reaksiyalariga kirishadilar. Alkenlardan farqli holda zanjir uchida uch bog'i bo'lgan alkinlarda (terminal alkinlar) reaksiyon guruhi $C-H$ bo'ladi va ushbu «atsetilen vodorodi» ishtirokidagi reaksiyalar borishi mumkin.

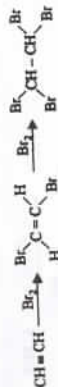
I. Biriktirish reaksiyalari.

1. Vodorodning biriktirishi. Hidrogenlash reaksiyasi. Atsetilenga Ni, Pd, Pt kabi metallar ishtirokida vodorod bilan ta'sir ettirilganda, u bir molekula vodorodni biriktirib olib, etilenga aylanadi. Bu jarayonning qimmatli xususiyati shundaki, reaksiyani etilen hosil bo'lish bosqichida to'xtatib qolish mumkin. Shuning uchun bu jarayondan toza etilen olishda foydalaniladi:



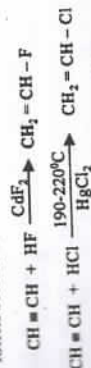
Bunda atsetilen va vodorod katalizator bilan oraliq kompleksni hosil qiladi. Natijada atsetilenda π -bog'lanishning, vodorod molekulasida esa H-H orasidagi bog'lanishning uzilishi kuzatiladi. Bu reaksiyadan foydalanib atsetilen uglevodorodlardan sis- yoki trans-olefinlarni hosil qilish mumkin.

2. Galogen biriktirishi. Galogenlash reaksiyasi. Atsetilen uglevodorodlariga galogenlarning biriktirishi olefinlarga nisbatan kuchliroq tezlik bilan boradi. Bunda hosil bo'ladigan trans-digalogenalkillarni oson ajratib olish mumkin. Chunki galogen ikkinchi molekulasining biriktirishi qiyinchilik bilan boradi:



Reaksiya xlor bilan olib boriladigan bo'lsa, erituvchi ishtirokida olib boriladi. Buning sababi, atsetilen xlor bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

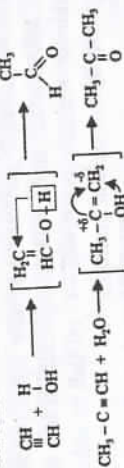
3. Vodorod galogenid biriktirishi. Hidrogalogenlash reaksiyasi. Atsetilen uglevodorodlariga vodorod galogenidlar, asosan HCl va HF, $HgCl_2$, CdF_2 kabi katalizatorlar ishtirokida birikma oladilar.



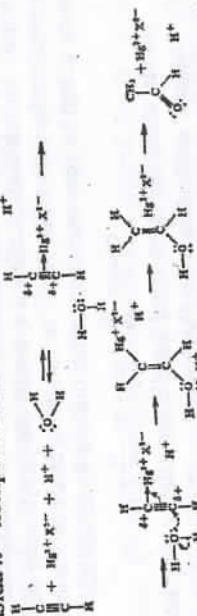
Hosil bo'lgan vinilxlorid sun'iy charrm olish uchun xom ashyo hisoblanadi. Uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi

mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Vinil florid esa florli polimerlar olishda ishlatiladi.

4. Suvning birikishi. Gidratlash reaksiyasi. Atsetilenga suvning birikishi natijasida sirka aldegid, uning gomologlariga suvning birikishi natijasida esa tegishli ketonlar hosil bo'ladi. Atsetilenga suvning birikishi reaksiyasini 1881 yilda rus kimyogari M.G. Kucherov kashf etgan bo'lib, bu reaksiya uning nomi bilan ataladi. Bu reaksiyada katalizator bo'lib simob sulfatning kislotadagi eritmasi xizmat qiladi. Hozirgi kunda kimyo korxonalarida bu reaksiya kadmiy va kalsiy fosfatlari ishtirokida 300-429°C haroratda olib borilmoqda:

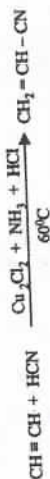


Atsetilenga suvni birikish reaksiyasi taxminiy mexanizmi atsetilen va simob tuzi orasida π - kompleks hosil bo'lishini ko'rsatadi:



Bunda hosil bo'ladigan orliq moddalar-vinil spirti va metil-vinil-spirtning beqarorlik sababini Eltekov qoidasi bilan tushuntiriladi. Bu qoidaga ko'ra, qo'shbog' tutgan uglerod atomi gidroksil guruhini ushlab tura olmaydi. Buning natijasida qayta guruhlanish yuzaga keladi.

5. Vodorod sianidning birikishi. Atsetilenga vodorod sianidning bir valentli mis tuzlari ishtirokida birikishi natijasida akril kislotaning nitrili hosil bo'ladi:



Akrilonitrilni polimerlab olingan tola nitron deb ataladi. Bu tola o'z xossalriga ko'ra tabiiy junga juda yaqin turadi.

6. Spirtlarning birikishi. Atsetilen uglevodorodlari ishqorlar yoki alkogolyatlar ishtirokida spirtlarni biriktirib olib, oddiy vinil efrirlarni hosil qiladi:

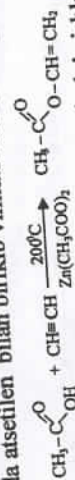


Hosil bo'lgan vinil efrirlari yana spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qilishni mumkin:



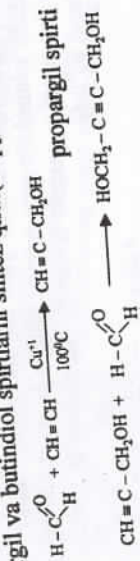
Butil spirtning atsetilen bilan hosil qilgan efrir-vinil butilefrir Shastakovskiy balzami nomi bilan mashhur bo'lib, o'n ikki barmoqli ichakni davolashda ishlatiladi.

7. Organik kislotalarning birikishi. Organik kislotalar atsetilen bilan birikib, murakkab vinil efrirlarni hosil qiladi. Masalan, sirka kislotasi 200°C da rux atsetati ishtirokida atsetilen bilan birikib vinilatsetatni hosil qiladi:



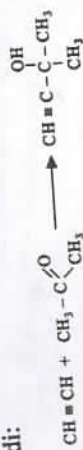
Vinilatsetat yelimlar olishda, organik shisha tayyorlashda ishlatiladi.

8. Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen aldegid va ketonlar bilan birikib, atsetilen qator spirtlarni hosil qiladi. Reppe 1925 yilda sanoat miqyosida atsetilenni mis atsetilenid katalizatorligida formaldegid bilan biriktirib, ikki xil birikma - propargil va butindiol spirtlarni sintez qildi (Reppe reaksiyasi):

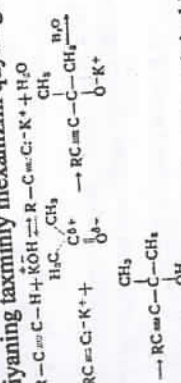


butindiol-1,4

Atsetilen va monoalmashangan atsetilenlar KOH yoki NaOH ishtirokida ketonlarni karbonil guruhiga birikadilar va atsetilen spirtlar hosil qiladilar (A. E. Favorskiy reaksiyasi). Bu reaksiyada atsetilenid - ion kuchli nukleofil reagent sifatida ta'sir qiladi:

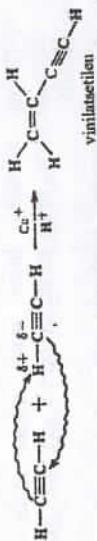


Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:

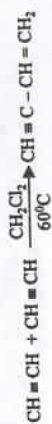


II. Polimerlanish reaksiyasi. Katalizatorlar ishtirokida alkinlar dimerlar, trimerlar, tetramerlar va chiziqli polimerlar hosil qilishi mumkin. Katalizator uch bog'ni aktivlaydi va alkinlarni sikliziya reaksiyalarida fazoviy orientirlaydi.

1. Alkinlarning dimerlanish va trimerlanish reaksiyasi. Atsetilenni bir valentli mis tuzlari bo'lgan eritma (Pyulend katalizatori) dan o'tkazilsa, uning ikki yoki uch molekulasini o'zaro birikib vinil yoki divinilatsetilenni hosil qiladi: Atsetilen kislotali muhitda Cu^+ ionlari ishtirokida oson dimerlanadi (Nyulend, 1931):



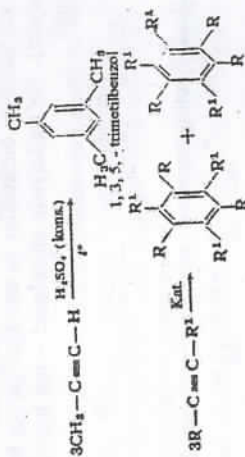
Bu reaksiya atsetilen molekulasini (yoki atsetilenid - ionni) aktivlangan uch bog'ga birkish deb qaraladi. Bunda shuningdek, divinilatsetilen ham hosil bo'ladi.



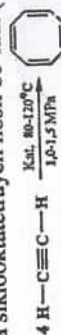
2. Alkinlarning siklizatsiya reaksiyasi. Alkinlarni siklotrimerlanishi natijasida benzol va uning hosilalari olinadi. Reaksiya qizdirish bilan, konsentrlangan sulfat kislotasi yoki metallorganik katalizatorlar (Cr, Ni, Co birkmalari) ishtirokida oson amalga oshiriladi. Atsetilen eng qiyin ta'sirlashadi: Agar atsetilen yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilsa, unda benzol hosil bo'ladi:



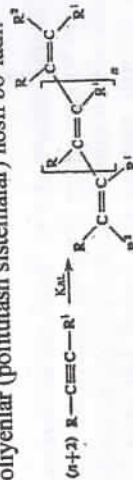
Atsetilen gomologlarning siklotrimerlanishi natijasida benzol hosilalari olinadi.



Atsetilenni $\text{Ni}(\text{CN})_2$ yoki nikel karbonil katalizatori ishtirokida siklotetramerizatsiyasida siklooktatetrayen hosil bo'ladi (V. Reppe, 1949):



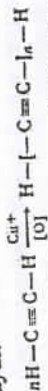
3. Alkinlarning polimerlanish reaksiyasi. Initiatorlar (erkin radikallar) yoki maxsus metallorganik katalizatorlar ishtirokida alkinlar polimerlanadi. Natijada tutash poliyenlar (politutash sistemalar) hosil bo'ladi:



Bunday politutash sistemalar kukun yoki plyonka holida o'ziga xos elektrofizik xossalarga ega bo'ladi: yuqori elektro'tkazuvchanlik, yorug'likda

elektro'tkazuvchanligini oshirish (foto o'tkazuvchanlik). Bunday materiallar organik yarimo'tkazgichlar deyiladi. Ularni galogenlar bug'lari yoki boshqa kuchli elektronoakseptorlar (AsF_5) bilan ishlashda elektr o'tkazuvchanlik keskin oshadi va materiallar haroratni ma'lum chegarasida metall xossalarga ega bo'ladi (organik yoki sintetik metallar).

Cu^+ ionlari va oksidlovchilar ishtirokida atsetilen o'ziga xos polimerlanishga uchraydi:



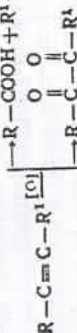
Polimer molekulasida faqat sp-gibridlanish holatidagi uglerod atomlaridan iborat bo'ladi. Polimer zanjirida faqat kumulirlangan qo'sh bog'lar bo'lishi isbotlandi: $\dots \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}=\dots$ Bu polimer *karbin* deyiladi va u uglerodni allotropik modifikatsiyasi hisoblanadi.

III. Oksidlanish reaksiyalari.

1. Atsetilen kaliy permanganatning suvli eritmasi ta'sirida oksidlanib oksalat kislotasi hosil qilinadi.



2. Alkinlarning uch bog' bo'yicha oksidlanish reaksiyalari. Kuchli oksidlovchilar (kaliy permanganat, kislotali muhitda dixromat, ozon) alkinlar bilan ta'sirlashadi. Reaksiyani oxirgi mahsuloti karbon kislotalar bo'lib, molekulaning uch bog' bo'yicha parchalanishi sodir bo'ladi. Ayrim hollarda qisman oksidlanish mahsulotlari - α -diketonlarni ajratish mumkin bo'ladi:



3. Yonish reaksiyasi. Yonish bu to'la oksidlanish reaksiyasi hisoblanadi.



Atsetilen kislorodda yorug' alanga berib yonadi. Shuning uchun ilgari asetilen yorug'lik manbai sifatida foydalanilgan.

IV. Almashinish reaksiyalari ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ bog'ga xos reaksiyalar).

Atsetilen uglevodorodlari, agar ular terminal tuzilishga (uchbog' chekkadagi uglerod atomida joylashgan bo'lsa) ega bo'lsalar metallar, metallorganik birkmalari, Ag_2O va CuCl ning ammiakdagi eritmasi bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunday alkinlarning $\text{C}-\text{H}$ bog'idagi vodorod atomlari juda qo'zg'aluvchan bo'lib, metallarga oson almashinib, atsetilidlar hoil qilinadi. Ular tuz holdagi moddalar bo'lib, rangli va portlovchi moddalardir.



Xyukkel qoidasi asosida birinchi marta benzol qatori aromatik birikmalarni reaksiya qobiliyati va barqarorligini tushuntirish imkonini paydo bo'ldi.

Nazariy jihatdan, barqarorlashish effekti nafaqat olti a'zoli tutash sistemalariga, balki uch-, to'rt-, besh- va etti a'zoli π -elektronlari soni Xyukkel qoidasiga mos keluvchi birikmalarga ham xosligi isbotlandi. Bunday birikmalar nobenzoid aromatik birikmalar deyiladi.

Agar siklik tutash sistemada π -elektronlar soni Xyukkel qoidasiga mos kelmasa, bu birikmalar odatda beqaror bo'ladi. Bunday sistemalar ayrim hollarda antiaromatik sistemalar deyiladi.



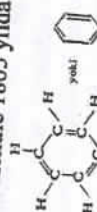
Siklik yopiq tutash sistemalarni asosiy o'ziga xosligi ularni barqarorligi bo'lib, u π -elektronlarni siklik delokalanishi bilan ifodalanadi. Shuning uchun bunday sistemalar siklik delokalanish energiyasi yordamida aniq ta'riflanishi mumkin.

Benzolning ochilish tarixi va tuzilishi

M. Faradey 1825 yilda 80°C da qaynaydigan va uglerod hamda vodorod nisbatlari 1:1 bo'lgan birikmani toshko'mirdan olingan mahsulotlardan ajratdi. 1834 yilda E. Mitcherli benzoiz kislotasi (tabiiy aromatik smolalardan ajratilgan modda) tuzlarini parchalab shunday uglevodorod oldi va uni benzin deb atadi. Keyinchalik Yu. Libix uni benzol deb nomlashni taklif qildi.

Benzol o'ziga xos hidga ega bo'lib, g'alati kimyoviy xossalarni namoyon qilardi. Juda to'yinmagan (formulasi C_6H_6) bo'lishiga qaramasdan u birikish reaksiyalariga qiyin, o'rin olish reaksiyalariga esa osonlik bilan kirishardi. Shuning uchun benzol va uning hosilalarini ayrim sinfga ajratdilar va ularni aromatik uglevodorodlar deb nomladilar.

Benzolning tuzilishi. Benzol formulasini siklogeksatrien sistemasi kabi birinchi bor nemis olimi A. Kekule 1865 yilda taklif qildi:

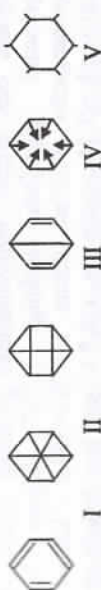


Ammo Kekule ham benzolni to'yinmaganligi (tutash triyen) va uning kimyoviy hamda fizik xossalari (termik barqarorlik, o'rin olish reaksiyalari) orasidagi qarama-qarshiliklarni ko'rib tutardi. U benzolda haqiqiy qo'sh bog'lar yo'q deb taxmin qildi va o'zining bog'lar ostisilyatsiyasi g'oyasini ilgari surdi:



Benzolning tarkibi aniqlangandan so'ng u uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule (I), Klaus (II), Ladenburg (III), Dyuror (IV), Armstrong-

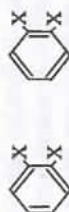
Haver (V), Tile (VI) benzol molekulasini uchun turlicha tuzilish formulalarini taklif etganlar.



VI

Yuqorida keltirilgan barcha formulalar alohida kamchiliklarga ega. Kekule formulasi bo'yicha benzol halqasidagi barcha uglerodlar orasidagi masofa teng bo'lmisligi kerak. Chunki $C-C$ - bog'ning uzunligi 1,34 Å ga, $C-C$ - bog'ning uzunligi esa 1,54 Å ga teng. Benzolning hosil bo'lish issiqdigi alklogeksatriyen (I) nikliga qaraganda katta.

Kekule formulasi bo'yicha benzolning ikki almashgan hosilalari izomerlarining soni ko'p bo'lishi kerak edi. Kekule ularni izomer deb hisoblaydi:



Lekin bunday izomerlarni hech qachon ajratib olib bo'lmagan.

Ammo Kekule ham benzolni to'yinmaganligi (tutash triyen) va uning kimyoviy hamda fizik xossalari (termik barqarorlik, o'rin olish reaksiyalari) orasidagi qarama-qarshiliklarni ko'rib tutardi. U benzolda haqiqiy qo'sh bog'lar yo'q deb taxmin qildi va o'zining bog'lar assilyatsiyasi g'oyasini ilgari surdi:



Buning sababini Kekule benzol halqasidagi bog'larning gipotetik assilyatsiyasida deb tushuntiradi, ya'ni benzolni oksidlovchilar ta'siriga chidamliligi, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qo'sh bog'larning borligini inkor etadi. Yuqori bosim, harorat, katalizatorlar ishtirokida vodorod, galogenlar va ozonni biriktirib olishi esa uning tuzilishida 3 ta π -bog'lar mavjudligini isbotlaydi.

Hozirgi zamon fizik-kimyoviy tekshirish qurilmalari yordamida benzol molekulasining tuzilishi aniqlangan, bunga ko'ra:

1. Benzol molekulasidagi 6 ta uglerod kuchlanishsiz bir tekislikda yotadi;
2. Benzol molekulasidagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi.
3. π -Elektronlarning buluti δ -elektronlarning bulutini tekis qoplaydi.
4. Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari orasidagi masofa teng bo'lib, u 1,39 Å (0,139 nm) ga tengdir.

Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» 1,67 ga, ya'ni ($C=C$ bog' tartibi 1 ga teng, $C-C$ da 2 ga, $C=C$ da 3 ga teng) oddiy qo'sh bog' va uchbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

Bu
uch bog'g
bo'ladi.

2.A
natijasida
kontsentr
birikmala
Ag
benzol hc

At
olinadi.

At
siklotetr

3.
yoki ma
Natijada

B
elektrof

Benzolning tuzilishini isbotlashda termodinamik hisoblar ahamiyatga ega. Benzol termodinamika jihatidan ancha barqarordir. Agar siklogeksenni gidrirlash issiqligi 119,7 kJ/mol bo'lsa, benzolning siklogeksangacha gidrirlash uchun $119,7 \times 3 = 359,1$ kJ/mol issiqlik ajralib chiqishi kerak edi. Haqiqatda esa, 150,7 kJ/mol kam issiqlik ajralib chiqadi. Bu esa benzolning gipotetik siklogeksatriyengga nisbatan 150,7 kJ/molga barqaror ekanligidan dalolat beradi.

150,7 kJ/mol issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

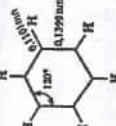
Yuqoridagilarga asoslanib, benzol molekulasini quyidagicha tuzilishga ega deya olamiz, ya'ni benzol tuzilishida π -bog'lar o'ta tutashib, aromatik sekstetni tashkil etadi. Shuning uchun C=C orasidagi bog'ni uzish uchun C-H orasidagi bog'ni uzishga qaraganda kam energiya talab etadi.

Shuning uchun «aromatik birikma», «aromatik xossalarni» tushunchasi o'ziga xos ma'noga ega bo'ldi. Bunday deb olti a'zoli siklda uchta qo'sh bog' va o'ziga xos kimyoviy xossalari birikmalarni nomladilar.

«To'yinmaganlik» va o'ziga xos fizik hamda kimyoviy xossalarni orasidagi qarama-qarshilikni faqat kvant organik kimyo tushuntira oldi.

Hozirda «aromatik uglevodorodlar» tushunchasini «arenlar»ga, «aromatik birikmani» esa «arenlar hosilatlari»ga almashitirish takliflari bor.

Arenlar molekulasidagi sikllar soni va sikllarni birlashtirish usullariga ko'ra farqlanadilar. Eng oddiy bu monosiklik arenalar bo'lib, ularga benzol, uning gomologlari va hosilatlari kiradi. Polisiklik arenalarni izolirlangan va kondensirlangan sikllarga bo'lish mumkin.



Molekula geometriyasi. Benzolni elektronografik taxil qilish molekula yuqori darajali simmetriyaga ega bo'lib, to'g'ri, yassi oltiburchak shaklida ekanligi aniqlandi.

Barcha C-C bog'lar uzunliklari bir xil bo'lib, u oddiy bog'ga ham, qo'sh bog'ga ham mos kelmaydi. Burchaklari trigonal - 120°. Benzol gomologlari uchun bog' uzunligi va burchaklar sezilarli darajada o'zgaradi.

Benzol sistemasida uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi, har bir uglerod atomi uchta σ -bog' hosil qiladi va bitta p-orbitalni oltita π -elektronidan iborat tutash sistema hosil qilish uchun beradi.

Benzol molekulasida o'zining olti π -elektronli tutash sistemasini saqlashga intiladi, shuning uchun ham ko'pgina reaksiyalarda qisqa muddatga buzilgan siklik tutash sistema regeneratsiyalanadi (o'rin olish reaksiyalari).

Yopiq molekulyar orbitallar hosil bo'lishi sababli benzol molekulasida tashqi faktorlar ta'sirida elektronlarni xalqa bo'ylab harakatlanishi natijasida xalqali tok paydo bo'lishi mumkin degan taxmin mavjud.

Bu magnit maydon ta'sirida benzolni diamagnit sezgirligi pasayishi va PMR spektrlarida benzol xalqasi protonlarini signalini kuchsiz maydonlarga siljishida namoyon bo'ladi.

Bu
uch bog'
bo'ladi.

2.
natijasi:
kontsent
birikmal:
A/
benzol h

A/
olinadi.

A
siklotet

3
yoki π
Natijad

elekt

Benzolda barcha C-C bog'lar teng kuchli bo'lganligi sababli, struktura formulalarni to'g'ri yozish muammosi tug'iladi. Turli usullar mavjud, masalan:



Almashtirilmagan benzol uchun to'liq delokallashtirgan bir xil bog'ni usulda yozish mos keladi (c). Ammo ko'pincha Kekule formulasi ishlatiladi (a), bunda π -elektronlar delokallashtirish va π -bog'lar tenglashtirilishi ta'kidlanadi.

Almashtirilmagan benzol sistemalari simmetriyalari o'zgaradi, bog' uzunliklari bir xil bo'lmaydi, π -bog'lar tarifi o'zgaradi. Shuning uchun ularga nisbatan (c) formulani qo'llash o'rinni emas. Ammo Kekulening (a) formulasi ham o'rinbosarlarni π -elektron zichlikni taqsimlanishiga ta'sirini to'g'ri ko'rsata olmaydi.

MO hisoblari o'rinbosarlarni benzol xalqasidagi uglerod atomlaridagi π -elektron zichlikni o'zgarishiga olib kelishini ko'rsatadi. Elektronodonor o'rinbosarlarni D (alkil guruhlarni, taqsimlanmagan elektron jufti atomlar) o- va p-uglerod atomlarini elektron zichligini oshiradi, aksincha, elektronoakseptor o'rinbosarlarni A (qo'sh va uch bog' tutgan geteroatomli O, N guruhlarni) o- va p-uglerod atomlarini elektron zichligini pasaytiradi. Bu egri chiziq bilan ta'virlashni qiyinlashtiradi, chunki o'rinbosarlarni ta'siri tutash sistemaga butunligicha ta'sir qiladi:

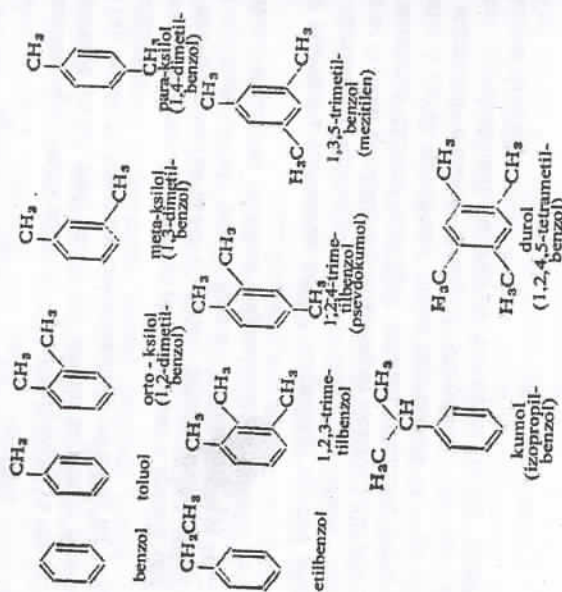


Spektroskopik xarakteristikalar. Benzol va uning gomologlari ultrabinafsha sohada o'ziga xos yutilishga ega bo'ladi, yutilish 170 - 210 nm sohada intensiv, 240 - 270 nm sohada kam intensiv bo'ladi, bunda nozik struktura kuzatiladi. Kam intensivlik π -orbitalning yuqori simmetriyasi va buzilgan orbitalar bo'lishi (birinchi elektron o'tish ehtimolligi kam) bilan tushuntiriladi. Nozik struktura hayajonlangan holatda bir-biridan farq qiluvchi tebranish meyorlari paydo bo'lishi bilan bog'liq.

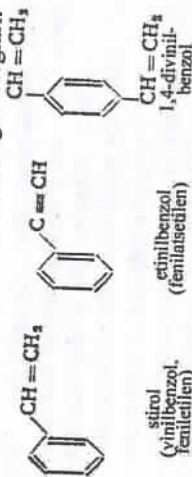


IQ-spektrlarda benzol va uning gomologlari 3000 - 3500 cm^{-1} (C-H ni valent tebranishlari), 1500 - 1600 cm^{-1} ($C=C$ ni valent tebranishlari) va 700 - 900 cm^{-1} (C-H ni deformasion tebranishlari) sohalarida yutilishi kuzatiladi.

Aromatik uglevodorodlarning nomlanishi va izomeriyasi
Benzol qatori arenlarni benzol xalqasidagi vodorod atomlarini almashtirish mahsulotlari deb qarash mumkin. Quyida arenlarni muhim a'zolari keltirilgan:



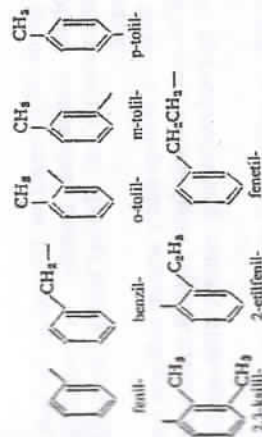
Benzol qatorining to'yinmagan o'rinsosarli gomologlari:



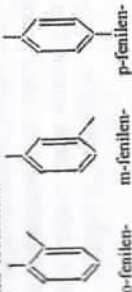
IYUPAK qoidalariga ko'ra arenlar nomlari -en qo'shimchasi bilan tugashi kerak edi. Benzol emas, benzen, toluol emas, toluen. Bunday nomlarni ingliz tilida ishlatadilar, ammo boshqa tillarda spirital va fenollar bilan chalkashliklar bo'lsada -ol qo'shimchasi ishlatilmoqda.

Dialmashgan benzollar o'rinsosarlar o'ranga ko'ra uchta izomer hosil qiladi: orto-, meta- va para-hosilalar (qisqacha o-, m- va p-) yoki, mos xolda, 1,2-, 1,3- va 1,4-almashgan benzollar.

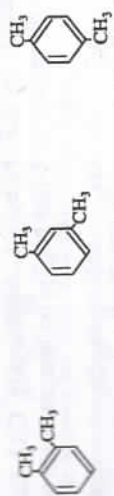
Arenlar qoldiqlari nomi -il (aril-) qo'shimchasi qo'shib yasaladi. Ayrim qoldiqlar uchun trivial nomlari saqlanib qolgan:



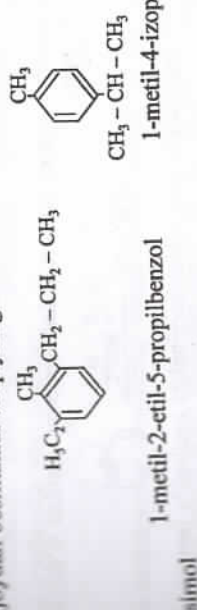
Ikki valentli qoldiqlar nomlari:



Benzolning bir almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



Agar benzol xalqasida bir necha radikalalar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan joydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



Aromatik uglevodorodlarning olinish usullari.

Aromatik uglevodorodlar neft, gaz kondensati, toshko'mir qatroni (amullar) tarkibida ko'plab uchraydi va ulardan ajratib olinadi.

Tabiiy moddalardan olinishi. Qadimdan benzollarni olishni birinchi usuli toshko'mirni quruq haydash hisoblanadi. Toshko'mir havosiz sharoitda 900 - 1000°C gacha qizdiriladi. Quruq qoldik (koks), gazlar va toshko'mir smolasi

olinadi. 1 m³ gazda 30 g benzol va 10 g toluol bo'ladi. Smolada oz miqdordagi benzol va toluol, shuningdek ksilollar va polisiliklik arenlar, fenollar va geterosiklik birikmalar bo'ladi. Hozirgi kunda ham toshko'mir arenlarni asosiy manbai hisoblanadi.

Benzol, toluol va boshqa oddiy arenlar neftlarni ayrim navlarida uchraydi. Ularni shuningdek, neft mahsulotlarini katalitik krekningda oladilar.

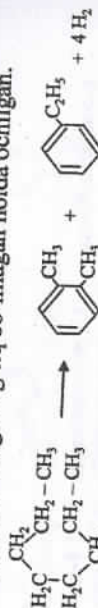
Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

1. To'yingan va ochiq zanjirli birikmalardan olish. Bularga aromatik uglevodorodlarni to'yingan, etilen, atsetilen uglevodorodlaridan, sikloalkanlar, ketonlar va boshqa birikmalardan olish jarayonlari misol bo'ladi.

a) Geksan va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda 4 molekula vodorodni yo'qotib, aromatik uglevodorodlarga aylanadilar:



Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochildi.

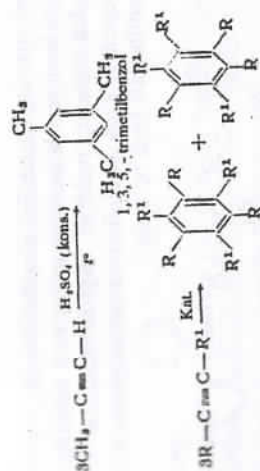


b) Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.

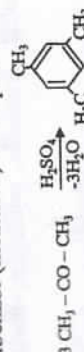
Agar atsetilen yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilsa, unda benzol hosil bo'ladi:



Atsetilen gomologlarning siklotrimerlanishi natijasida benzol hosilalari olinadi.

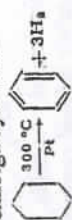


c) Dimetilketon (atseton)ni konsentrlangan sulfat kislotasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,3,5-trimetilbenzol (mezitilen) hosil qiladi:



d) Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:

Sikloheksan osongina benzolga aylanadi:



Bu jarayonni rus kimyog'ari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

2. Aromatik uglevodorodlardan olish.

a) Aromatik karbon kislotalar natriyli tuzlarini quruq o'yuvchi natriy bilan qo'shib qizdirilganda aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi:

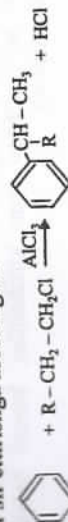


b) Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurts-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

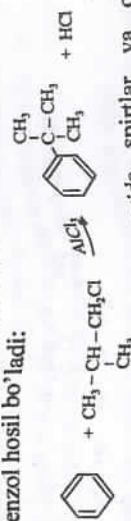


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurts reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

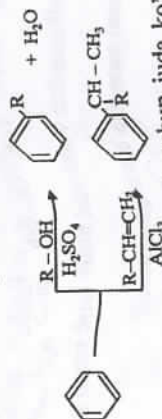
c) Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1877 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochildi bo'lib, u benzolga katalizatorlar - suvsizlantirilgan alyuminiy xlorid, alyuminiy florid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar ta'sir ettirishiga asoslangan:



Bu reaksiyaning kamchiligi shundan iboratki, reaksiya vaqtida benzolning bir almashgan hosilalari bilan birga uning ko'p almashgan hosilalari ham hosil bo'ladi. Undan tashqari, reaksiya vaqtida radikal aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, alkillovchi agent sifatida izobutilxlorid ishlatilganda oxirgi mahsulot sifatida uchlamchi butilbenzol hosil bo'ladi:



Bu reaksiyada alkillovchi agent sifatida spirtilar va olefinlardan foydalanish mumkin. Bunda katalizator sifatida alyuminiy xlorididan tashqari konsentrlangan sulfat, ortofosfat, polifosfor, florid kislotalaridan foydalanish mumkin:



Bu reaksiyaning mexanizmini o'rganish uchun juda ko'p ishlar amalga oshirilgan. Bunda reaksiya ta'sir etuvchi reagentlarni katalizatorlar bilan oraliq kompleks hosil qilishi orqali o'tishi aniqlanilgan.

16-mavzu. Benzol qatori uglevodorodlarining xossalari

Benzol qatori uglevodorodlarining fizik xossalari

Aromatik uglevodorodlar asosan suyuqliklar bo'lib, kam holatlarda qattiq holda mavjud bo'ladi. O'tkir xidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlariga qaraganda yuqori. Masalan, benzol 80,1°C da, geksan esa 68,8°C qaynaydi.

Bir xil radikal izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekulyar massasining har bir $-\text{CH}_2-$ guruhiga o'tirishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30°C ga oshirishga sabab bo'ladi.

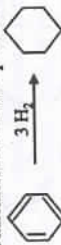
Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichlari atsiklik va alitsiklik birikmalarnikiga nisbatan katta. Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

Benzol qatori uglevodorodlarining kimyoviy xossalari

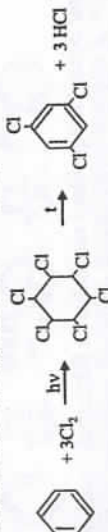
Aromatik uglevodorodlar birikish jarayonlariga qiyinchilik bilan, almashinish jarayonlariga oson kiritishdilar, benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli.

I. Birikish reaksiyalari.

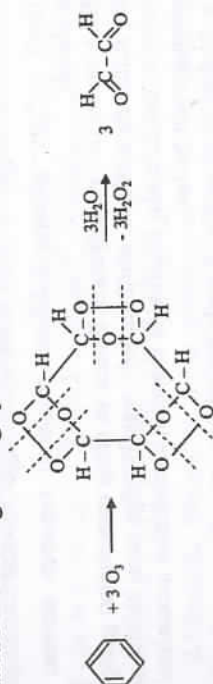
1. Vodorod birikishi. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°C), bosim (200-300 atm) va Ni, Pt, yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



2. Galogen birikishi. Ultrabinafsha nur ta'sirida benzol 3 molekula xlor yoki bromni biriktirib olib, geksagalogen benzolni hosil qiladi. Geksagalogen benzol qizdirilganda simmetrik trigalogenbenzolga aylanadi:



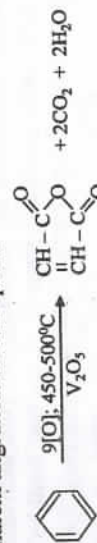
3. Ozon birikishi. To'yinmagan birikmalarga o'xshash benzol ham ozon bilan ozonidlarni hosil qiladi. Hosil bo'lgan triozonidga suv bilan ta'sir etirilganda 3 molekula glioksalsa parchalanadi:



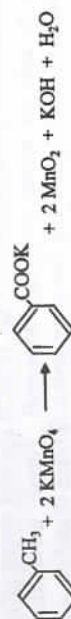
Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'yinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

II. Oksidlanish reaksiyalari. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Oddiy sharoitda benzolga kaliypermanganat, vodorod peroksid, xrom aralashmasi kabi oksidlovchilar ta'sir etmaydi.

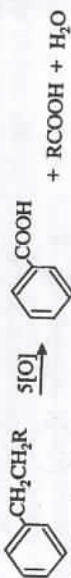
1. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein angidridini hosil qiladi:



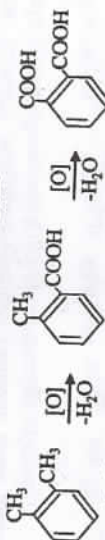
2. Benzolning gomologlari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzooy kislotasi hosil qiladi:



3. Agar benzol halqasida normal tuzilishga ega bo'lgan uzun radikal bo'lsa, bunday moddani oksidlash natijasida oxirgi mahsulot sifatida faqat benzoil kislotasi hosil bo'ladi:



4. Benzol halqasida bir nechta radikal bo'lsa, bunday moddalarni oksidlash natijasida tegishli ko'p asosli kislotalar hosil bo'ladi:



5. Agar benzol halqasidagi radikalarda ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomlari bo'lsa, bunday birikmalarni oksidlash natijasida gidroperoksidlar hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan gidroperoksidlarni parchalab sanoatda atseton, fenol, rezollar olinadi.

III. Almashinish reaksiyalari. Benzol va uning gomologlari galogenlash, nitrolash, sulfolash, atsilash, kabi reaksiyalarga oson kirisha oladilar. Bu reaksiyalarni katalizatorlar ishtirokida elektrofil almashinish mexanizmi orqali uch bosqichda sodir bo'ladi.

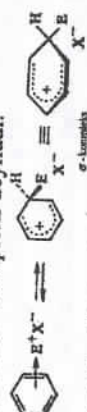
1. Elektrofil almashinish reaksiyalarining umumiy mexanizmi.

1-bosqich. Elektrofil reagentlar bilan reaksiyalarda benzol dastlab π -kompleks hosil qiladi (zaryad tashuvchi kompleks):



Buni yutilishni elektron spektrli yordamida aniqlash mumkin, chunki π -kompleks hosil bo'lishi yangi yutilish spektri hosil bo'lishi bilan boradi.

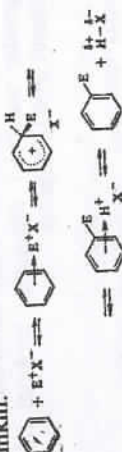
2-bosqich. π -kompleks ma'lum energiyani yutib aktivlanish chegarasidan o'tadi va bog'lar qayta guruhlaniib yangi C-E σ -bog' hosil bo'lgan zarrachaga aylanadi. Bunday zarracha σ -kompleks deyiladi:



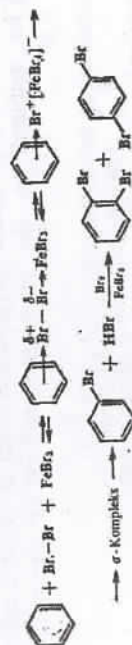
σ -Kompleks tutash karbkatyon bo'lib, unda musbat zaryad beshta uglerod atomi sistemasida delokallashgan bo'lib, oltinchi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi va tutash sistemaga kirmaydi. Tutash karbkatyonni elektron zichligini taqsimlanishini uchta rezonans struktura bilan ifodalash mumkin:



3-bosqich. σ -Kompleks beqaror sistema bo'lib, u benzolni barqaror π -elektronli sistemasi buzilishi hisobiga hosil bo'ladi. Shuning uchun σ -kompleks E^+ yoki H^+ ajralishi bilan benzolni barqaror sistemasiga aylanadi. Ko'p hollarda protonni ajralishi oson sodir bo'ladi va almashingan benzollar hosil bo'ladi. Oraliq mahsulot sifatida elektrofil zarracha rolini proton o'ynaydigan yangi π -kompleks hosil bo'lishi mumkin. Shunday qilib, o'rin olish jarayonini bir sxema bilan ifodalash mumkin:



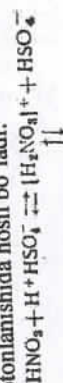
2. Galogenlash. Benzol va uning gomologlari xlorlanadi, bromlanadi va iodlanadi. Reaksiya uchun galogen molekulasini qutblovchi temir, alyuminiy galogenidlari va boshqa Lyuis kislotalari katalizator bo'ladi. Ayrim hollarda reaksiyon aralashmaga temir qipig'i qo'shiladi. Shunday qilib monogalogenbenzollar, digalogenbenzollar va poligalogenbenzollar olinadi:



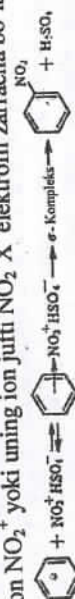
2. Nitrolash. Benzol va uning gomologlari nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) bilan ta'sirlashganda nitrobirikmalar hosil qiladi.



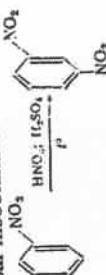
Nitrolash reaksiyasida elektrofil reagent nitrat kislota konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida protonlanishida hosil bo'ladi:



Kation NO_2^+ yoki uning ion jufti NO_2^+X^- elektrofil zarracha bo'ladi:

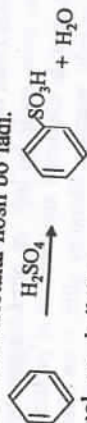


Keyingi nitrolash qiyin boradi, chunki nitroguruh kuchli elektronakseptor o'rinbosar hisoblanadi:



Toluol va ksilollar benzolga nisbatan oson nitrolanadi.

3. Sulfolash. Benzol va uning gomologlari sulfat kislotaga yoki oleum bilan ta'sirlashganda arensulfon kislotalar hosil bo'ladi.

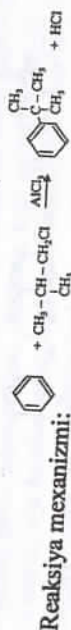


Benzol qiyin, toluol va ksilollar oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyasida elektrofil reagentlar vazifasini olingugurt trioksidi SO_3 yoki protonlangan olingugurt trioksidi $[\text{HSO}_3]^+$ bajaradi:

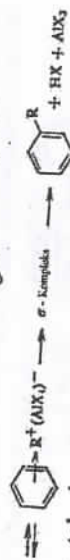


Benzolsulfon kislotaga yuqori haroratda oleum eritmasida m-benzoldisulfon kislotaga aylanadi.

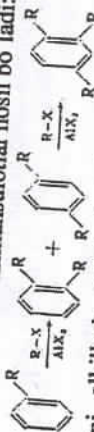
4. Alkylash reaksiyalari. Galogen alkanlar alyuminiy galogenidlari ishtirokida benzol va uning gomologlari bilan oson ta'sirlashadilar va alkil almashgan benzol hamda vodorod galogenidlar hosil qiladilar (Sh. Fridel, J. Kraf, 1877). Alyuminiy galogenid galogenalkan bilan ta'sirlashib uglerod-galogen bog'ini qutblaydi va shu bilan galogenalkaning elektrofilligini oshiradi:



Reaksiya mexanizmi:

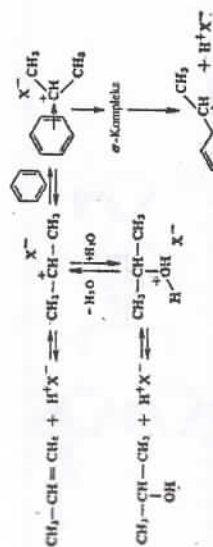


Benzol toluol va ksilollarga qaraganda qiyin alkillanadi. Alkylash reaksiyalarida hamisha di- va trialkilmahsulotlar hosil bo'ladi:

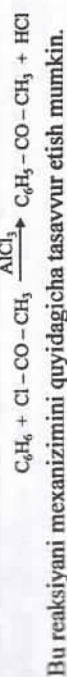


Fridel-Krafnsni alkylash reaksiyalari boshqa Lyuis kislotalarini ham katalizator sifatida ishlatish mumkin: FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 .

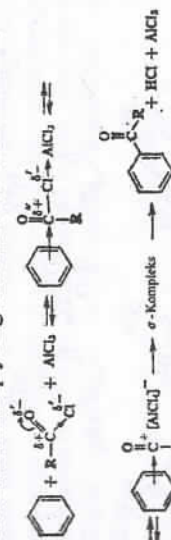
Arenlarni alkylash uchun galogenalkanlardan tashqari kislotalar ishtirokida alkenlar yoki spirtlar ham ta'sirlashtirish mumkin. Bu holda elektrofil reagent vazifasini karbokatyonlar yoki ularga yaqin ion juftlar bajaradi:



5. Asillash. Aromatik uglevodorodlarga asillovchi agentlar bilan ta'sirlashganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel-Kraf, 1845):



Bu reaksiyani mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin.



Alyuminiy xlorid asilxlorid molekulasini qutblaydi.

Benzol xalqasida yo'naltirish qoidasi I va II tur yo'naltiruvchilar.

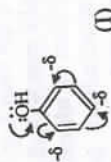
Benzol xalqasidagi vodorodlar teng qiymatli, ya'ni benzoldagi 6 ta elektronidagi bulutlarning zichligi bir xildir. Shuning uchun benzolga biror-bir reagent bilan ta'sirlashganda, u benzoldagi 6 ta vodorodning xoxlagan biri bilan almashinadi.

Agar, benzol xalqasidagi vodorodlardan biri, biror-bir funksional guruh bilan almashgan bo'lsa, keyingi ta'sir etayotgan reagentning qaysi vodorod bilan almashinishi uchun xil omilga bog'liq bo'ladi:

1. O'rinnosarning tabiatiga.
2. Ta'sir etayotgan reagentning tabiatiga.
3. Reaksiya sharoitiga.

Agar benzol xalqasida elektrodonor guruhlar $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{Br}$, $-\text{J}$, $-\text{CH}_3$ (bularni birinchi tur o'rinnosari deyiladi) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda almashinish o- va p-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:

halqasida elektron bulutining zichligi quyidagicha o'zgaradi. Masalan, benzol halqasida -OH guruh bo'lsa:



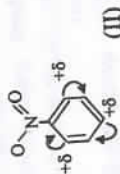
(I)

I-shakldan ko'rinib turibdiki, -OH guruh ta'sirida benzol halqasidagi o- va p-holatlarda elektron bulutining zichligi ortadi, m-holatda esa kamayadi. Shuning uchun ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u o- va p-holatlariga xujum qiladi va π va δ -komplekslar orqali u yerdagi vodorod bilan oson almashadi.

Agar ta'sir etayotgan reagent nukleofil agent bo'lsa, m-holatdagi vodorod bilan almashinishi kerak edi. Lekin birinchi tur o'rinsosarlari ta'sirida benzol halqasidagi meta-holat vodorodlari almashinadigan jarayonlar mavjud emas.

Benzol halqasida birinchi tur o'rinsosarlari bo'lsa, ular benzol halqasining umumiy faolligini oshiradilar va elektrofil almashinish reaksiyalarini yengillashtiradilar.

Agar benzol halqasida ikkinchi tur o'rinsosarlari (masalan, -NO₂ guruh) bo'lsa, u holda halqadagi elektron buluti zichligi quyidagicha o'zgaradi:



(II)

II-shakldan ko'rinib turibdiki, agar ta'sir etadigan reagent elektrofil agent bo'lsa, almashinish meta-holatga, nukleofil agent bo'lsa, orta- va para-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi.

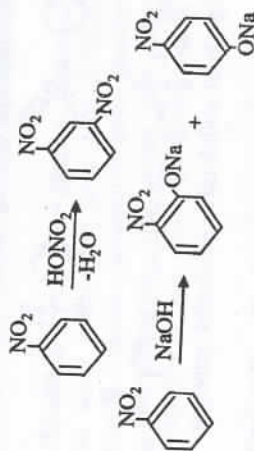
Kuchli elektronodonor effekti (+M) va kuchsiz akseptorli induktiv effekti (-I) o'rinsosarlari [OCH₃, N(CH₃)₂] reaksiya tezligini keskin oshiradilar. Galogen atomlarini donorli effekti kuchli -I-effekt natijasida reaksiya tezligiga kam ta'sir ko'rsatadi. Nitroguruh benzol xalqasini passivlashtiradi.

Elektronodonor o'rinsosarlari ishlatilganda reaksiya mahsulotlarida 66,7% o-izomer (ikkita o - holat mavjud) va 33,3% p-izomer hosil bo'lishi kerak. Ammo bunday nisbat kuzatilmaydi - o-izomer hamisha oz bo'ladi. Bu sterik (fazoviy itarilish, orto-effekt) va elektron (o-holatda -I - effekt kuchli bo'ladi) effektlar bilan tushuntiriladi. Orto - effekt X=CH₃ va (CH₃)₃C misoli yaqqol ko'rinadi (11-jadval).

Elektronokseptor o'rinsosarlari bo'lganda reaksiyada m-izomerlar ko'p bo'ladi.

O-, m- va p-holatlarni reaksiyon qobiliyati *parzial tezlik faktori* (PTF) bilan xarakterlanadi, u o-, m- va p-almashinish reaksiyalari tezliklarini almashinmagan benzolga nisbatan hisoblab topiladi.

Agar benzol halqasida elektronakseptor guruhlari -COOH; -SO₃H; -NO₂; -NO (ikkinchi tur o'rinsosarlari) bo'lsa, ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga; ta'sir etayotgan reagent nukleofil agent bo'lsa, almashinish o- va n-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.



Beylshteyn va Gollemanlar tajribalar natijasida o'rinsosarlarning yo'naltirish ta'sirini o'rganib, quyidagi xulosaga keldilar. O'rinsosarlarning yo'naltirish qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:



Yo'naltirish qoidasi muhim xarakterga ega emas. Birinchi tur o'rinsosarlari ta'sirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomer ham hosil bulishi yoki, aksincha, ikkinchi tur o'rinsosarlari ta'sirida m-izomer bilan bir qatorda o- va p-izomerlar ham hosil bo'lishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda kam bo'ladi. Shuning uchun reaksiyaning bosh yo'nalishini asos qilib olinadi. Masalan, toluolni nitrolashda 62% orto-, 33,5% para va 4,5% meta-nitrotoluol hosil bo'ladi. Meta-nitrotoluolning miqdori o- va p-nitrotoluolnikiga qaraganda juda kam bo'lganligi sababli u hisobga olinmaydi.

3. Reaksiya sharoitining ta'siri. Reaksiya sharoitini o'zgartirish yo'naltirishga katta ta'sir etmaydi. Lekin hosil bo'layotgan izomerlarning nisbatiga ta'sir etish mumkin. Yo'naltirishga haroratning ta'siri katta bo'ladi. Masalan, toluolni oddiy sharoitda bromlashda asosan - bromtoluol hosil bo'ladi. Uni 400°C da bromlashda 20% orto-, 57% para- va 23% meta-bromtoluol hosil bo'ladi. 630°C da esa izometriyalarning nisbati-18,8; 21,2 va 59,9% bo'ladi.

Yo'naltirishga katalizator ham katta ta'sir etmaydi. Hozirgi zamon elektron nazariyasi nuqtai nazaridan yo'naltirish qoidasini quyidagicha tushuntirish mumkin. Birinchi tur o'rinsosarlari ta'sirida benzol

PTF o- va p-holat uchun qanchalik yuqori m-holat uchun qanchalik past bo'lsa, reaksiya shunchalik regiosektiv hisoblanadi. Ammo o'rin olish bo'lsa, selektivlik shunchalik past bo'ladi.

Ayrim vakillari va ularning ishlatilish sohalari.

Benzol—eng ko'p ishlatiladigan aren. Benzolni asosiy manbai sifatida toshko'mirni quruq haydash mahsulotlari hisoblanadi. Boshqa usullar sifatida geksanini degidroskiziyasini va tolul hamda ksilollarni demetillashni ko'rsatish mumkin.

Benzol erituvchi sifatida ishlatiladi. U yog'larni, kauchukni, turli moylarni, neft mahsulotlarini, bo'yoqlarni va polimerlarni eritadi. Benzolni 100 grammida 26°C da 0,05 g suv eriydi. Benzol suv bilan 69,2°C da qaynaydigan 9% suv tutgan azeotrop aralashma hosil qiladi. Shuning uchun benzol suvni turli qo'shimchalardan tozalashda ishlatilishi mumkin.

Benzol bug'lari bilan nafas olish organizmni zaharlanishiga olib keladi. Benzolning asosiy qismi kimyo sanoatida turli sintezlar uchun xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Toluol kimyo sanoatida keng ishlatiladi. U asosan toshko'mirni quruq haydash mahsulotlaridan olinadi, bundan tashqari qaytadan degidroskiziyasida ham olish mumkin.

Toluol plastmassalarni qayta ishlashda, bo'yoqlar, rezina, tipografiya uchun laklar olishda erituvchi va yuqori oktanli benzinlar olishda komponent sifatida ishlatiladi (22-rasm).

Ksilollar toshko'mirni quruq haydash mahsulotlaridan olinadi. Bunda ksilol fraksiyasi ajratiladi va u o-, m- va p-ksiloldan hamda oz miqdorda etilbenzoldan iborat bo'ladi.

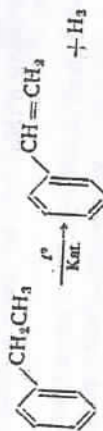
Ksilollar aralashmasini lak-bo'yoq sanoatida erituvchi va yuqori oktanli benzin olishda komponent sifatida ishlatiladi.

Kimyoviy sanoatda o- va p-ksilol benzoldikarbon kislotalar olishda ishlatiladi.

Ksilollarni nitrolab bo'yoq ishlab chiqish uchun xom ashyo olinadi; trinitroksilollar portlovchi moddalar hisoblanadi.

Kumol (izopropilbenzol) benzolni propen bilan alkilab olinadi. Hozirgi kunda kumol benzol va propendan fenol va atseton olishda oraliq mahsulot hisoblanadi.

Stirol (vinilbenzol) toshko'mir smolasida oz miqdorda bo'ladi. Hozirgi kunda stirolni sanoat miqyosida ko'p miqdorda etilbenzolni degidrogenlab olinadi:



Stirol oson polimerlanib elektroizolyatsion material — polistirol hosil qiladi:



Stirol va butadiyen sopolimeri — sintetik kauchuk SKS:

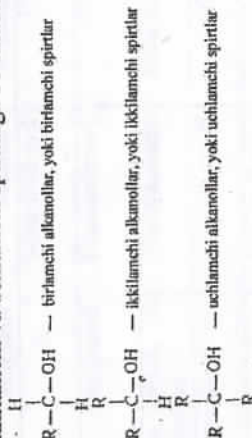


17-mavzu. To'yingan bir atomli spirtlar

To'yingan bir atomli spirtlarning nomlanishi va izomeriyasi

To'yingan bir atomli spirtlarning umumiy formulasini $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ yoki R-OH bilan ifodalash mumkin. To'yingan bir atomli spirtlar alkanollar ham deyiladi.

Gidroksil guruhining qanday uglevodorod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarga bo'linadilar.



Izomeriyasi va nomlanishi. To'yingan bir atomli spirtlarning izomeriyasi uglevodorod zanjirining tuzilishiga va gidroksil guruhining zanjirdagi joylashuv holatiga bog'liq bo'ladi.

To'yingan bir atomli spirtlarni nomlashda radikal—funksional, ratsional va sistematik nomenklaturalar qo'llaniladi.

Radikal—funksional nomenklaturaga asosan, spirtlarning nomi gidroksil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikalining oxiriga spirt so'zi qo'shib hosil qilinadi.

Ratsional nomenklatura bo'yicha esa metil spirti karbinol deb ataladi, qolgan radikalalar uning hosilasi deb qaraladi.

Sistematik nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda ularning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga —ol qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi. Gidroksil guruhi va radikalarning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

Ayrim birikmalar uchun trivial nomlar saqlanib qolgan.

To'yingan bir atomli spirtlarning izomeriyasi va nomenklaturasiga oid misollar jadvalda keltirilgan.

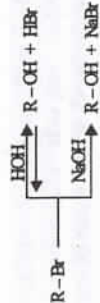
Alkanollar nomenklaturasiga misollar

Struktura formulasi	Sistematik nomenklatura	Radikal-funksional nomenklatura	Ratsional nomenklatura
CH_3OH	Metanol	Metil spirt	Karbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	Etil spirt	Metilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propanol-1	Propil spirt	Etilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Propanol-2	Izopropil spirt	Dimetilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butanol-1	Butil spirt	Propilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	2-metilpropanol-1	Izobutil spirt	Izopropilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Butanol-2	Ikkilamchi-butil spirt	Metiletikkarbinol
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	2-metilpropanol-2	Uchlamchi-butil spirt	Trimetikkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Pentanol-1	Amil spirt	Butilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	2-metilbutanol-1		Ikkilamchi-butilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3-metilbutanol-1	Izoamil spirt	Izobutilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Pentanol-2		Metilpropilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pentanol-3		Dietilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3-metilbutanol-2		Metilizopropilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	2-metilbutanol-2	Uchlamchi-amil spirt	Dimetiletikkarbinol
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$	2,2-dimetilpropanol-1	Neopentil spirt	Uchlamchi-butilkarbinol

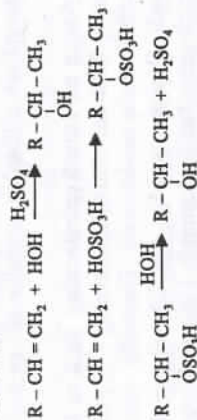
To'yingan bir atomli spirtlarning olinish usullari

Spirtlar olinishning bir necha usullari ma'lum. Quyida shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

1. Spirtlarni galoid alkallarni suv yoki ishqorning suvli eritmasi bilan qo'shib qizdirish orqali olish mumkin:



2. Etilen uglevodorodlarga katalizatorlar ishtirokida suv biriktirilganda bir atomli spirtlar hosil bo'ladi. Katalizator sifatida asosan konsentrlangan sulfat kislotadan foydalaniladi. Etilen uglevodorodlarga suvning birikish quyidagi bosqichlar orqali sodir bo'ladi:

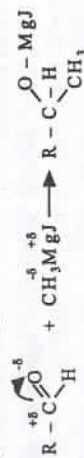


3. Spirtlarni aldegid va ketonlarni katalizator ishtirokida qaytarish orqali yoki ularga magniy organik biriktirish orqali olish mumkin:

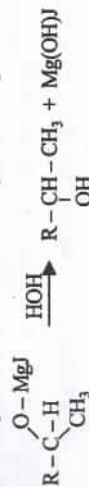


Bu jarayon mis, kobalt, nikel, platina. Palladiy katalizatorligida 300-500°C haroratda olib boriladi.

4. Aldegid va ketonlarga magniy organik birikmalarni biriktirish orqali birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi spirtlar olinadi. Karbonil guruhi kuchli qutblangan bo'lganligi uchun ularga nukleofil agentlar oson birika oladi:



Hosil bo'lgan oraliq modda suv ishtirokida juda oson parchalanadi:

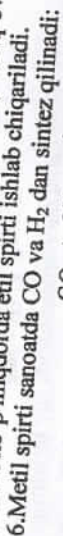


Bu usul bilan spirtlarni tuzilishini oldindan belgilangan holda sintez qilish mumkin.

5. Sanoatda etil spirtini pentazan saqlovchi tabiiy birikmalar - uglevodlarni fermentlar ishtirokida biyog'itish orqali olinadi. Masalan:



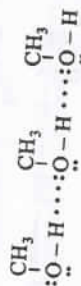
Bijg'itishni 4 % li sulfat kislota ishtirokida ham olib borish mumkin. Shu usul bilan g'o'zapoya, yog'och chiqindilari, oziq-ovqat chiqindilari va boshqalardan ko'p miqdorda etil spirti ishlab chiqariladi.



Bu jarayon 200-300 atm bosim, 400°C harorat va rux-xrom-mis katalizatori ishtirokida olib boriladi. Spirtlarni yuqorida ko'rsatilgan usullarda tashqari, yana murakkab efirlardan atsetallardan va boshqa birikmalardan olish mumkin.

To'yingan bir atomli spirtlarning fizik va kimyoviy xossalari
 Spirtlarning fizik xossalari. Spirtlarning C₁₀ gacha bo'lganlari suyuqlik nisbatta aralashadi. O'ziga xos xidga ega. Ularning molekulyar massalari ortib borishi bilan suvda eruvchanligi kamayib hidi yoqimsiz bo'lib boradi, qaynash harorati ham ortib boradi. Normal tuzilishga ega bo'lgan spirtlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar.

Spirtlar vodorod bog'lanishi hosil qiladigan sababli yuqori haroratda qaynaydilar:

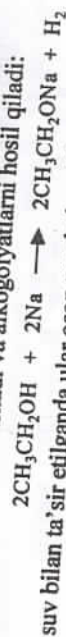


Spirtlar orasida metil spirti o'ta zaharli hisoblanadi, uning 10 ml inson ko'rish qobiliyatini yo'qotishga, 30 ml esa o'limiga sabab bo'ladi.

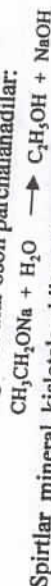
Spirtlarning kimyoviy xossalari. Bir atomli spirtlar kimyoviy jihatdan nisbatan faol birikmalar bo'lib, ular OH - guruhdagi vodorod atomi, hamda OH - guruh bog'langan uglevodoroddagi vodorodlar hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

Bir atomli spirtlar neytral xarakterga egadirlar. Ammo ular juda kam darajada amfoterlik hususiyatini namoyon qiladilar.

Ular g'ashqoriy metallar bilan ta'sir etilganda gidroksil guruhining vodorodi metall bilan almashadi va alkogolyatlarni hosil qiladi:



suv bilan ta'sir etilganda ular oson parchalanadilar:



Spirtlar mineral kislotalar bilan o'zaro ta'sir eta oladilar. Bunda oraliq modda sifatida oksoniy birikmalari hosil bo'ladi:



Bu birikmalar qizdirilganda galoid alkil va suvga parchalanadilar:



Spirtlar kislordoli mineral kislotalar shuningdek organik kislotalar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) jarayonlariga kirisha oladilar:



Dimetilsulfat (CH₃)₂SO₄ kuchli metillovchi agent, ammo u o'ta zaharli bo'lganligi uchun kam ishlatiladi. Spirtlar bilan organik karbon kislotalar orasida boruvchi jarayonning ahamiyati g'oyat kattadir. Chunki bu jarayon natijasida hosil bo'ladigan birikmalar oziq-ovqat sanoatida. Plastmassalar olishda, erituvchi sifatida va boshqa sohalarda keng ko'lamda ishlatiladi.



Bu jarayon qayta xarakterga ega bo'lib, muvozanat kislota katalizatorligida o'ngga, ishqor (asos) katalizatorligida esa chapga siljiydi. Chapga boruvchi jarayonni sovunlanish deyiladi, chunki bu jarayon natijasida sovun (va unga o'xshash moddalar) hosil bo'ladi.

Spirtlardan suvning ajralish jarayoni (degidrotatsiya) ikki xil yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin: jarayon suvni tortib oluvchi vositalar sulfat, ortafosfat kislotalar, alyuminiy oksidli va boshqalar ishtirokida boradi. Suv bir molekula spirtidan (ichki molekulyar degidratlanish) yoki har xil molekula spirtidan ajralib chiqishi mumkin.

Suv har xil spirtidan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida oddiy efir hosil bo'ladi:



Suv bir molekula spirtidan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi. Spirtlardan suvning ajralib chiqishi Zaytsev qoidasiga muvofiq borib, bunda vodorod eng kam vodorod tuigan uglerod atomidan ajralib chiqadi.

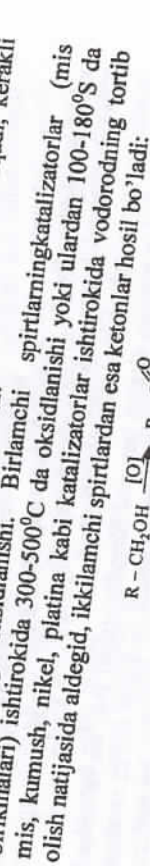
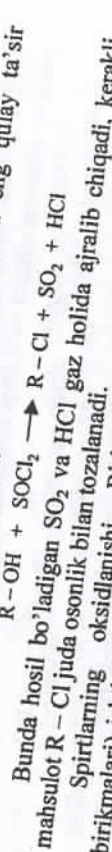
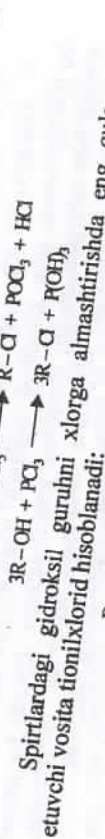
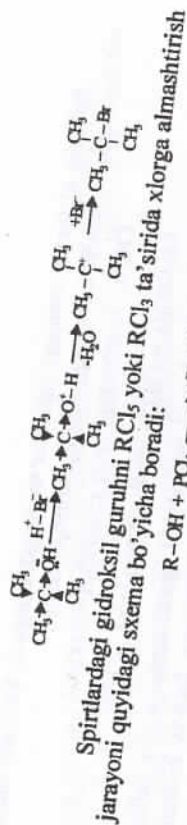
Shunga muvofiq spirtlardan suvning ajralib chiqish tezligi quyidagi tartib o'zgaradi:



Spirtlarga galoid vodorod kislotalar, fosforning, olingugurtlarning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda ulardagi gidroksil guruhi galogenga almashinadi:

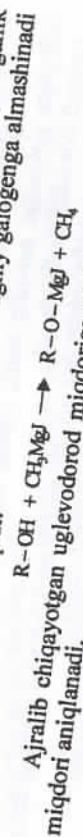


Bu jarayon uchlamchi spirtlarda juda osonlik bilan boradi, jarayon yeyimexanizmiga mos keladi:



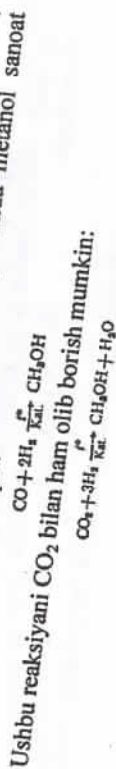
Spirtlarning oksidlanish jarayoni murakkab bo'lib, buning natijasida oksidlanish olib borilayotgan sharoitga qarab oxirgi mahsulot sifatida turli mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin.

Spirtlardagi gidroksil guruhining vodorodini aniqlashda Chuguev-Serevitsina-Terentev usulida foydalaniladi. Bunda spirtlarga magniy organik va uglevodorod ajralib chiqadi:



Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.

Metanol (metil spirt) ayrim hollarda «yog'och spirti» deb ham aytiladi, chunki yog'ochni quruq haydashda olinadi. Hozirgi kunda metanol sanoat miqyosida CO va H_2 dan olinmoqda:



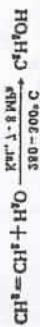
Metanol 54°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik, suv bilan istalgan nisbatlarda aralashadi. O'ta zaharli, 10 ml dan oshig'i odamni o'ldirishi mumkin.

Metanol erituvchi va boshqa erituvchilar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Uning ko'p qismi formaldegid olishga sarflanadi. Metanoldan CO va katalizatorlar ishtirokida etanol va boshqa spirtilar olish mumkin.

Etanol (etil spirt). Uni olishni eng qadimiy usuli shakarlar (uglevodlar) eritmalarini biyog'itish hisoblangan. Biyog'itiladigan uglevodlar (monosaxaridlar) mevalar sharbatlarida bo'ladi yoki murakkab uglevodlar (disaxaridlar, polisaxaridlar) ni parchalanishidan olinadi.

Biyog'igan suyuqlikni fraksion haydash natijasida etil spirtini suvli aralashmasi, spirt - rektifikat olinadi, u 95,5% etil spirt va 4,5% suvdan iborat bo'ladi va $78,15^\circ\text{C}$ da qaynaydi. Suvsiz etanolni kimyoviy usullar bilan CaO , Na ta'sir qildirib olinadi. «Absolyut spirt» $78,4^\circ\text{C}$ da qaynaydi.

Sanoatda etanol etilenni katalitik gidratlab olinadi. Eng yaxshi katalizator ortofosfat kislotasi singdirilgan silikagel hisoblanadi:



Etanol eng arzon erituvchi hisoblanadi, u laklar, pardo mahsulotlari, dori-darmon olishda, sintezlar o'tkazishda ishlatiladi. Etanol sanoatda Lebedev usulida butadiyen olishda xom ashyo hisoblanadi.

Propil-, izopropil-, butil spirtilar sirt aktiv birikmalar olishda, aldegid va ketonlar, murakkab efirlar olishda ishlatiladi.

18-mavzu. Ko'p atomli spirtilar.

Ikki atomli spirtilar (glikollar)

Tuzilishida ikkita gidroksil guruhi bo'lgan birikmalar ikki atomli spirtilar yoki glikollar deb ataladi.

Glikollarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ bilan ifodalanadi. Bu yerda $n \geq 2$ bo'lishi kerak. Chunki $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ tarkibli spirt mavjud emas. Bitta uglerod atomi ikkita gidroksil guruhini ushlab tutolmaydi, natijada undan suv molekulasini ajratib chiqib, chumoli aldegidini hosil qiladi. Shuning uchun glikollarning gomologik qatori $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ - etilenglikoldan boshlanadi.

Izomeriyasi va nomlanishi. Glikollarning emperik va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlash qabul qilingan. Quyida biz glikollarni nomlashga misollar keltiramiz.

Glikollarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yungan uglevodorod nomi oxiriga diol qo'shimchasi qo'shiladi va gidroksil guruhilari hamda radikalarning holatlari raqamlar bilan ko'rsatiladi. Glikollar umumiy holda diollar deb ham ataladi.

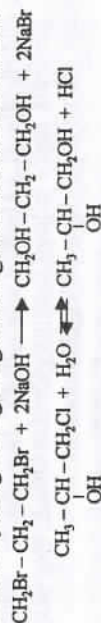
Diollar nomlari umumiy qoidalar bo'yicha hosil qilinadi. Shuningdek, trivial nomlanish ham qo'llaniladi.

Diollar nomenklaturasiga misollar

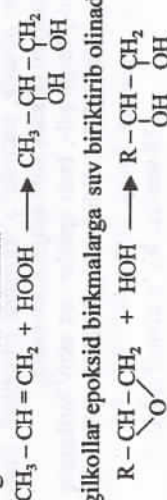
Struktura formulasi	Sistematik(YUPAK) nomenklatura	Boshqa nomlari
HOCH_2OH	Metandiol	
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Etandiol -1,2	Etilenglikol
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butandiol -1,4	1,4-butilenglikol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \text{ OH} \end{array}$	2,3 - dimetilbutandiol -2,3	Pinakon

Olinish usullari. Glikollar olinishning bir necha usullari ma'lum. SHulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

1. Glikollarni uglevodordlarining vitsinal tuzilishiga ega bo'lgan ikki galogenli hosilalarini yoki galoid gidrogenlarni gidrolizlab olish mumkin:



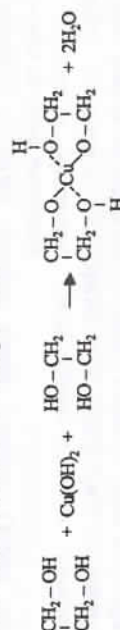
2. Etilen uglevodordlarini vodorod peroksidi yoki kaliy permanganat ishtirokida oksidlab glikollarni olish mumkin:



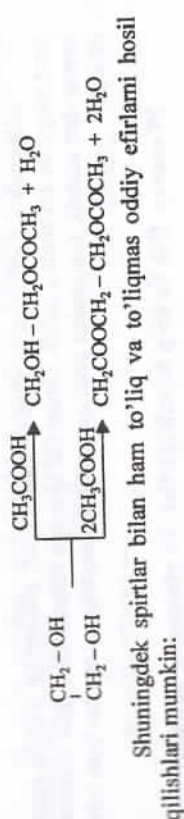
3. Sanoatda glikollar epoksid birkmalarga suv biriktirib olinadi:

Fizik va kimyoviy xossalari. Glikollarning dastlabki vakillari yog'simon suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari tegishli bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Buning sababi ikkala gidroksil guruhi hisobiga vodorod bog'lanish hosil bo'lishining kuchayishi hisoblanadi. Suvda yaxshi eriydilar, shirin ta'mga ega.

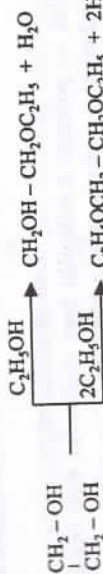
1. Ular bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarni takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jaryonlar bosqichli boradi. Glikollarning kislotali xossalari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Shuning uchun ular faqat ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqoriy yer metallarining gidroksid va oksidlari bilan ham glikolyatlarini hosil qiladilar:



2. Mineral va organik kislotalar bilan ular to'liq va to'liqmas efirlarni hosil qiladilar:

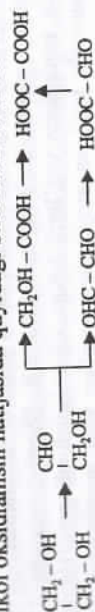


Shuningdek spirtlar bilan ham to'liq va to'liqmas oddiy efirlarni hosil qilishlari mumkin:

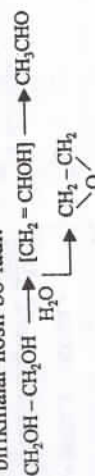


Etilsellyulozalar bo'yoqlar, tutamaydigan porox, atsetat ipagi va boshqalarni olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

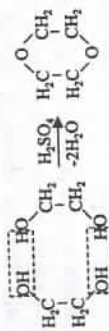
3. Glikollarning oksidlanishi natijasida oksialdegid, oksikislota, dialdegid, aldegidokislota, ikki asosli kislota va boshqalar hosil bo'ladi. Masalan, etilenglikol oksidlanishi natijasida quyidagi birkmal hosil bo'lishi mumkin:



4. Glikollardan suvni tortib olish ichki molekulari yoki molekulararo borishi mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida jarayon olib borilayotgan sharoitga qarab turli birkmal hosil bo'ladi:



Etilenglikolni konsentrlangan sulfat kislotada ishtirokida qizdirilganda yopiq zanjirli oddiy efir - dioksan hosil bo'ladi. Bu jarayonni 1906 yilda rus olimi A.V. Favorskiy o'rgangan:



1,4-dioksan muhim erituvchi bo'lib, kimyo sanoatida ko'plab ishlatiladi.

Ayrim vakillari. Etilenglikol 198°C qaynaydigan yog'simon suyuqlik, suvda yaxshi eriydi. U suvning muzlash haroratini keskin pasaytiradi. Uning suvdagi 60%-li eritmasining muzlash nuqtasi -49°C ga teng. Shuning uchun u antifrizlar tayyorlashda ishlatiladi.

Str
HO
HO
HO
CH₂

Etilenglikol portlovchi moddalar, erituvchilar, polimerlar olishda muxim xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Uning ftal kislotasi bilan hosil qilgan polimeri - lavsan deb ataladi. Lavсандan juda qimmatli hususiyatlarga ega bo'lgan tolalar olinadi.

19-mavzu. Uch va ko'p atomli spirtlar. To'yinmagan spirtlar.

Uch atomli spirtlar

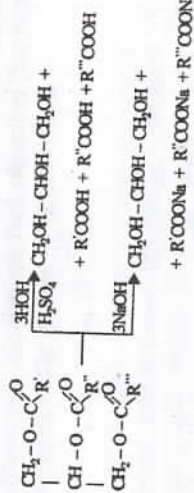
Triol va poliollar nomlanishi ham diollarniki kabi boradi. Ularda ham trivial nomlanishlar saqlanib qolgan. Masalan:



Uch atomli spirtlarning birinchi vakili glitserin hisoblanadi.

Olinish usullari. Birinchi bor glitserin K. Sheele tomonidan 1799 yilda qalay oksidi ishtirokida yog'larni ishqor bilan ishlab olingan. Hozirgi kunda glitserin sanoatda yog' va moylardan, propilen yoki atsetilendan foydalanib olinadi.

1. Yog' va moylardan glitserin quyidagicha olinadi:



Bu yerda R', R'', R''' = -C₁₅H₃₁; -C₁₆H₃₃; -C₁₇H₃₅.

Yog'lar gidrolizi ishqor ishtirokida olib borilganda yuqori, yog' kisotalarining natriyli tuzi - sovun hosil bo'lganligi uchun bu jarayonni sovunlanish deb qabul qilingan.

2. Propilendan glitserin olish quyidagi bosqichlar orqali sodir bo'ladi:

a) Propilenni yuqori haroratda xlorlash. Bu jarayon radikal almashinish mexanizmi bo'yicha borib, xlor qo'shbo'g'ining uzulishi hisobiga birikmay, balki propilendagi metil guruhi vodorodi xlor bilan almashinadi:

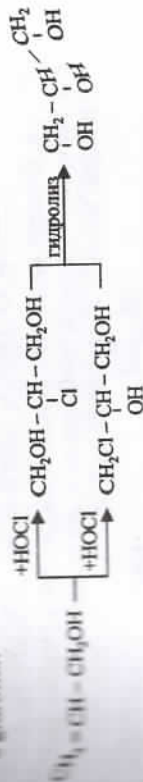


b) Allilxlorid gidrolizi:

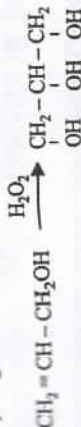


hosil

9) Allil spirtiga gidroxlorid kislotaning birikishi va hosil bo'lgan moddaning gidrolizi:



Glitserinol allil spirtiga vodorodperoksid biriktirib ham olish mumkin:



Fizik va kimyoviy xossalari. Glitserin rangsiz, moysimon suyuqlik shirin ta'miga ega, 17°C da suyuqlanadi. Zichligi 1.26 ga teng, suvda yaxshi eriydi, 200°C da qisman parchalanish bilan qaynaydi. Uning tuzilishida uchta gidroksil guruhi bo'lganligi tufayli u spirtlarning barcha xossalari takrorlaydi.

1. Uning kislotalik xossasi glikollarnikiga nisbatan yuqori, shuning uchun u temir, mis, kalsiy kabi metallarning gidroksidlari bilan ham glitseratarni hosil qiladi.

2. Glitserin galoldvodorodlar bilan ta'sir etib mono-, digalogengidrinlar hosil qiladi:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{HBr} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{HBr} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{OH} \quad \text{Br} \end{array}$$

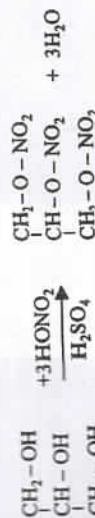
Galold vodorod sifatida vodorod yodid ishlatilganda, jarayon boshqacha yo'nalishda boradi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida 2-yodopropan hosil bo'ladi:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + 3\text{HI} \xrightarrow{-3\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{I} \quad \text{I} \quad \text{I} \end{array}$$

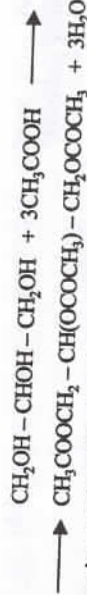
Jarayonda ishtirok etayotgan vodorod yodid oraliq modda bo'lgan 1,2,3-triyodopropanni qaytarib yuboradi:



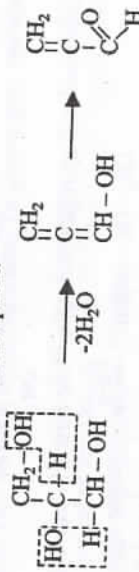
Glitserin menaral va organik kislotalar bilan murakkab efilarni hosil qiladi.



Nitroglitserin (glitserinni nitrat kislotasi bilan hosil qilgan murakkab kuchli portlovchi modda bo'lib, dinamitning tarkibiy qismini tashkil etadi. Glitserin sirkas kislota bilan glitserin triasetatni hosil qiladi:



4. Glitserin suvni tortib oluvchi vositalar (kaliy bisulfat, alyuminiy oksid va boshqalar) ishtirokida qizdirilganda o'zidan ikki molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid - akroleinni hosil qiladi:



Ishlatilishi. Glitserin asosan portlovchi moddalar (nitroglitserin, dinamit) va sintetik yuqori molekulyar birikmalar (poliefirlar, alkid smolalar) olishda ishlatiladi. Shuningdek, u yumshatuvchi modda sifatida teri va to'qimachilik sanoatida hamda pardo vositalari komponenti sifatida ishlatiladi. Glitserin texnikada bo'yoqlar tayyorlashda, oziq-ovqat sanoatida likerlar, konfetlar, ichimliklar tayyorlashda, tabobatda ko'plab ishlatiladi.

To'yinmagan spirtlar

To'yinmagan bir va ko'p atomli spirtlarning tuzilishida gidroksil guruhi bilan birga qo'shbo'g' va uchbo'g'lar ishtirok etadi.

To'yinmagan spirtlarning gomologik qatori allil spirtidan boshlanadi. CHunki vinil spirti beqaror bo'lganligi sababli mavjud bo'lmaydi, u tezda sirka aldegidiga aylanib ketadi:

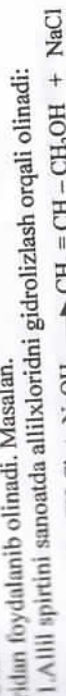


Izomeriyasi va nomlanishi. To'yinmagan spirtlarni empirik, ratsional va sistematiq nomenklaturalar bo'yicha nomlash mumkin.

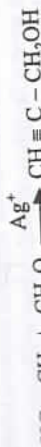
To'yinmagan spirtlarning nomlanishi

Spirtlarning formulasi	Empirik nomenklatura	Ratsional nomenklatura	Sistematiq nomenklatura
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	Allil spirti	Vinilkarbinol	Propen-2-ol-1
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$	Propargil spirti	Metilvinilkarbinol	Buten-3-ol-2
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$		Etilkarbinol	Propin-2-ol-1
$\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$			Buten-2-diol-1,4
$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$			Butin-2-diol-1,4

Olish usullari. To'yinmagan spirtlarni to'yinmagan spirtlarni olish usullaridan foydalanib olinadi. Masalan.

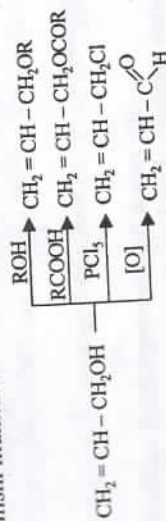


2. Propargil spirti esa assetilenga katalizator ishtirokida chumoli aldegidni birlashtirib olinadi:



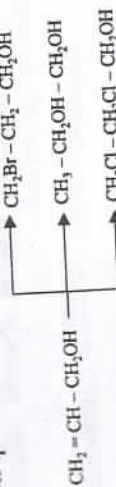
Bu jarayonni shu bosqichda to'xtatib qolish qiyin. Bu jarayonda asosiy mahsulot sifatida butindiol hosil bo'ladi.

To'yinmagan spirtlar kimyoviy xossalari jihatdan etilen yoki assetilen birikmalarini hamda spirtlarning xossalari namoyon qiladilar. Masalan, allil spirti gidroksil guruhi hisobiga oddiy va murakkab efir hosil qilishi, gidroksil guruhi galogenga almashinishi mumkin. Qo'shbo'g'ning hisobiga esa birlashtirish jarayonlariga kirishishi mumkin:



To'yinmagan spirtlar orasida allil va propargil spirtining ahamiyati katta.

Ular sanoatda turli qimmatli birikmalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.



Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. **Allil spirt.** O'tkir hidli, rangsiz suyuqlik; qaynash harorati $96,9^\circ\text{C}$, $d_4^{20} = 0,852$. Suv bilan aralashadi; 72,3% allil spirt tutilgan, $88,9^\circ\text{C}$ da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

Sanoatda allilxlorididan olinadi:



Allil spirt sintetik glitserin va karbon kislotalarning polimerlanadigan allil efirlar olishda ishlatiladi.

Propargil spirt. Geran hidli rangsiz suyuqlik; qaynash harorati 115°C , $d_4^{20} = 0,9715$. Suv bilan aralashadi; 45% propargil spirt tutilgan, 97°C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

U assetilen va formaldegiddan olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

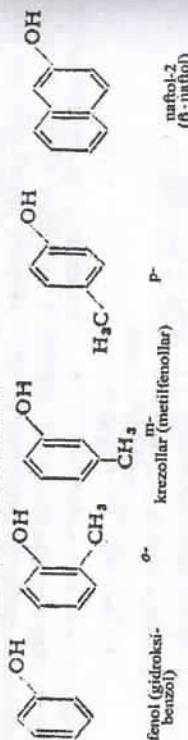
20-mavzu. Bir atomli fenollar

Bir atomli fenollarning nomlanishi, izomeriyasi

Benzol xalqasidagi uglerodda gidroksil guruhi tutas arenlarning hosilalari fenollar deyiladi.

Gidroksil guruhining soniga qarab, fenollar bir va ko'p atomli fenollarga bo'linadilar. Fenollarni nomlashda empirik nomenklaturadan foydalaniladi yoki ularni tegishli aromatik uglevodorodlarning hosilalari deb qaraladi.

Fenollar nomi mos arenlardan nomidan hosil qilinadi, gidroksil guruhini borligi *-ol* qo'shimchasi bilan belgilanadi. Nomerlash gidroksil guruh tutgan uglerod atomidan boshlanadi. Ko'pgina fenollar trivial nomini saqlab qolgan. Ayrim murakkab birikmalarda gidroksil guruhi *gidroksi* - (*oksi-*) old qo'shimcha bilan ko'rsatiladi. Masalan:



Bir atomli fenollarning olinish usullari

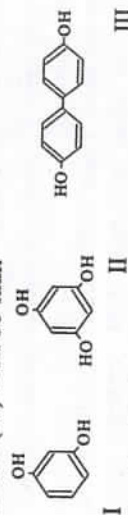
Olinish usullari. Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasining 180-230°C qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Fenollarni sintez yordamida olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan.

1. Aromatik sulfokislota tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qo'shib qizdirilganda fenollar hosil bo'ladi:



Bu usul yaqin yillargacha sanoatda keng qo'llanilgan. Ishqor sifatida o'yuvchi kaliydan foydalanilganda yaxshi natijalar olinadi.

Fenolning hosil bo'lish unumi sulfolash uchun olingan benzolga nisbatan 60-70% ni tashkil etadi. Jarayonni avtoklavda yoki oddiy reaktordlarda olib borish mumkin. Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida rezotsin (I), florigyulsin (II) va n,n-dioksidifenil (III) hosil bo'ladi:



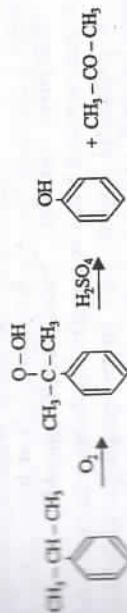
Natriy fenolyatdan fenol unga suv va CO₂ ta'sir ettirib olinadi.

2. Sanoatda fenol xlorbenzolni o'yuvchi ishqorlar ishtirokida gidrolizlab olinadi:



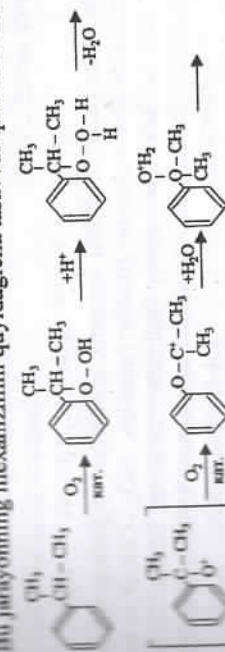
Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan xlor qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayonni o'yuvchi natriyning 8%-li eritmasi yordamida 250-300°C ga 300 atm (2·10⁷Pa) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

3. Kumol usuli. Izopropilbenzol (kumol) oksidlanib, so'ngra konsentralgan sulfat kislota ta'sirida parchalanganda fenol va atseton hosil bo'ladi:

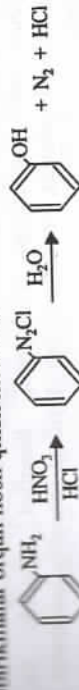


1942 yilda R. Yu. Udris va P. G. Sergeev sulfat kislota ishtirokida kumol (izopropilbenzol) gidroperoksidini parchalashda fenol va atseton hosil bo'lishini aniqladilar.

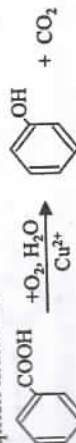
Bu jarayonning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



4. Fenol va uning gomologlarini birlamchi aromatik aminlardan diazobirikmalar orqali hosil qilish mumkin:



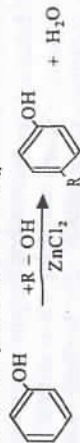
5. Fenollarni aromatik karbon kislotalarni oksidlovchilar ishtirokida dekarboksillab hosil qilish mumkin:



Bu jarayonda oraliq modda sifatida salitsil kislota hosil bo'lishi aniqlangan.

6. Fenolning gomologlari fenolni bir atomli spirtlar bilan katalizatorlar ishtirokida alkilab olinadi.

Bunda alkil fenollar bilan (C-alkillash mahsuloti) birga fenolning oddiy efrirlari (o-alkillash mahsuloti) ham hosil bo'ladi:



Bir atomli fenollarning fizik va kimyoviy xossalari

Fizikaviy xossalari. Fenol -43°C suyuqlanadigan kristall modda, suvda qiyin eriydi. Suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qiladi. O'tkir hidga ega. Suv bilan 16°C suyuqlanadigan kristall gidrat hosil qiladi, zaharli. Teriga tegsa kuydiradi.

Kimyoviy xossalari. Fenollar turli kimyoviy jarayonlarga gidroksil guruhi yoki aromatik halqa vodorodlari hisobidan juda oson kirisha oladilar.

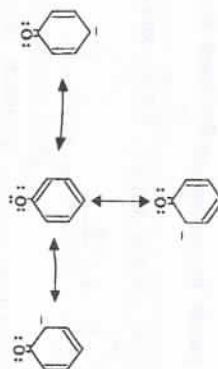
1. Fenollarni spirtlar yoki suvga qaraganda kislotalik xossasi kattai. Ularning kislotalik xossasi karbonat yoki karbon kislotalarga nisbatan kuchsiz.

Agar sirkat kislotalarning dissotsialashish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislotalariki $4,9 \cdot 10^{-16}$ bo'lsa, fenolniki $1,3 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Fenollar o'yuvchi ishqorlar bilan fenolyatlarni hosil qiladilar, ammo ular natriy karbonatdan CO_2 ni siqib chiqara olmaydilar. Aksincha, fenollar fenolyatlardan karbonat kislota yordamida ajratib olinadi:



Bu reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroakseptor guruhlari (masalan, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va boshqalar) bo'lsa, ular ta'sirda fenollarning kislotalik xususiyat keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissotsialanish konstantasi $5,8 \cdot 10^{-8}$; m-nitrofenolniki $5,3 \cdot 10^{-3}$; n-nitrofenolniki $1,5 \cdot 10^{-5}$; 2,4-dinitrofenolniki $8,3 \cdot 10^{-5}$; 2,4,5-trinitrofenolniki esa $4,2 \cdot 10^{-1}$ ga teng. Yuqoridagilardan ko'rinish turibdiki, 2,4,5-trinitrofenolniki kislotalik xossasi sirkat kislotalariga nisbatan 1000 marta katta bo'lib, mineral kislotalarnikiga tenglashadi.

Fenollarning kislotalik xossasini spirtlarnikiga qaraganda katta bo'lishiga sabab, fenolat anionini hosil bulishi alkogolyat anioniga qaraganda energetika jihatidan oson bo'lishligi hisoblanadi. Fenolat anionida zaryadning delokallanishi mumkin. Fenolat anioni quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:



Temir fenolyati kompleks xarakterga ega bo'lib, siyoh rangga ega.

2. Fenolyatlarga galogen alkanlar bilan mis kukuni ishtirokida ta'sir etilganda fenolning oddiy efrirlari hosil bo'ladi.



Fenolning oddiy efrirlari fenolga diazometan bilan ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi.



Fenolning efrirlari barqaror birikmalar bo'lib, dezinfeksiyalovchi modda sifatida ishlatiladi. Inert erituvchilarda natriy metalli yoki natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda xuddi oddiy efrirlar kabi parchalanadi.

3. Fenol etilen oksidi bilan polietilenglikolning fenil efrini hosil qilish mumkin:



Alkil fenollarning etilen oksidi bilan hosil qilgan poliefirlari sirt aktiv birikmalar sifatida ishlatiladi.

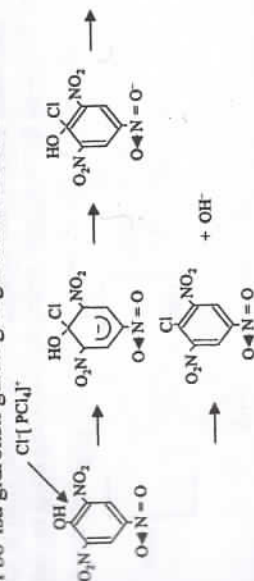
4. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efrirlarini olish uchun fenolyatlarga kislota galoid angidridlari bilan ta'sir ettiriladi:



5. Fenoldagi gidroksil guruhi galogenga almashmaydi. Agar fenolga fosfor(III)-xlorid bilan ta'sir etilsa, fosfat kislotalaning fenil efrini hosil bo'ladi.



Agar fenoldagi o- yoki n-holatlardagi vodorodlar elektroakseptor guruhlari bilan almashgan bo'lsa gidroksil guruh galogen bilan oson almashinadi:

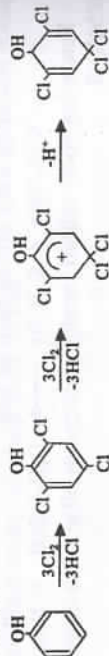


6. Fenol rux kukuni bilan qo'shib xaydalganda benzol hosil bo'ladi:



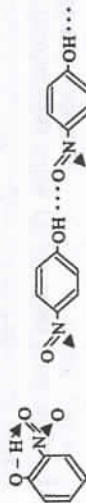
7. **Galogenlash reaksiyasi.** Fenolni galogenlanganda o- va p-xlor fenol hosil bo'ladi. Xlorlash davom ettirilganda 2,4,6-trixlorfenol hosil bo'ladi.

Galogenlash davom etirilganda 2,4,4,6-tetragalogen benzoxinon hosil bo'lishi mumkin:

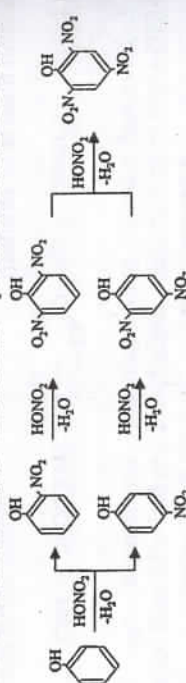


8. Nitrolash reaksiyasi. Fenolni nitrolash suyuqlirilgan azot kislotasi ishtirokida oson boradi. Bunda, asosan n-nitrofenol, qisman o-nitrofenol hosil bo'ladi.

o-nitrofenol ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil qilganligi sababli suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. n-nitrofenol molekulari vodorod bog'lanish hosil qilganligi sababli suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qilmaydi. Shuning uchun o-nitrofenol n-nitrofenoldan suv bug'i yordamida haydab ajratib olinadi:

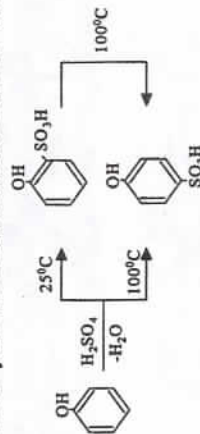


Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislotasi bilan ta'sir etilsa, u holda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,6-trinitrofenol – pikrin kislotasi hosil bo'ladi:



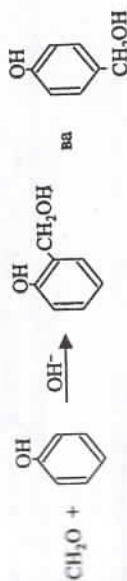
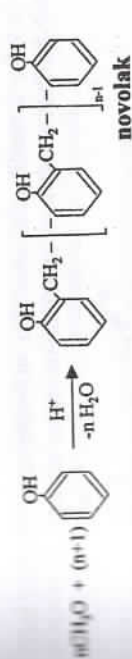
2,4,-trinitrofenol 122°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Kuchli portlovchi, aminobirikmalarni tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

9. Sulfolash reaksiyasi. Fenolga sulfat kislotasi bilan ta'sir etish natijasida reaksiya sharoitiga qarab o- yoki n-fenolsulfokislotasi hosil bo'ladi:

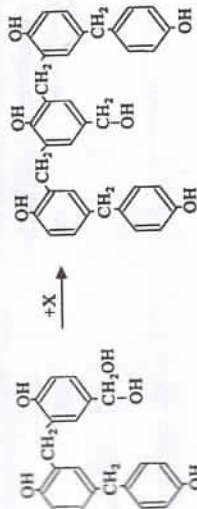
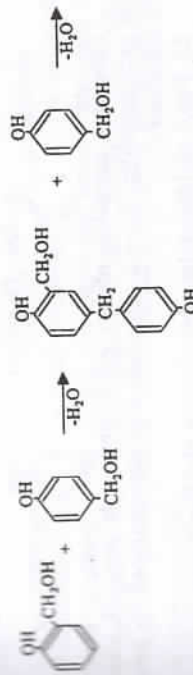


10. Kislotasi yoki asos katalizatorligida fenol aldegidlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Agar fenolga chumoli aldegid bilan ta'sir etilsa dastlab orto- va para- fenolspirtlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu fenol spirtlar past haroratda suvda eriydigan, chiziqli tuzilishga ega polimer hosil qiliqlar. Bu polimerlarni novolaklar deb ataladi.

C



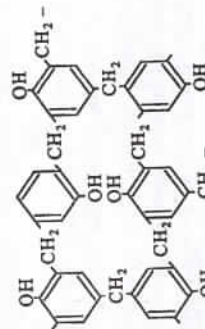
Rezolin o- va p-fenolspirtlardan hosil bo'lishi.



rezol

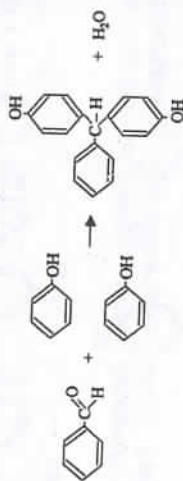
Rezolini qizdirilganda to'rsimon organik va anorganik erituvchilarda erimaydigan polimer hosil bo'ladi. Ularni rezit, baklet C deb ataladi.

Bu to'rsimon polimerning oddiy zvenosini quyidagicha tasavvur qilish mumkin.



Olingan rezit, biklet C lar elektr o'lovch asboblari tayyorlashda, mashinasozlikda keng qo'llaniladi. Novolak smolalardan esa yelim sifatida foydalaniladi.

Fenollar aromatik aldegidlar bilan trifenilmetan hosilalarni hosil qiladilar. Bu guruh birikmalaridan asosida muhim bo'yoqlar olinadi:

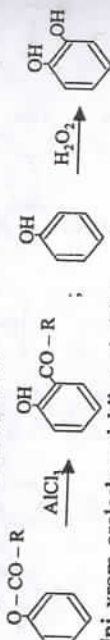


11. Fenolning allil efirlari qizdirilganda guruhlanish sodir bo'ladi (Klyayzen reaksiyasi).

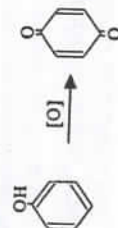


Fenolning murakkab efirlari $AlCl_3$ ishtirokida aromatik oksiketonlarga qayta guruhlanadilar. Harorat oshirilishi o-oksiketonni hosil bo'lishini orttiradi (Fritz reaksiyasi).

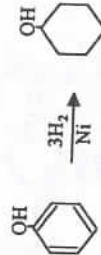
12. Fenol oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib turli birikmalarni hosil qilishi mumkin. Fenolni vodorod peroksid bilan oksidlanganda oz miqdorda ikki atomli fenol – pirokatexin hosil bo'ladi:



Fenolni xrom aralashmasi bilan oksidlanganda esa parabenzoxinon hosil bo'ladi.



13. Fenolga katalizatorlar ishtirokida vodorod ta'siridan siklo-geksanol hosil bo'ladi:



Siklogeksanol kapron, neylon kabi su'niy tollar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyolardan biri bo'lib xizmat qiladi.

Alohida vakillari. Fenol – $181^{\circ}C$ qaynaydigan, $43^{\circ}C$ suyuqlanadigan kristall modda. Suvda $15^{\circ}C$ da 8% eriydi. Suv bilan $15^{\circ}C$ suyuqlanadigan gidrat hosil qiladi.

Texnikada fenol toshko'mir qatronidan hamda izopropil benzoldan olinadi.

iva b
to'yin

va sir
ishlati
sanoa
texnik
ichim

bilan
CHun
aldeg

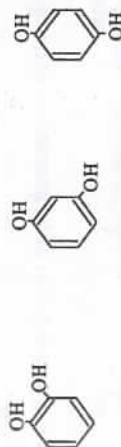
sisten

Spirtl
$CH_2=$
CH_3C
$HC\equiv C$
HOC
HOC

Fenol – fenol-formaldegid smolalar olishda, tabobatda dori-darmonlar ishlab chiqarishda, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Fenolning asosiy efirlari dezinfektsiyalovchi moddalar olishda qo'llaniladi.

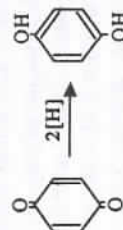
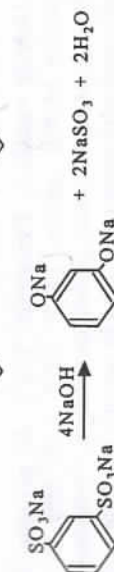
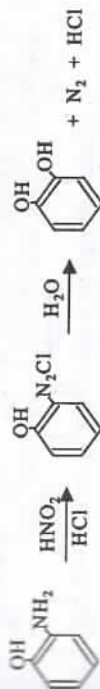
21-mavzu. Ikki va ko'p atomli fenollar Ikki atomli fenollar.

Izomeriyasi va nomlanishi. Ikki atomli fenollar uchta izomer ko'rinishda mavjud bo'ladi:



1,2-benzendiol pirokatexin
1,3-benzendiol rezorsin
1,4-benzendiol gidroksinon

Olish usullari. Ikki atomli fenollarni bir atomli fenollarni olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin. Ularni benzoldisulfokislotalarni talqin bilan qo'shib suyultirib, benzoxinonlarni qaytarib, aminofenollardan foydalanib olish mumkin:



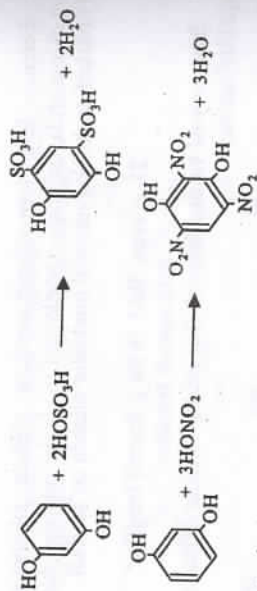
Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki atomli fenollar kristall moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydilar.

Kimyoviy jihatdan ular bir atomli spirtlarning xossalarni takrorlaydilar.

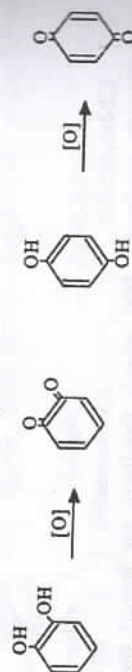
1. Ikki atomli spirtlarning kislotali hususiyati bir atomli spirtlarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Shuning uchun ular faqat ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmay, balki tuzlar bilan ham reaksiyaga kirisha oladilar:

2. Ikki atomli fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga bir atomli fenollarga nisbatan oson kirishadilar.

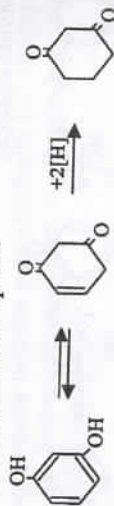




3. Pirokateksin va rezotsin oson oksidlanib 1,2- va 1,4-benzoxinonni hosil qiladilar:



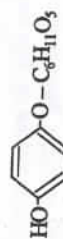
4. Ikki atomli fenollarda aromatik hususiyat kam namoyon bo'ladi, shuning uchun ular tautomeriyaga oson uchraydilar. Masalan, rezotsin qaytarilganda degidrezotsinni hosil qiladi:



Alohida vakillari. Pirokateksin 104°C da suyuqlanadigan, 245°C da qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan ko'k rang hosil qiladi. Ko'p o'simliklar, shuningdek o'ning peshobida uchraydi. Pirokateksin turli sintezlarda, fotografiyada kuchli qaytaruvchi sifatida, analitik kimyoda ayrim metallarni (Ti, Mo, W, Fe, Ge) kolorimetrik aniqlashda reagent sifatida ishlatiladi.

Rezotsin 118°C da suyuqlanadigan, 276°C da qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan siyoh rang hosil qiladi. Rezotsin juda oson alkallanadi, atsilanadi, nitroflanadi. Ushbu mahsulotlar bo'yoqlar, antiseptik moddalar, antioksidantlar, portlovchi moddalar olishda, shuningdek tabobatda dezinfektsiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Gidroxinon 170°C da suyuqlanadi. O'simliklar tarkibida arbutin glukozidi ko'rinishida uchraydi:



Birinchi bor gidroxinonni 1844 yilda F. Veler p-xinonni qaytarib oldi. p-Xinon turli organik moddalarni oksidlab olinadi.

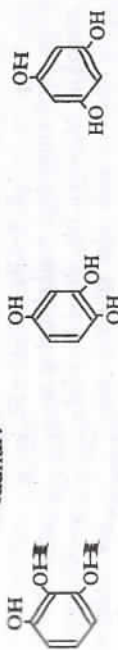
Sanoatda gidroxinon n-diazopropilbenzolni oksidlab yoki qaytarib hosil qilinadi.

Gidroxinon xinonni hosil qiladi. Gidroxinon fotografiyada hamda monomerlarni polimerlanishidan saqlashda ingibitor, bo'yoqlar sintezida esa

son ashyo sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari yuqori haroratga chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

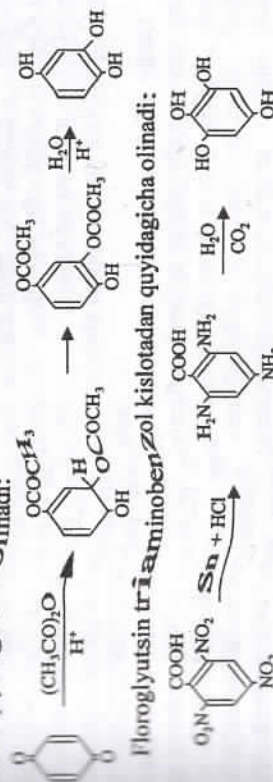
Uch atomli fenollar.

Izomeriyasi va nomlanishi. Uch atomli fenollar ham uchta izomer bo'linishida mavjud bo'ladi:

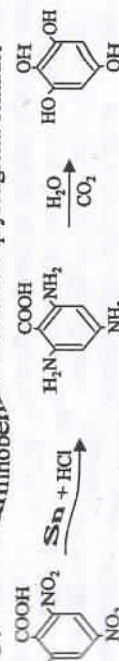


piragallol oksigidroksinon 1,2,4-benzentriol floroglyutsin 1,3,5-benzentriol

Olinish usullari. Uch atomli fenollarni ham bir va ikki atomli fenollarni olinish usullaridan foydalanib olish mumkin. Masalan: oksigidroksinon n-shundan quyidagicha olinadi:

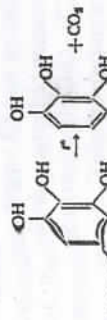


Floroglyutsin triaminobenzoil kislotalan quyidagicha olinadi:



Uch atomli fenollar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Ular tabiatda keng tarqalgan, tabobatda, bo'yoqlar tayyorlashda keng qo'llaniladi. Alohida vakillari. Pirogallol suyuqlanish harorati 133 - 134°C bo'lgan rangsiz kristall modda; sublimatlanadi, suvda yaxshi eriydi.

Pirogallol o'simlik mahsulotlari (taninlar) dan olingan gallol kislotalari qizdirib olinadi:



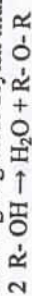
Bu usul bilan birinchi bor pirogallolni 1786 yilda K. Sheele olgan.

Pirogallol ishqoriy muhitda oson oksidlanadi, uning erimlari havodan kislorodni shiddat bilan yutadi. Ushbu usuldan gazlar aralashmasini taxlil qilishda foydalaniladi.

Pirogallol effektiv qaytaruvchi va gaz aralashmasidan kislorodni tutuvchi sifatida ishlatiladi. Shuningdek, u analitik kimyoda va bo'yoqlar olishda ishlatiladi.

22-mavzu. Oddiy efirlar.

Spirit molekulasidagi gidroksil gruppaning vodorod atomi radikalga o'ralmashtirilishidan olingan hosilalar oddiy efirlar deyiladi. Oddiy efirlar ikki molekula spirtidan bir molekula suv ajralib chiqqanda hosil bo'lgan birikma deb qaralgani uchun ularni spirtlarning angidridi deyish mumkin:



Oddiy efirlar molekulasidagi radikalning tuzilishiga qarab bir xil va har xil bo'lishi mumkin. Masalan: bir xil oddiy efirlarga R-O-R, ya'ni CH_3-O-CH_3 ; $C_2H_5-O-C_2H_5$ misol bo'ladi. Har xil oddiy efirlar aralash oddiy efirlar deb ham yuritiladi. Masalan: R-O-R', ya'ni $CH_3-O-C_2H_5$; $C_2H_5-O-C_3H_7$. Oddiy efirlar faqat bir atomli spirtlardan emas, ko'p atomli spirtlardan ham hosil bo'lishi mumkin.

Nomenklatura va izomeriyasi.

Oddiy efirlar odatda, ratsional nomenklaturaga muvofiq, ya'ni radikalalar nomiga e'rif so'zi qo'shib aytiladi, masalan:



Oddiy efirlarni Jeneva nomenklaturasiga muvofiq ham atash mumkin. Buning uchun oddiy efirlar uglevodorodlarning ($C_nH_{2n+1}-OH$) vodorod atomi alkoksi (R-O-) gruppasi bilan o'rin almashgan hosilasi $C_nH_{2n+1}-O-R$ - deb qaraladi. Shuning uchun ham oddiy efirlarni Jeneva nomenklaturasiga ko'ra atashda alkoksi gruppasi nomiga uglevodorod nomi qo'shib aytiladi. Oddiy efirlarning, masalan, dimetil e'firning CH_3-O-CH_3 radikalidagi vodorod atomi metil radikal bilan birin-ketin al

mashtirilganda gomologik qator hosil bo'ladi. Oddiy efirlar izomeriyasi radikalalar izomeriyasiga bog'liq bo'ladi. Oddiy e'fir izomerlarining har biri gomologik qator hosil qilish mumkin. Shuning uchun ham oddiy efirlarda radikalalar izomeriyasidan tashqari metameriya deb ataluvchi izomeriya turi ham uchraydi. Har xil radikalardan tashkil topgan, ammo molekulyar formulasi bir xil bo'lgan birikmalar metamer birikmalar deyiladi. Masalan, dietilefir $C_2H_5-O-C_2H_5$ va metilpropilefir $CH_3-O-C_3H_7$ o'zaro metamerdir, chunki ulardan ikkalasining ham empirik formulasi bir xil $C_4H_{10}O$, ammo ulardagi radikalalar birbiridan farq qiladi. Oddiy efirlarni spirtlarning izomerlari desa ham bo'ladi. Masalan: butil spirtning empirik $C_4H_{10}O$ yoki C_4H_9OH .

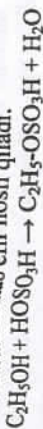
Olinish usullari

1. Alkogolyatlarga galogen alkallar ta'sir ettirib olish. Bu usul bilan oddiy efirlar olish muhim nazariy ahamiyatga ega bo'lib, faqat laboratoriya usuli xisoblanadi va efirlarning tuzilishini isbotlashda foydalaniladi:



Ushbu reaksiya yordamida bir xil va har xil radikalni oddiy efirlar olish mumkin. 2. Galogen alkallarga kumush oksid ta'sir ettirilganda ham oddiy efirlar hosil bo'ladi.

3. Ikki molekula spirtidagi bir molekula suv tortib olinganda oddiy efirlar hosil bo'ladi. Bu usul laboratoriya va texnikada foydalaniladigan usul bo'lib, suv tortib olovchi modda sifatida kontsentrangan sulfat (H_2SO_4), fosfat (H_3PO_4), quyi molekulyar efirlar olishadi. Oddiy efirlar, masalan kontsentrangan sulfat kislotasi ishtirokida dietil e'fir sintez qilishda ham hosil bo'ladi. Bunda etil spirt avvalo sulfat kislotasi bilan murakkab e'fir hosil qiladi.



etil sulfat

Bu murakkab e'fir ortiqcha olingan etil spirt bilan reaksiyaga kirishadi, natijada oddiy e'fir hosil bo'ladi va sulfat kislotasi ajralib chiqadi:



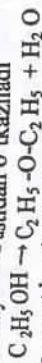
Oddiy e'fir olishda bir spirt sulfat kislotasi bilan ishtirokidan so'ng boshqa spirt qo'shilsa, u holda aralash e'fir hosil bo'ladi. Bu esa reaksiya ikki bosqichda borishini tasdiqlaydi. Oddiy e'fir olishda bir spirt sulfat kislotasi bilan ishtirokidan so'ng boshqa spirt qo'shilsa, u holda aralash e'fir hosil bo'ladi. Bu esa reaksiya ikki bosqich Masalan:



metiletil e'fir

Reaksiya natijasida suv ajralib chikishi sababli sulfat kislotaning kontsentratsiyasi kamaldi, o'ngdan chapga siljiy boshlaydi, natijada muvozanat karor topadi, ya'ni reaksiya tuxtaydi.

4. Oddiy efirlar sanoatda spirt buglarini katalizator ustidan yuqori temperaturada o'tkazib olinadi. Masalan: etil e'fir olish uchun etil spirt bugi 250°C temperaturada alyuminiy oksid ustidan o'tkaziladi



Hozirgi vaqtda sanoatda etil e'fir shu usulda olinmoqda. Bu usulda faqat ko'pchilik birilamchi spirtlarga degidratlanib oddiy efirlar hosil qiladi, ammo ikkilamchi, uchlamchi spirlar efirlarini bu usulda olib bo'lmaydi.

Fizik xossalari

Oddiy efirlardan dimetil va metiletil efirlar oddiy sharoitda gaz bo'lib, qolganlari esa rangsiz suyuqlikdir. Oddiy efirlar suvdan engil va unda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda oson eriydi va o'zi ham ko'p organik moddalarni eritadi. Oddiy efirlarning qaynash temperaturasi ularni hosil qilgan spirtlarnikidan past. Dimetil e'fir - 23, 6°Cda, metil spirt esa +65°C da qaynaydi. Oddiy efirlarning qaynash temperaturasi faqat ularni hosil qilgan spirtlarnikidan past bo'lmay, balki molekulyar og'irligi teng bo'lgan boshqa organik spirtlarnikidan ham kam bo'ladi.

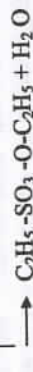
Masalan:

Etil spirt	C_2H_5OH	+78, 6° C
Dimetil efir	$(CH_3)_2O$	-23, 6° C
Butil spirt	C_4H_9OH	+117° C
Dietil efir	$(C_2H_5)_2O$	+34, 6° C

Efirning past temperaturada qaynashiga sabab oddiy efirlarning molekullari o'zaro assotsilamagani, ya'ni vodorod bog'lar bilan bog'lanmaganligidir.

Kimyoviy xossalari

Oddiy efirlar kimyoviy jihatdan barqaror moddalar bo'lib, juda qiyin gidrolizlanadi. Shuning uchun ular turli xil kimyoviy reaksiyalarda erituvchi sifatida ishlatiladi. Oddiy efirlarga o'yuvchi ishqorlar, natriy metalli, fosfor xloridlari oddiy sharoitda ta'sir qila olmaydi. Ularni ko'pgina anorganik kislotalar (kontsentrlangan sulfat va yodid kislotalardan tashqari) parchalay olmaydi. Kontsentrlangan H_2SO_4 oddiy efirlarni to'la yoki nordon murakkab efirlar va spirtlarga aylantiradi.



Kontsentrlangan yodid kislotada oddiy efirlarni parchalab galogen alkil va spirt hosil qiladi. Masalan:



Bu reaksiya qizdirish bilan olib borilsa, bunda spirt o'rniga galogen alkil hosil bo'ladi.

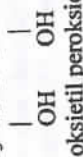


Analitik ximiyada I reaksiyadan foydalanib metoksil $-OCH_3$, etoksil C_2H_5 gruppalarining miqdori aniqlanadi.

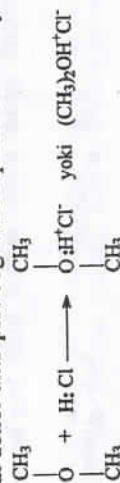
2. Na metalining ta'siri. Natriy oddiy sharoitda efirlarga ta'sir qilmaydi. Oddiy efirlarni suvdan tozalashda natriydan foydalaniladi. U yuqori temperaturada oddiy efirlarni parchalaydi va alkogolyat va metalorganik birikmalar hosil qiladi.



Oddiy efirlarni metallar bilan qizdirishda natriyga nisbatan K va Li yaxshiroq ta'sir ko'rsatadi. Oddiy efirlarda oksidlanish xususiyati bor. Efirlar yorug'lik ta'sirida uzun muddat turib qolganda havo kislorodi bilan oksidlanadi va peroksidlar hosil qiladi. Dietilefir oksidlanganida oksietil peroksid hosil bo'ladi.



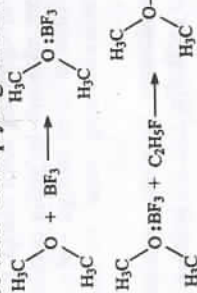
Oksietil peroksid zaharli, portlovchan modda. U ozroq nam ta'sirida parchalanadi va gidroperoksid hamda sirka aldegrid hosil qiladi. Oddiy efirlar galogenid kislotalarni biriktirib, oksoniy birikmalarga aylanadi. Oddiy efirlardagi kislorod atomida ikkita umumlashmagan elektron jufti bo'ladi. Vodorod galogenidning musbat zaryadlangan vodorodi efir kislorodidagi bitta elektron jufti bilan donor-akseptor bog'i hosil qiladi va oksoniy ionini beradi:



Oksoniy birikmalarga suv ta'sir ettirilganda ular parchalanadi. Oksoniy birikmalari tuzlarga o'xshash bo'lib ammoniy tuzlarini eslatadi:



Ilgari efirlarga kislotalarni biriktirib, ikkilamchi oksoniy tuzlar hosil qilindi. Keyinchalik Meyerveyn uchlamchi oksoniy birikmalarining ham hosil bo'lishini aniqladi. Bunday oksoniy birikmalarda efir kislorodiga uchta alkil gruppasi birikkan bo'ladi. Ular quydagicha olinadi.



Dimetiletiloksoniy fluoroborat

Oddiy efirlardan eng ko'p ishlatiladigan dietilefir bo'lib, xalq xo'jaligida uning ahamiyati katta. Dietil efir XVI asr o'rtalarida etil spirtga sulfat kislotada ta'sir ettirib olinganligi sababli tarkibida olingugurt bo'ladi deb taxmin qilingan va olingugurt efi" deb noto'g'ri nom berilgan. Efirning tarkibida olingugurt yo'qligi bundan 150 yil muqaddam aniqlangan bo'lsada, hozir ham shu nom saqlanib qolgan.

Uning qaynash temperaturasi 34,6° C, muzlash temperaturasi 117,6° C suvdan engil. Efir suvni eritadi va o'zi ham suvda eriydi. Absolyut spirt bilan efir har qanday nisbatda aralasha oladi. Meditsinada ishlatiladigan efir mutlaqo toza bo'lishi kerak. Efirida peroksid birikmalar hosil bo'lib turishi sababli uni tozalash kerak. Efir texnikada organik moddalar - yog'lar, smolalar, alkaloidlar va shu kabilarni eritish uchun ishlatiladi. Ammo efirning tez alangalanishi uning ishlatilish soxalarini cheklab qo'yadi

23-mavzu. Alifatik – aldegid va ketonlar

Karbonil birikmalar.

Molekulasida $>C=O$ guruh tutgan birikmalarga karbonil(okso) birikmalar deb aytiladi.

Agar karbonil guruh bitta vodorod va alkil guruh bilan bog'langan bo'lsa aldegidlar, karbonil guruh ikkita radikal bilan bog'langan bo'lsa ketonlar deyiladi.

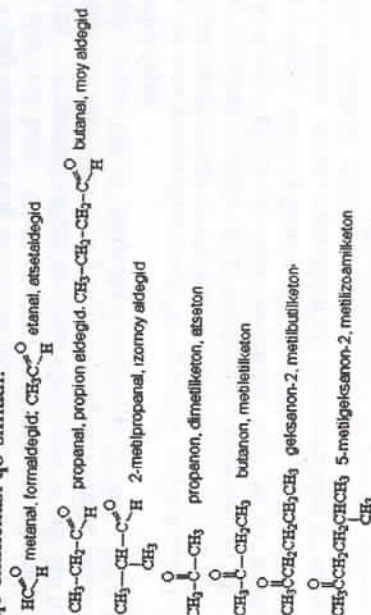


Aldegid va ketonlar to'yingan, to'yinmagan va aromatik bo'lishlari mumkin.

To'yingan aldegid va ketonlarning tuzilishi, nomlanishi, izomeriyasi To'yingan aldegid va ketonlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}O$ bilan ifodalanadi.

Dastlab aldegidlarning izomeriyasi va nomlanishi bilan tanishib chiqamiz. Aldegidlarning gomologik qatori chumoli aldegid bilan boshlanadi. Empirik nomenklatura bilan nomlashda aldegidning nomi ularga mos keladigan kislota nomidan olinadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda aldegidlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiriga – al qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi. Uglevodorod radikalining nomi va holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

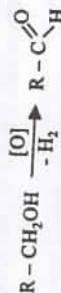
Ketonlarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning nomi karbonil guruhi bilan bog'langan radikalga nomiga keton so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha esa tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiriga – on qo'shimchasi qo'shiladi.



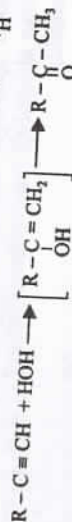
Olinish usullari.

Aldegid va ketonlarni olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan. Shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

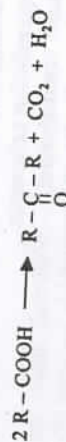
1. Birlamchi spirtlarni oksidlash yoki ulardan vodorodni tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi.



2. Atsetilenga suv birikishi natijasida aldegid, uning gomologlaridan esa ketonlar hosil bo'ladi. Jarayon kadmii, kalsiy, fosfat katalizatori ishtirokida, 360-420°C haroratda olib boriladi.



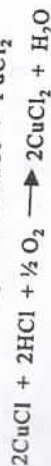
3. Aldegid va ketonlar kislotalar va ularning aralashmasini 400-450°C va ThO_2 , MnO_2 , CuO , ZnO ishtirokida pirolizga uchratib olinishi mumkin.



4. Texnikada aldegidlar etilen uglevodorodlariga CO_2 va H_2 biriktirib (oksosintez) olinadi.

Bu jarayon 100-200°C va 100-200 atm. bosimida $Ca_3(CO)_8$, $Ni_3(CO)_8$ katalizatorlari ishtirokida olib boriladi.

Hozirgi vaqtda sirka aldegid etilenni katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Katalizator sifatida $PdCl_2$ ishlatiladi.



Hundan tashqari, aldegid va ketonlarni yana uglevodorodlarning geminal digalogenli birikmalaridan, metallorganik birikmalar va boshqalardan olish mumkin.

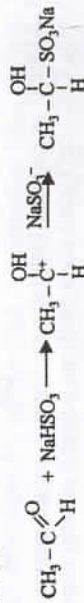
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.

Fizik xossalari. Chumoli aldegidi o'tkir hidli gaz, -21°C da qaynaydi. Boshqa aldegdlar suyuq, suvda yaxshi eriadi. Ketonlar suyuqlik bo'lib, ulardan yoqimli xid keladi.

Ketonlar aldegidlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan aldegid va ketonlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Aldegid va ketonlar tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydilar, chunki ular vodorod bog'lanish hosil qilib tuzilgan ularning dipol momentlari 2,7 D dan yuqori.

Kimyoviy xossalari. Karbonil guruhida elektrom bulutining zichligi ugleroddan kislorod tomon kuchli siljigan bo'ladi. Shuning uchun ular nukleofil birikish jarayonlariga juda oson kirisha oladilar.

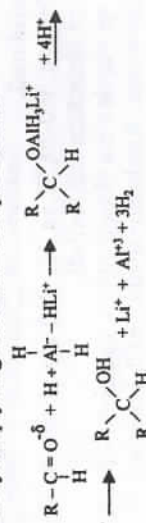
Karbonil guruhiga nukleofil agentlarning birikishi bosqichli boradi. Masalan, sirka aldegidiga natriygidrosulfidning birikish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin.



Aldegid va ketonlar biriktirib olish, karbonil guruhi kislorodining almashinishi, oksidlanishi, kondensatlanish kabi jarayonlarga kirisha oladilar. SHu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Birikish reaksiyalari.1. Vodorod bilan qaytarish. Aldegidlarni katalizatorlar (Ni, Co, Cu, Pd, Ph) ishtirokida vodorod bilan qaytarish natijasida birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi.

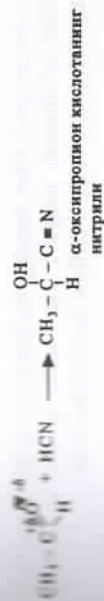
Keyingi vaqtda qaytaruvchi vosita sifatida litiy-alyuminiy gidrididan foydalanilmoqda. Jarayon quyidagi mexanizm orqali boradi.



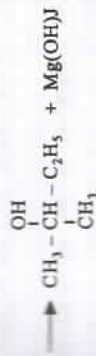
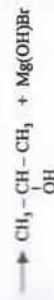
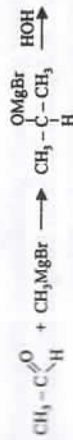
Aldegid va ketonlarni aktiv vodorod bilan qaytarish vaqtda glikollar ham hosil bo'ladi:



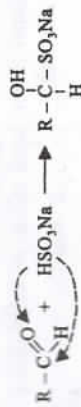
2. Nukleofil birikish jarayonlari. 1. sianid kislotaning birikishi natijasida α -oksinitrillar hosil bo'ladi. Bularni gidrolizlab esa α -oksislotalarni olish mumkin.



3. Aldegid va ketonlarga maginiy organik birikmalarning birikish jarayonidan foydalanib birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin



3. Aldegid va ketonlar natriygidrosulfit bilan birikib kristall birikmalarni hosil qiladilar



yoki



Bu jarayondan aldegid va ketonlarni sifat jihatidan aniqlashda foydalaniladi.

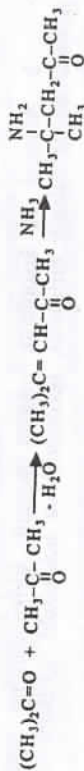
4. Aldegidlar ammiak bilan oson birikib aldeminnlarni hosil qiladilar. Jarayon quyidagi ko'rinishda boradi:



Atsetaldemin oson polimerlanib aldegid-ammiakni hosil qiladi.



Ketonlar ammiak bilan bunday birikmalarni hosil qilmaydilar. Ularning ammiak bilan ta'sirlanish jarayoni juda sekin boradi va buning natijasida murakkab tuzilishga ega bo'lgan birikmalar hosil bo'ladi:



5. Aldegid va ketonlar gidroksiamin bilan reaksiyaga kirishib oksimlarni hosil qiladilar. Aldegidlardan hosil bo'lgan oksimni aldoksim, ketonlardan hosil bo'lgan oksimni esa ketoksim deb ataladi:



Bu reaksiya aldegid va ketonlarni sifat va miqdor jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Aldoksimlar beqaror birikmalar bo'lib, sal qizdirish natijasida tegishli nitrillarga aylanib ketadilar.



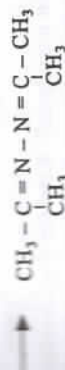
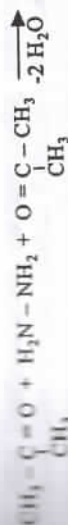
Aldegidlarni oksim hosil qilish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



6. Aldegid va ketonlar gidrazin va uning hosildalari bilan reaksiyaga kirishib gidrazonlarni hosil qiladilar:

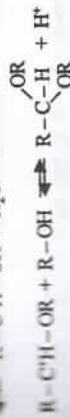


Agar aldegid yoki keton hosil bo'lgan gidrozon bilan yana reaksiyaga kirishadigan bo'lsa, azinlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan gidrazon va azinlar qattiq ishqor bilan qo'shib qizdirilsa, erkin azot ajralib chiqib to'yingan yoki etilen qator uglevodorodlari hosil bo'ladi. Oxirgi reaksiya N.M. Kijner nomi bilan ataladi.



Aldegid va ketonlar fenilgidrazin, semikarbazol bilan reaksiyaga kirishib fenilgidrazon va semikarbazonni hosil qiladilar. Bu jarayonlar kislota katalizatsiyasida boradi.

Atsetal hosil bo'lgan jarayoni mineral kislotalar ishtirokida boradi:



Atsetallar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, spirtlar va aldegidlarni hosil qiladilar.



8. Aldegid va ketonlar PCl_5 ta'sirida kislorod atomini ikkita xlor atomiga almastiradilar:



9. Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlarni oson oksidlanib tegishli karbon kislotalarni hosil qiladilar:

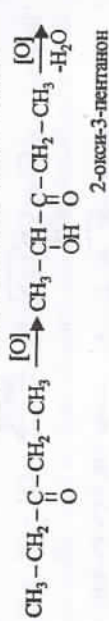


Aldegidlarni kumush oksidini ammiakdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilsa, kumush idlash devorida «ko'zgu» hosil qiladi. Bu reaksiya «kumush ko'zgu»

reaksiyasi nomi bilan mashxur va aldegidlarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.



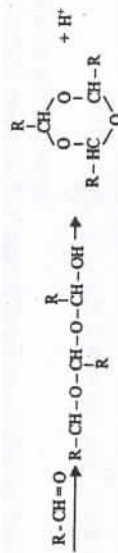
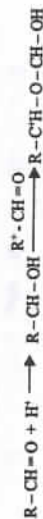
Ketonlar qiyin oksidlanadi. Ketonlarning oksidlanishi natijasida ikkita har xil kislota yoki kislota bilan keton aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan:



III. Polimerlanish reaksiyasi. Polimerlanish reaksiyalari aldegidlar uchun xos bo'lib, kislotalar ishtirokida sodir bo'ladi:



Polimerlanish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



IV. Galogenlash. Aldegid va ketonlar brom va yod bilan galogenlash reaksiyasiga kirisha oladilar. Galogenlash kislota yoki ishqorlar katalizatorligida boradi. Bunda karbonil birlikma dastlab yenol shakliga o'tadi va so'ngra galogenlanadi.

V. Kondensatlanish reaksiyalari. Aldegdlar kuchsiz asosli muhitda o'zaro birikib, aldegid spirtlar – aldollarni hosil qiladilar.

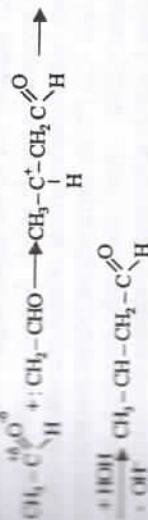
Bu reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo'lgan aldegidlar kirisha oladilar, masalan:



Bu jarayon aldo'l kondensatlanish reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya muvozanatlash qaytdagicha tasavvur etish mumkin. Gidrokisl ioni (katalizator) α -glikolal atamidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar reaksiyadir:



Yana bo'lgan fenolat – an'ion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun



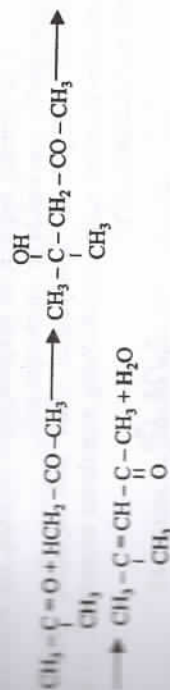
Abbiol kuchida qizdirilganda bir molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan atlatagi - krotin aldegidini hosil qiladi. Bu reaksiyani krotin kondensatlanish deb atashadi.



Agar ko'rib olinganidek, α -holatdagi uglerod atomida vodorodlar nisbatan kam bo'lganligi, bunday atqalgidlar ishqorlar ishtirokida Kanitssaro reaksiyasiga uchiradi.



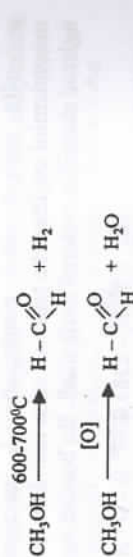
Ketonlar aldol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadilar va β -keton spirtlarni hosil qiladilar. Hosil bo'lgan β -ketospirtlar o'zlaridan oson ravishda qaytib, to'yinmagun ketonlarga aylanadilar:



Alteglidamlar murakkab efir hosil qilib kondensatlanishi alyuminiy shug'ulyan elektrolitida sodir bo'ladi va A.E. Tischenko reaksiyasi deb ataladi.

Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Chumoli aldegid (formaldegid) - o'ʻtkir xidli -21°C da qaynaydi. Kuchli zahar, suvda 40% gacha eriydi. Suvdagi eritmasi formalin deb ataladi. Sanoatda yanoqasizlarni o'ldirish uchun foydalaniladi.



Fenol – formaldegid smolalar, urotropin, karbamid – formaldegidli smolalar, portlovchi moddalar, izopren olishda ishlatiladi.

Sirka aldegid $+21^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetilendan va etilendan olinadi. Sirka kislotasi, turli smolalar, xloral va boshqalar olishda ishlatiladi.

Atseton $+56,1^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, o'ziga xos xidli suyuqlik suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda izopropil spirtidan olinadi. Bundan tashqari u fenol olishda qo'shimcha mahsulot sifatida ham hosil bo'ladi.

Atseton sanoatda erituvchi sifatida, lak – bo'yovlar olishda, organik shisha va boshqalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

α , β -To'yinmagan aldegid va ketonlar. Umumiy sintez usullari

Bularning tuzilishida karbonil gurxi bilan birgalikda qo'shbog' ham bo'ladi. To'yinmagan aldegidlarning olinish usullari va xossalari akrolein va krotin aldegidi misolida ko'rib chiqamiz.

Akrolein (propenal)ni sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

1. Sirka va chumoli aldegidlardan aldol va krotin kondensatlanish yordamida olish mumkin:



2. Propilenni kattalik oksidlab olish mumkin:



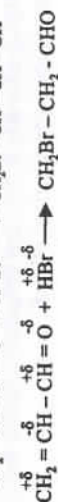
3. Glitserinni degidratlab akrolein olish mumkin. Bu reaksiyani biz uch atomli spirtlar mavzusida ko'rib chiqqan edik.

Akrolein – $52,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik, zaharli. Akrolein aldegidlar va etilen uglevodorodlarning xossalari takrorlaydi. U tutash bog' hosil qilib tuzilgan, ya'ni



Shuning uchun birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi:

Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha taschavvur etish mumkin:



Hosil bo'lgan oraliq modda beqaror bo'lganligi sababli (Eltekov qoidasi) tezda qayta guruhlanishga uchraydi:



Akrolein standart kislotali karbonil guruxi bo'yicha biriktirib oladi:



bu aldegid kislotali akroleinga faqat karbonil guruhigagina birikmay, balki qo'shbog'ning hisobiga ham birikadi.



Akrolein oson polimerlanadi. U maxsus hususiyatli polimerlar, organik shisha va boshqalarni olishda ishlatiladi.

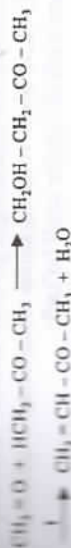
Krotin aldegid $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (2-butenal) – 105°C da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik, sirka aldegididan olinadi. Moy aldegid, butanol, moy kislotali, malon angidridlari olishda ishlatiladi.



Metilvinilketon – (2-butenon) sanoatda vinil-atsetilenga o'tkaziladi:



Ust atseton va chumoli aldegididan ham olish mumkin:



Metilvinilketon 91°C da qaynaydigan suyuqlik. U akroleindan farq qilib, 100°C ni qo'shbog' hisobiga biriktirib oladi:



Metilvinilketon oson polimerlanadi. U plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

2.4-mavzu. Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik aldegidlar

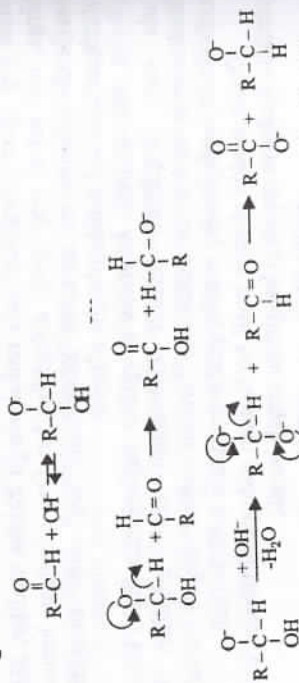
Nomlanishi. Agar, aromatik aldegidlarda karbonil guruxi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa, bunday aldegidlarning nomi tegishli aromatik kislotalarning nomidan keltirib chiqariladi. Agar karbonil guruxi yon zanjirda bo'lsa, bunday aldegidlar yog' qator aldegidlarning hosillari deb qaraladi, masalan)



Ko'pchilik yog' qator aldegidlari bu sharoitda polimerlanib ketadilar. Agar, karbonil guruhiga nisbatan α -holatda vodorod bo'lmasa, bu reaksiya juda oson boradi.



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Suvi muhitda aldegidga gidroksil ioni ta'sir etadi va hosil bo'lgan anion gidrid ionini ikkinchi aldegid molekulasiga uzatadi:

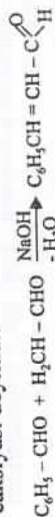


Hosil bo'lgan kislota va spirt anionlari suv bilan ta'sirlanib, kislota va spirtini hosil qiladilar.



5. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegid va ketonlar, kislota angidridlari bilan oson reaksiyaga kirisha oladilar.

Benzol aldegidiga sirka aldegid bilan ta'sir ettirilganda dolchin aldegid atseton bilan ta'sir etilganda benzol atseton va dibenzolatseton hosil bo'ladi. Bu reaksiya Klayzen reaksiyasi deyiladi:



benzalatseton

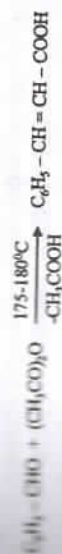


dibenzalatseton

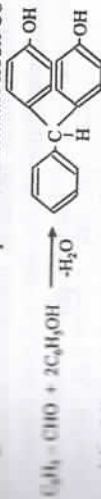
Xuddi shuningdek, ular alkil aromatik ketonlar, murakkab efirlar bilan birikish reaksiyalariga kirisha oladilar:



Aromatik aldegidlar kislota angidridlari bilan reaksiyaga kirishib yon maqolada ko'rsatilgan kislota qoldig'i tutgan aromatik kislotalarni hosil qiladilar (Fickel reaksiyasi):



6. Aromatik aldegidlar tuzilishida qo'zg'aluvchan vodorod atomlari bo'lgan molekulalar bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladilar. Masalan, ularga benzol bilan ta'sir etilganda trifenilmetan qator birikmalari hosil bo'ladi:



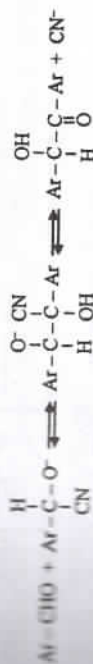
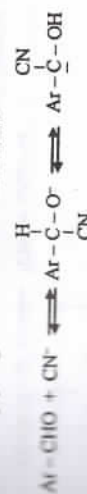
7. Aromatik aldegidlar birlamchi aromatik aminlar bilan azometinlar (azot asetat) ni hosil qiladilar:



8. Aromatik aldegidlar benzoin kondensatsiyasiga kirisha oladilar. Bu jarayonni rus olimi N.N. Zinin kashf etgan bo'lib, jarayon sian ionlari faolligida boradi:



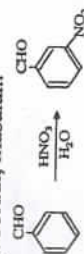
Hosil bo'lgan benzoin oson oksidlanib diketon-benzilni hosil qiladi. Bu reaksiyani mesanzimni quyidagicha ifodalash mumkin:



9. Benzol aldegidga xlor bilan ta'sir etilganda benzoy kislota xlor angidridi hosil bo'ladi:

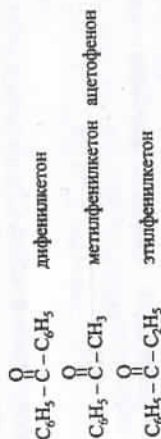


9. Karbanil guruhi ikkinchi tur o'rinsosari bo'lganligi sababli benzaldegidga elektrofil agentlar bilan ta'sir etilganda almashinish benzol halqasidagi meta-holat vodorodi hisobiga boradi, masalan:

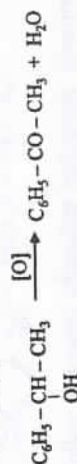


Aromatik ketonlar

Aromatik ketonlar ikkiga – sof aromatik va alkil – aromatik ketonlarga bo'linadilar.



Aromatik ketonlarni yog' qator ketonlarni olishdagi usullardan foydalanib olish mumkin. Masalan, ikkilamchi aromatik spirtlar oksidlanganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi:

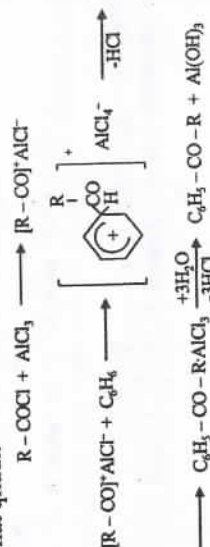


Aromatik ketonlar olishning o'ziga xos usullari ham mavjud:

1. Aromatik uglevodorodlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilgan aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel-Krafts reaksiyasi):



Bu reaksiyani mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Alyuminiy xlorid kislotasi bilan kompleks hosil qiladi. Bu kompleks ortiqcha alyuminiy xlorid ishtirokida jarayonni boshlab beruvchi faol oraliq modda bo'lib xizmat qiladi:



Bu jarayonda dastlabki modda sifatida aromatik uglevodorodlardan tashqari fenollarning efrirlari ham ishlatilishi mumkin.

2. To'yinmagan ketonlar aromatik aldegidlarning yog' qator ketonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida olinishi mumkin:



3. Aromatik oksiketontalar Friz reaksiyasi yordamida hosil qilinishlari mumkin:



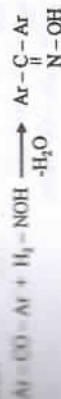
4. Faza aromatik ketonlar difenilmetan guruhi uglevodorodlarni oksidlash natijasi hisoblanadi.



Heft kislotalar. Aromatik ketonlar yuqumli gul hidiga ega bo'lgan, suvda eriydigan suyuq yoki qattiq moddalardir. Aromatik ketonlarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati yog' qator ketonlarnikiga qaraganda past.

Kimyoviy xossalari. Ular yog' qator ketonlari kirishadigan ayrim reaktsiyalarga kirishmaydilar. Masalan, aromatik ketonlar natriy-bisulfiti bilan reaktsiyaga kirishmaydilar.

1. Ko'pchilik aromatik ketonlar vodorod, sianid kislotasi, fosforning xlorli kislotalari, gidrokallamin, gidrazin va boshqalar bilan yog' qator ketonlari kabi ta'sir etadilar:



ketoksin



N-NHC₆H₅ fenilgidrazon

Ketonlardan hosil bo'ladigan barcha azotli birliklarni oksidlash katta ahamiyat kasb etadi.

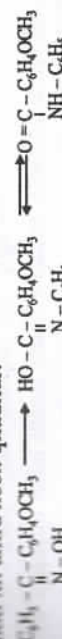
Homomimetik aromatik ketonlarning oksimlari sin- va anti-shakillarda mavjud bo'ladi:



anti-ketoksim

Ketoksimlar anti-shakli barqaror hisoblanadi. Ketoksimning sin-shakliga kislotasi ta'sir etilganda anti-shakliga, anti-shakliga yorug'lik bilan ta'sir etilganda esa sin-shakliga o'tadi.

Aromatik ketoksimlarda ham yog' qator ketoksimlardagi kabi Bekman qayta guruhlanihi katta ahamiyat kasb etadi. Bekman qayta guruhlanihi kislotasi angidridlari va xlor angidridlari ta'sirida boradi. Ikki xil (sin-va anti) shakldagi ketoksimlar ikki xil amid hosil qiladilar:



anti-fenil-n-metoksi-fenil ketoksim

benzoy kislotasi

n-metoksifenilamidi

benzoy kislotasi

n-metoksifenilamidi

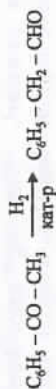
benzoy kislotasi

n-metoksifenilamidi

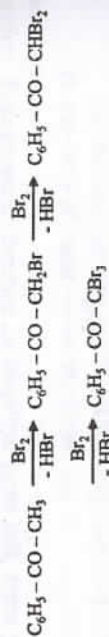
2. Aromatik ketonlarga vodorodning birikishi natijasida reaksiya sharoitiga qarab, turli moddalar hosil bo'ladi. Ketonlarni natriy metallini spirtidagi eritmasi bilan qaytarilganda pinakolinlar hosil bo'ladi, ular kislotalar ta'sirida qayta guruhlanishga uchraydilar.



Ketonlarni katalitik qaytarilganda uglevodorodlar hosil bo'ladi.



3. Alkilaromatik ketonlar bromlanganda alkil guruhi vodorodlari birin-ketin bromga almashtiriladi:



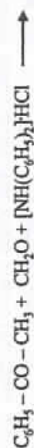
4. Alkil aromatik ketonlar sekin-astalik bilan oksidlanganda aldegidoketonlar yoki α -diketonlar hosil bo'ladi



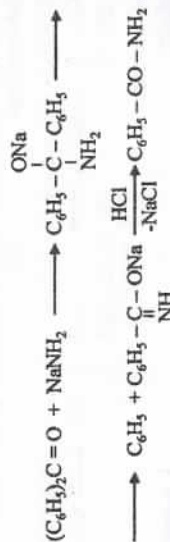
Kuchli oksidlovchilar alkil, aromatik ketonlarni karbon kislotalargacha oksidlaydi:



5. Alkil aromatik ketonlar alkil guruhi hisobidan turli xil reaksiyalarga kirisha oladilar. Masalan, ular Klayzen kondensatlanishi, Mannix reaksiyalarga oson kirisha oladi:



6. Toza aromatik ketonlar natriy amidi bilan quyidagi sxema bo'yicha parchalanadilar:



Bu reaksiyadan ketonlar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi. Alkilda vakillari. Atsetofenon - 20°C da suyuqlanadi, 202°C da qaynaydi.

Ushbu kislota ega. Toshko'mir amolasi tarkibida uchraydi.

Atsetofenon hozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilbenzolni katalitik oksidlab olinmoqda.



Parfumeriya sanoatida ishlatiladi.

28-mavzu. To'yilgan bir asosli karbon kislotalar

To'yilgan bir asosli karbon kislotalarning nomenklaturasi va ismografiyasi.

Molekulyar tarkibida karboksil guruhi(-COOH) bo'lgan organik birikishlarga karbon kislotalar deyiladi. Karbon kislotalar tarkibidagi karboksil guruhi asosiga ko'ra bir va ko'p asosilarga bo'linadi. Bir asosli karbon kislotalar radikal xarakteriga ko'ra to'yilgan, to'yinmagan va aromatiklarga guruhlanadi.

To'yilgan bir asosli karbon kislotalar $C_nH_{2n-1}COOH$ yoki $R-COOH$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. $R-COOH$ formulada $R=H$; $-CH_3$; $-C_2H_5$ va boshqa radikalalar bo'lishi mumkin.

Formeiyasi va nomenklaturasi. Karbon kislotalarning gomologik qatori shundayki, ketonlar $H-COOH$ dan boshlanadi. Ularning dastlabki 3 vakilini tomonlar yo'q. To'yilgan vakillardan boshlab izomeriya hodisasi kuzatiladi.

Karbon kislotalarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yilgan uglevodorod nomi oxiriga kislota so'zi qo'shib o'qiladi. Quyida to'yilgan bir asosli karbon kislotalarni empirik va sistematik nomenklaturada nomlashga misol keltiramiz:

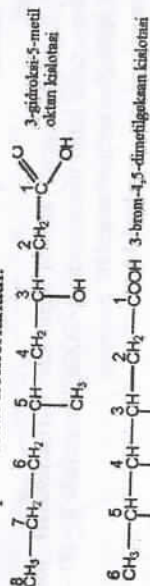
Kislotalarning tuzilishi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
H-COOH	Chumoli kislota	Metan kislota
CH ₃ -COOH	Sirka kislota	Etil kislota
CH ₃ CH ₂ -COOH	Propion kislota	Propan kislota
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -COOH	Moy kislota	Butan kislota

$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$	Izomoy kislota	2-metilpropan kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Valerian kislota	Pentan kislota
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Metiletilsirk kislota	2-metilbutan kislota
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Izovalerian kislota	3-metilbutan kislota

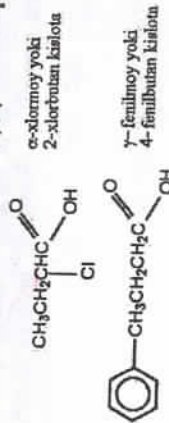
Keng tarqalgan ayrim kislotalar quyidagicha nomlanadi:

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ kapron kislota
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$ enant kislota
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ laurin kislota
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$ palmetin kislota
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$ stearin kislota

Almashingan karbon kislotalarni nomlash uchun uglerodni karboksilli guruhini tutgan eng uzun zanjir tanlanadi, karboksilli uglerod atomi zanjir uchini belgilaydi va bir raqami bilan nomlanadi.



Almashingan karbon kislotalarni trivial nomlanishi uchun o'rinbosarlar ko'pincha grekcha harflar α , β , γ va boshqalar bilan belgilanadi.



Kislota qolitiqlari quyidagicha nomlanadi (ularni umumiy nomda atillar deyiladi):

formil, metanoil

atsetil, etanoli

propionil, propanoil

butiril, butanoli

Tayjangan bir asosli karbon kislotalarning olinish usullari.

Kislotalarning olinish usullari. Kislotalar olinishning bir necha usullari mavjud. Ulardan ayrimlarini biz oldingi bo'limlarda ko'rib chiqqanmiz.

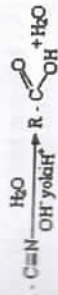
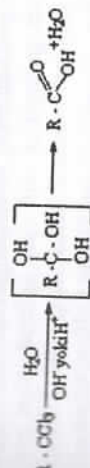
1. Birinchi spirtlarni oksidlab, Aldegidlarni oksidlab,



2. Metallorganik birikmalardan olish mumkin.



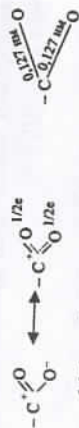
3. Nisrillar va turkibida 3ta galogeni bitta uglerod atomida joylashgan nisrillar hosilatlarni mineral kislotalar yoki ishqorlarning suvdagi eritmali qotilib qizdirilganda kislotalar hosil bo'ladi:



4. Kislotalar sanoatda parafin uglevodorodlarini yuqori haroraida kislotalar lahtirokida havo bilan oksidlab olinadi. Bunda kichik molekulyar massaga ega bo'lgan uglevodorodlar bug' fazada yuqori bosim ostida, katta molekulyar massaga ega bo'lgan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) uglevodorodlar suyuq fazada 400-500°C va 130-200 atm bosim ostida oksidlanadi.

Tubanda butanni sirk kislota gacha oksidlanish jarayoni keltirilgan:

hosil qilib dissotsiyanadilar. Karboksil guruhida uglerod bilan kislorod o'rtasidagi bog'larni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:



Bunda uglerod va kislorod atomlaridagi uchta r-elektronlar depollangan holatda bo'yladi.

Organik kislotalar orasida eng kuchlisi chumoli kislotaga hisoblanadi. Uning dissotsiatsiyalanish konstantasi $K=2,14 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Karboksil guruhi bilan bog'langan radikal ortib borishi bilan kislotaning dissotsiatsiyalanish konstantasi kamayib boradi. Agar karboksil guruhi bilan bog'langan qo'shni uglerod atomida elektroakseptor atom yoki guruhlar bo'lsa, bu kislotaning dissotsiatsiyalanish konstantasini ortishiga sabab bo'ladi.

1. Karbon kislotalar quyidagi kimyoviy xossalarni namoyon qiladilar.



Karbon kistotalarning tuzlarini o'yuvi ishqorlar ishtirokida qizdirish (yoki elektroliz qilish natijasida uglevodorodlar hosil bo'ladi).

2. Karbon kislotalarga fosforning galogenli birikmalari yoki tionil kislotalaridan ta'sir etilganda kislota galoid angidridlari hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan kislotaga galogenangidridlarni quyidagicha nomlanishi qabul



atsetil xlorid, etanoil xlorid,

sirka kislota xlor angidridi

butinil xlorid, butanoil xlorid

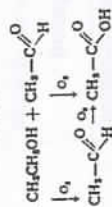
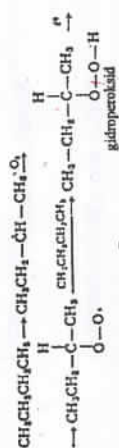
may kislota xlor angidridi



Kislota galogen angidridlarining dastlabki vakillari o'kir hidli suyuqliklardir. Galogenangidridlarining kimyoviy jarayonlarga kirishuvchanlik qobiliyati tegishli kislotalarnikiga qaraganda yuqori bo'lib, galogen turli funksional guruhlariga oson almashina oladi. Quyida galogen angidridlar uchun xos bo'lgan ayrim jarayonlarga misollar keltiramiz.

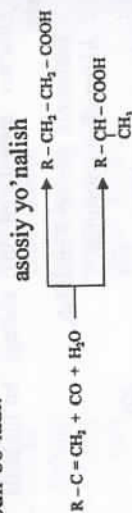
a) galogenangidridlar gidrolizlanganda kislotalar hosil bo'lad:

165



Oraliq mahsulot sifatida aldegid va spirtlar hosil bo'ladi.

6. Karbon kislotalarini sanoatda olishning eng istiqbolli usuli ularni oksosintez yordamida olish hisoblanadi. Bu jarayon 300-400°C, 200-500 atm bosim va nikel tetrakarbonli katalizatorligida olib boriladi. Oksosintez jarayoni ikki vo'nalishda sodir bo'ladi:



yo'nalish

To'yingan bir asosli karbon kislotalarning fizik va kimyoviy xossalari

Fizik xossalari. Tuzilishida uchtagacha uglerod bo'lgan kislotalar rangsiz suyuqlik bo'lib, o'ziga xos o'tkir xidga ega, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Tuzilishida to'rttadan to'qqiztagacha uglerod bo'lgan kislotalar imomsimon suyuqlik bo'lib, yoqimsiz hidga ega, suvda yomon eriydi. Yuqori kislotalar qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydilar. Chumoli va sirkali kislotalarning zichligi birdan katta, qolganlariniki esa birdan kichikdir. Tarkibida teng uglerod atomi saqlangan to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan kislotalar yuqori haroratta, tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lganlari esa nisbatan past haroratta qaynaydilar. Juft sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar yuqori haroratta, toq sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar esa past haroratta qaynaydilar. Masalan, kapril kislota $C_7H_{15}-COOH$ ning suyuqlanish harorati $15,2^{\circ}C$, enant— $C_6H_{13}-COOH$ va felargon kislota $C_8H_{17}-COOH$ niki esa— $10,5^{\circ}C$ va $12,5^{\circ}C$ ga tengdir. Kislotalar tegishli spirtlarga qaraganda yuqori haroratta qaynaydilar. Buning asosiy sababi ular molekularining assotsiyalangan holatida bo'lishligi hisoblanadi.

Kimyoviy xossalari. Karboksil guruhida elektronlar uglerod atomidan kislorod atomi tomon kuchli silligan:



Bu o'z navbatida, kislorod bilan vodorod o'rtasidagi bog'lanishni zaiflashuviga sabab bo'ladi. Shuning uchun karbon kislotalar vodorod ionlari



b) galoidangidridlar spirtlar yoki alkogolyatlar bilan o'zaro ta'sir etib, murakkab efrilarni hosil qiladilar:



c) galoidangidridlar karbon kislota tuzlari bilan o'zaro ta'sir etib kislota angidridini hosil qiladilar:



d) galoidangidridlarga ammiak va uning hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:

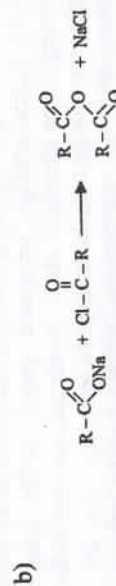
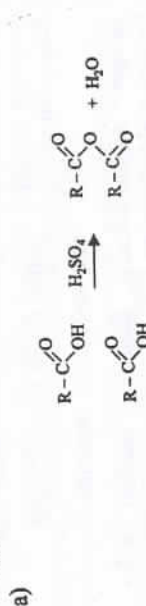


e) galoidangidridlar peroksidlari bilan ta'sir etib organik peroksidlarni hosil qiladilar:



Yuqoridagi misollar shuni ko'rsatadiki, kislota galoidangidridlari organik birikmalarni juda ko'p sinflarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qilgan ekan. Yuqorida keltirilgan jarayonlarning barchasi nukleofil almashinish reaksiyasi orqali sodir bo'ladi.

3. Kislotalar suvni tortib oluvchi vositalar ishtirokida qizdirilganda yoki ularning tuzlariga galoid angidridlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:



Birinchi usulni harmin kislotalar uchun qo'llab bo'lmaydi. Ikkinchi usul esa kislotalar angidridlarini olish uchun qulay usul hisoblanadi.

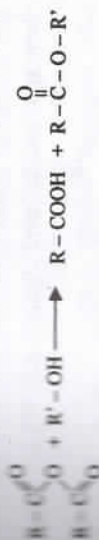
Kislota angidridlari o'zlar xidli suyuqliklar bo'lib, suvda yomon eriydi va ular suvni tortib oluvchi vositalar bilan ta'sir etib kislota angidridini hosil qiladilar. Tegishli kislotalarga nisbatan yuqori haroratda kislotalar o'zaro kimyoviy jihatdan aktiv birikmalar bo'lib, yaxshi atsillovchi kislotalar angidridini hosil qiladilar.

Kislota angidridlari uchun quyidagi kimyoviy reaksiyalar xosdir.

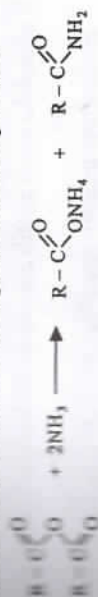
a) kislota suv bilan ta'sir etib qizdirilganda tegishli kislotalarni hosil qiladilar:



b) kislotalar bilan ular murakkab efr va kislota aralashmasini hosil qiladilar:



c) ammiak bilan kislota tuzini va uning amidini hosil qiladilar:



d) kislota bug'ini ammiak bilan ta'sir etib suvni tortib oluvchi katalizatorlar ishtirokida kislota angidridlari hosil bo'ladi:

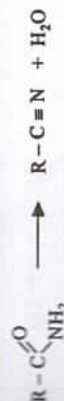


Kislota angidridlari ya'ni kislotalarning ammiy tuzlarini quruq haydash orqali ham hosil qilish mumkin:

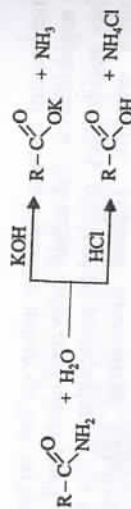


Umumiy kislota angidridlari tashqari, boshqa kislota amidlari kristall moddalarni ta'sir etib, turli kimyoviy o'zgarishlarga uchray oladilar.

a) ularni H_2O_2 bilan ta'sir etib qizdirilganda o'zlaridan suvni ta'sir etib o'zlariga aylantiradi:



b) kislota amidlarini ishqor va kislotalarning suvdagi eritmaları bilan ta'sir etib qizdirilganda kislotalarni hosil qiladilar:



3. Karbon kislotalar spirtlar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) reaksiyasiga kirisha oladilar. Bu reaksiya qaytar jarayon bo'lib, muvozanat kislota katalizatorligida o'ngga, ishqor ishtirokida esa chapga siljiydi.



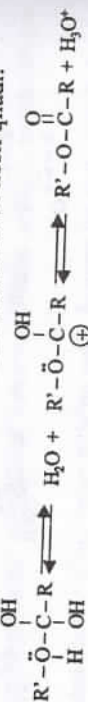
Katalizator vazifasini vodorod ionlari bajaradi. Kislotalarning karbonil guruhi kislородli protonni biriktirib, quyidagi oraliq birkmani hosil qiladi (I).



I birkma spirt molekulasini biriktirib olib, II kompleksni hosil qiladi:



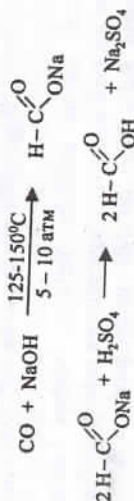
II kompleks suvni ajratib murakkab efir kationi III ni hosil qiladi:



Tajribalar asosida murakkab efir hosil bo'lishida vodorod spirt molekulasidan, kislород esa kislota molekulasidan ajralib chiqishi isbotlangan.

Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Chumoli kislota $\text{H}-\text{COOH}$ — $100,8^\circ\text{C}$ da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlik. Texnikada ishqor va uglerod-(II)-oksiddan olinadi:



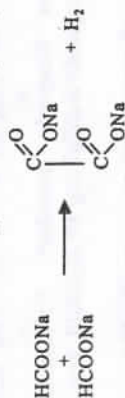
Chumoli kislota o'ziga xos xususiyatlarga ega u oson oksidlanadi:



Konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida CO va H_2O ga parchalanadi.



Chumoli kislotalarning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzi qizdirilganda vodorod ajralib chiqib, shavel kislotalarning tuzlarini hosil qiladi:



Chumoli kislota organik sintezda, masalan, formamid, dimetilformamid, oksalat kislota olishda ishlatiladi.

Sirka kislota $118,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, $+16,6^\circ$ da suyuqlanadigan o'tkir hidli suyuqlik. Sanoatda sirka aldegidini oksidlab yoki metil spirti va uglerod-(II)-oksiddan sintez qilinadi. Texnikada sirka kislota polimerlar olishda, oziq-ovqat sanoatida, sintetik tolalar ishlab chiqarishda keng qo'llanilgan.

Palmitin kislota ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) — rangsiz kristall modda, suvda erimaydi. Murakkab efirlar shaklida gliserin bilan birligida yog'lar tarkibiga kiradi.

Palmitin kislota yog'larni ishqorlar bilan ta'sirlashishidan olinadi. Bunda palmitatlar hosil bo'lib, ularni mineral kislotalar bilan ishlaganda palmitin kislota cho'kmaga tushadi.

Palmitin kislota sirt-aktiv modda sifatida ishlatiladi. Uning natriyli tuzi sovun deyiladi.

26-mavzu. To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar.

To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar

Tarkibida qo'sh bog' va uch bog' tutgan karbon kislotalar to'yinmagan kislotalarga kiradi.

Etilen qator to'yinmagan kislotalar $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, asetilen va diyen qator kislotalari esa $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ umumiy formulalar bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:

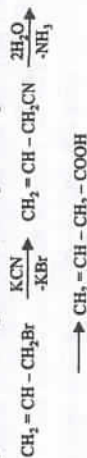
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ akril kislota, propen kislota

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ vinilsirka kislota, buten-3 kislota

$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ kroton kislota, buten-2 kislota

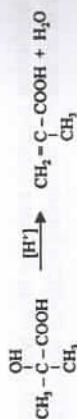
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$ merakril kislota, 2-metilpropen kislota

Olinish usullari. 1. Tuzilishida qo'sh bog' bo'lgan birkmalarga nitril guruhini kiritib, so'ngra karboksil guruhi hosil qilish orqali olish mumkin, ya'ni:



2. Agar dastlabki modda tarkibida karboksil guruhi bo'lsa, u holda qo'sh bog' hosil qilish orqali to'yinmagan kislota olinadi, masalan:



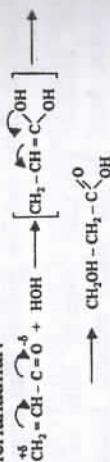


Fizik va kimyoviy xossalari. To'yingan kislotalar ko'pincha kislotalarga qaraganda zichligining va kislotalik konstantasining kattaligi bilan farq qiladilar.

Ular ikki xil xususiyatni namoyon qiladilar, ya'ni kislotalar kabi harbiy angidridlar, amidlar, murakkab efilrlarni hosil qilsalar, qo'shboshning hisoblashda biriktirib olish, polimerlanish kabi reaksiyaga kirisha oladilar.

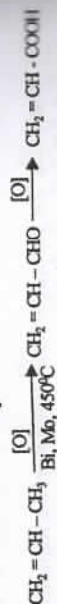
Agar qo'shbog' karboksil guruhiga nisbatan α - yoki β -tutashda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarga turli reagentlarning biriktirish Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

Akril, metakril kislota va ularning efilrlari etilen uglevodorodlarga qaraganda oson polimerlanadilar:



Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Akril kislota $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ o'tkir hidli suyuqlik: 140°C da qaynaydi. Sanoatda uni ikki xil usulda olinadi.

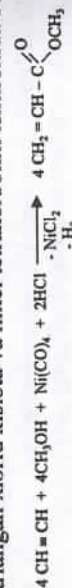
1. Propilenni oksidlash orqali:



2. Akrilonitrini gidrolizlab:

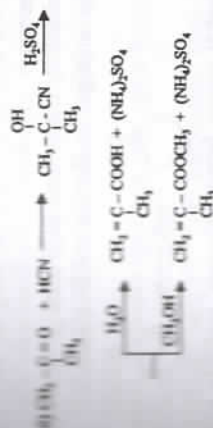
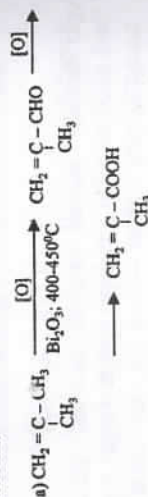


Akril kislolaning metil efilri atsetilenga CO va CH_3OH biriktirib olinadi. Bu reaksiyani nemis olimi V.Reppe 1944 yilda kashf etgan bo'lib, jarayon konsentrlangan xlorid kislota va nikel tetrakarbonili ishtirokida boradi:



Metakril kislota (α - metilakril kislota) - rangsiz suyuqlik, qaynash harorati $160,5^\circ\text{C}$. Metakril kislota va uning efilrlari sanoatda katta miqdorda ishlab chiqariladi.

Metakril kislolaning izobutilenni oksidlab yoki atseton va sianid kislotalardan sintez qilib olish mumkin:



Akril, metakril kislota va ularning efilrlari juda oson shishasimon massa bo'lgan polimerlanadilar. Ulardan sanoatda organik shisha ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Etilen kislota $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ moysimon, rangsiz suyuqlik, suyuqlanish harorati $16,3^\circ\text{C}$, qaynash harorati $22,5^\circ\text{C}$.

Fabrika glikertini murakkab efilrlari shaklida o'simlik moylari tarkibiga kiradi. Uning murakkab efilrlari laklar va bo'yoqlar sifatida ishlatiladi. Olein kislota asosiy asos deyiladi.

Etilen kislota $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ moysimon, rangsiz suyuqlik, suyuqlanish harorati $16,3^\circ\text{C}$, qaynash harorati 230°C . Fosfolipidlar tarkibiga kirib, asosiy bo'linadigan yog' kislotalari hisoblanadi.

Etilen kislotalari murakkab efilrlari lak, bo'yoq va emallar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Etilen kislotalari $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ moysimon, rangsiz suyuqlik, suyuqlanish harorati 11°C . Etilen kislotalari murakkab efilrlari lak va bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

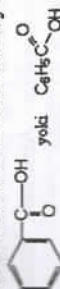
3.7-mavzu. Aromatik bir asosli karbon kislotalar

Aromatik karbon kislotalarning tuzilishida aromatik halqa bilan birga bir yoki bir nechta karboksil guruhi mavjud bo'ladi. Karboksil guruhi benzoil halqasi bilan bog'langan yoki yon zanjirida bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi yon zanjirida joylashgan kislotalar alkil - aromatik karbon kislotalar deb qaraladi.

Aromatik kislotalar karboksil guruhining soniga qarab bir va ko'p asosli kislotalar bo'linadilar. Agar karboksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa ularning nomi aromatik uglevodorod nomidan hosil qilinadi, ya'ni karboksil guruhi yon zanjirida joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarning nomi "alkil yog' qator kislotalar" nomidan olinadi, masalan:

Bir asosli aromatik karbon kislotalar

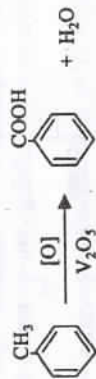
Bu sinf birliklari aromatik uglevodorodlarning karboksil guruhi tutgan kislotalaridir. Eng oddiy bir asosli aromatik kislota benzoil kislota deb ataladi:



Olinish usullari. Bir asosli aromatik karbon kislotalarni yog' qator kislotalarini olishda barcha usullar bilan olish mumkin. Quyida bir asosli

aromatik karbon kislotalarni olishda keng qo'llanilgan ayrim usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. Aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhni oksidlab aromatik kislotalar olish eng keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi.



Oksidlashni suyuq fazada ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi yordamida olib borish mumkin. Bundan tashqari oksidlashni havo kislorodi va katalizator ishtirokida olib borish mumkin.

2. Aromatik ketonlarni natriy gipoxlorid bilan oksidlaganda aromatik kislotalar hosil bo'ladi:



Bu jarayonda boshqa oksidlovchilardan ham foydalanish mumkin.

3. Yon zanjirida bitta uglerod atomida 3 ta galogen tutgan aromatik uglevodorodlarni galogenli hosilalarini gidroliz qilganda ham aromatik kislotalarga aylanadilar:

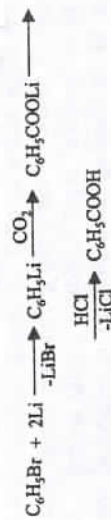


4. Aromatik kislotalarning nitrillarini gidrolizlaganda reaksiyani ishqoriy yoki kislotali muhitda o'tkazilishiga qarab aromatik kislota yoki aromatik kislota tuzi hosil bo'ladi:



Bu usul yog' qator kislotalarini olishda keng qo'llaniladi.

5. Aromatik kislotalarni metallorganik birikmalar orqali ham hosil qilish mumkin.



Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Benzol qator aromatik monokarbonkislotalari 100°C dan yuqori haroratda suyuqlanadigan rangsiz kristall moddalardir. Agar karboksil guruhiga nisbatan para-holatda o'rinbosar bo'lsa, bunday kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aromatik karbon kislotalar teng uglerod sonli yog' qator kislotalariga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadilar va qaynaydilar. Aromatik monokarbonkislotalar sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydilar.

Monokarbonkislotalarning suvli eritmalarida ular yaxshi dissotsiyalangan bo'ladi va ularning kislotalik doimiyligi yog' qator kislotalariga nisbatan katta, masalan, sirka kislotalarining dissotsiyalash doimiysi $1,8 \cdot 10^{-5}$ ga, benzol kislotalik esa $6,6 \cdot 10^{-5}$ ga teng.

Kimyoviy xossalari. Aromatik kislotalar yog' qator kislotalari uchun xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirisha oladilar.

1. Aromatik kislotalarga ishqorlar yoki karbonatlar bilan ta'sir etilganda tuzlar hosil bo'ladi:



2. Aromatik kislotalarga mineral kislotalar ishtirokida spirtlar bilan ta'sir etilganda efirlar hosil bo'ladi:



Agar o-holatda o'rinbosarlar bo'lmasa efir hosil bo'lishi oson boradi. Agar o-holatdan birida o'rinbosar bo'lsa efir hosil bo'lish qiyinroq, har ikkala o-holatlarda o'rinbosarlar bo'lsa, u holda fazoviy qiyinchilik tufayli efir hosil bo'lish jarayoni ketmaydi.

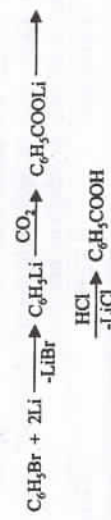
o-holatda o'rinbosarlar bo'lgan kislotalarning efirlarini shu kislotalarning kumushli tuzlariga galoid alkillar ta'sir ettirib hosil qilinadi:



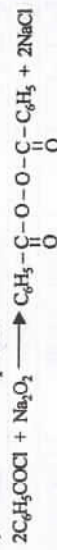
3. Kislotalarga fosforing yoki oltingugurtning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota galoidangidridlari hosil bo'ladi:



4. Kislota galoidangidridlariga tuzlar ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:



5. Benzol xloridga natriy peroksid bilan ta'sir etilganda benzoil peroksid hosil bo'lib, polimerlanish reaksiyalarining boshlovchisi (tashabbuskor) bo'lib xizmat qiladi:



Benzoil peroksidga alkogolyatlar bilan ta'sir etilganda natriybenzoil kislotalar tuzi hosil bo'ladi:



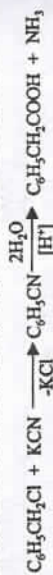
6. Aromatik karbon kislotalarning natriyli tuzlariga ishqorlar qo'shib qizdirilganda dikarboksillanish reaksiyasi hosil bo'ladi:



Alohida vakillari va ularning qo'llanilishi. Benzoil kislota sof holda benzoil qatroni (smolasi) tarkibida uchraydi. Benzoil effri ko'rinishida ayrim balzamlar tarkibiga kiradi. Glutar kislota ko'rinishida esa, u ayrim xayvonlarning peshobida uchraydi. Sanoatda toluolni oksidlab olinadi. Benzoil kislota 121,5°C da suyuqlanadigan rangsiz iproqlar ko'rinishiga ega.

Suv bilan hosil qilgan kristall gidrati 90°C da suyuqlanadi. Bo'yocqlar va yoqimli hid beruvchi vositalar konservantlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Benzoil kislotalarning muhim hosilalaridan biri benzoil xlorid bo'lib, u o'ziga xos hidga ega. Turli molekulyar tarkibiga benzoil guruhini kiritishda foydalaniladi.

Fenilsirka kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ -76°C da suyuqlanadigan kristall modda. Benzoilxlorid nitril va magniy organik birikma orqali olinadi:



Bu kislota va uning effirlari parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

28-mavzu. Ikki asosli to'yingan kislotalar

To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning gomologik qatori va nomenklaturasi.

Tarkibida ikkita karboksil guruh tungan birikmalar dikarbon kislotalar deyiladi. Dikarbon kislotalar radikal tabiatiga ko'ra to'yingan, to'yinmagan va aromatiklarga bo'linadi.

To'yingan ikki asosli kislotalar $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ yoki $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. Ularning gomologik qatori shavel kislotalardan boshlab quyidagicha nomlanadi:

Formulasi	Tarixiy nomenklatura	Sistematik nomenklatura
HOOC-COOH	Oksalat kislota	Etandikislota
$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$	Malon kislota	Propandikislota
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Qahrabo kislota	Butandikislota
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Glutar kislota	Pentandikislota
$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Adipin kislota	Geksandikislota

To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning olinish usullari. Ikki asosli kislotalarni bir asosli kislotalarni olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin.

1. Ikki atomli spirtlarni oksidlash orqali olish:



2. Dinitrillarni gidrolizlash orqali olish:



3. Oksalkislotalarni oksidlash:

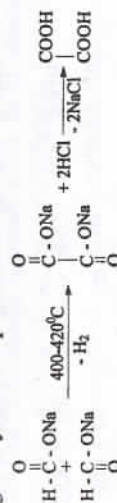


malon kislota



qahрабо kislota

4. Ikki asosli kislotalarning birinchi vakili bo'lgan oksalat kislota sanoatda umumiy kislotalarning natriyli tuzini qizdirib olinadi: (sanoat usuli)



5. Laboratoriyada oksalat kislota saxarozadan olinishi:

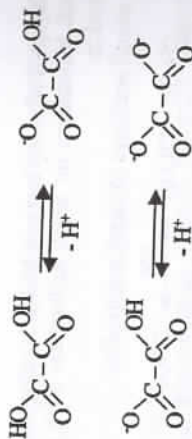


6. Sikloparafinlarni kuchli oksidlovchilar yordamida oksidlash natijasida ikki asosli kislotalar hosil bo'ladi: (sanoat usuli)



To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning fizik va kimyoviy xossalari

Fizik xossalari. Ikki asosli to'yingan karbon kislotalar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ularning kislotalik doimiyliги tegishli bir asosli kislotalarnikiga qaraganda yuqori. Ular bosqichli dissotsionaladilar:



Kimyoviy xossalari. Kimyoviy xossalari jihatidan ikki asosli kislotalar to'yingan bir asosli kislotalarning barcha xossalari takrorlaydilar, ya'ni ular metall va metall oksidlari, gidroksidlari bilan tuz hosil qiladilar, murakkab efi, kislota angidridi, galoide angidrid va boshqalar hosil qiladilar. Faqat ular reaksiya bosqichli borib, o'rta va nordon tuz, mono- va difir va boshqalarni hosil qilishlari mumkin.

Shuning bilan birga bir asosli kislotalardan farq qiladigan reaksiyalar ham kirisha oladilar.

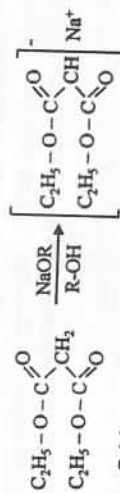
1. α - va β - dikarbon kislotalarni suyuqlanish haroratidan yuqoriroqda qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasi sodir bo'ladi va natijada to'yingan bir asosli kislotalar hosil bo'ladi:



2. γ - va yuqori dikarbon kislotalar bu sharoitda siklik angidridlarni hosil qiladilar:

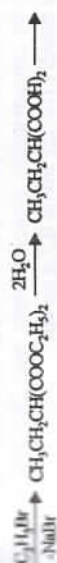
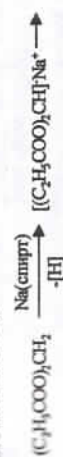


3. Ikki asosli kislotalar orasida malon kislota o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Undagi $-\text{CH}_2-$ (metilen) guruhidagi vodorod atomlari juda qo'zg'atuvchan bo'lib kislota xususiyatlarini namoyon qiladilar, ya'ni metallar bilan almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Malon kislota dietilefriga natriy metalli yoki natriy alkogolyat bilan ta'sir etilganda natriy malon efiri hosil bo'ladi.



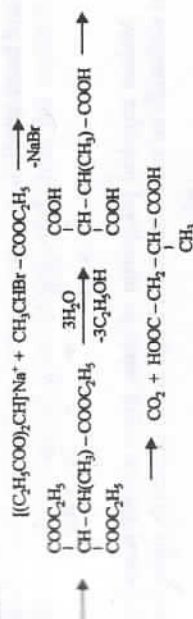
Natriy malon efirida manfiy zaryad uglerod va kislorod atomlari o'rtasida taqsimlangani uchun bu efir o'ta barqaror bo'lib, juda oson hosil bo'ladi. Natriy malon efir bir va ko'p asosli kislotalar va ularning hosilalarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qiladi. Bunga quyidagilar misol bo'lishi mumkin.

4. Bir asosli kislotalarni olish.

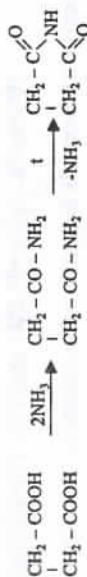


5. Ikki asosli kislotalarni hosil qilish.

Agar natriy malon efiriga galoide alkan o'rta α -bromalmashgan kislota diamidlari bilan ta'sir etilganda oxirgi mahsulot sifatida ikki asosli kislotalar hosil bo'ladi, masalan:



6. β -, γ - dikarbon kislotalarga ammiak bilan ta'sir etilganda kislota diamidlari hosil bo'ladi. Kislota diamidlari qizdirilganda kislota imidlariga aylanadilar:



Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.

Analitik kimyoda, malon kislota yuqorida ko'rsatib o'tganimizdek, turli qimmatbaho birikmalarni olishda, qahрабо kislota qishloq xo'jaligida, adipin, sebotsin kislotalar esa sun'iy tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

29-mavzu. To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar

To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalarga fumar va malein kislotalar misol bo'ladi. Bularning har ikkisi bir xil tarkibga ega bo'lib, o'zaro izomerdir. Fumar kislota trans-, malein kislota esa sis- izomer hisoblanadi.

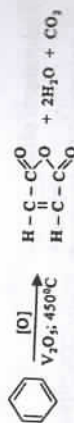


fumar kislota

malein kislota

Fumar va malein kislotalar olma kislotalarni qizdirish natijasida hosil bo'ladi. Qizdirish sharoitini o'zgartirib u yoki bu kislotalarni hosil qilish mumkin.

Malein kislota angidridi sanoatda katta miqdorda benzoil yoki naftalinni katalitik oksidlab olinadi:



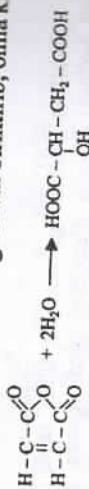
Malein kislota suvda yaxshi eriydi (100 ml suvda 25°C da 78,8 g eriydi, 130°C da suyuqlanadi; fumar kislota esa 287-290°C da suyuqlanadi), yomon eriydi (100 ml suvda 0,7 g eriydi).

Bular vodorod, brom, suv va boshqalarni biriktirib oladilar. Ular yododni biriktirish natijasida qahrabo kislota, suvning birikishi natijasida olma kislota hosil bo'ladi.

Malein kislota fumar kislotaga qaraganda kuchli kislota hisoblanadi. Ya'ni malein kislotaning dissotsiyanlash konstantasi $117 \cdot 10^{-2}$, fumar kislotaning esa $9,3 \cdot 10^{-2}$ ga teng. Fumar kislota angidrid hosil qilmaydi, malein kislota angidrid hosil qiladi.

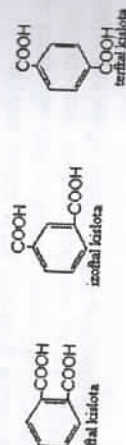


Malein angidrid polimerlar olishda, diyen sintezi reaksiyalarida va oqovqat sanoatida ko'plab ishlatiladi. Unga suvni biriktirib, olma kislota hosil qiladi.

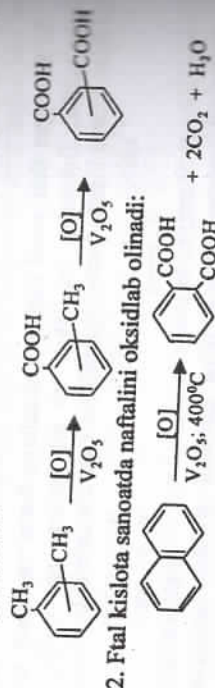


33-mavzu. Aromatik ikki asosli karbon kislotalar

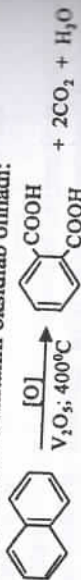
Ikki asosli aromatik kislotalar uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



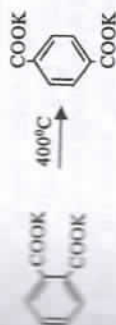
1. Ftal, izoftal va tereftal kislotalarni benzolning tegishli gomologlarini oksidlash orqali olinadi:



2. Ftal kislota sanoatda naftalini oksidlab olinadi:



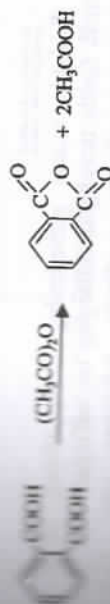
1. Tereftal kislota ftal kislotaning kaliyli tuzini izomerlab olinadi. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ natijada 400°C da yoki kadmiy ftalat ishtirokida boradi. Tereftal kislota kumir ko'g'irak unumi 95% tashkil qiladi:



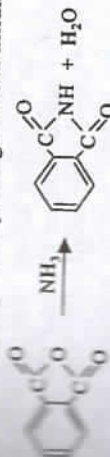
2. Tereftal kislota yana benzol kislotaning kaliyli tuziga 300 atm bosim ostida CO_2 ta'sirida olinadi.

Ftal va kumiryoq kossalar. Ikki asosli kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadi, suvda kam eridigan moddalar.

Ftal kislota suv angidridi va boshqa yopiq halqali birikmalar hosil qila oladi. Ftal kislota atirka angidridi bilan qo'shib qizdirilgan ftal angidridi hosil



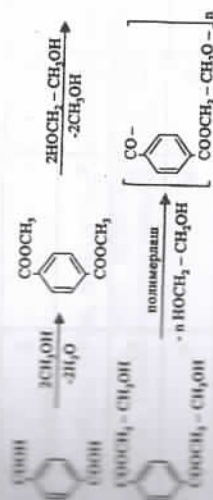
Ftal angidridi ammiak bilan qo'shib qizdirilganda ftal imidini hosil qiladi:



Ftal angidridi glitserin bilan polimerlanish reaksiyasiga kirishib gifiolarni hosil qiladi. Gifiol tak sifatida ishlatiladi.

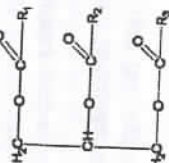
Ftal kislota va uning efitrlari sintetik polimer olishda xom ashyo bo'lib ftoz qilib. Ftal kislotalar orasida eng katta ahamiyatga ega bo'lgani tereftal kislota hisoblanadi. U suvni tola -lavsan (terilen yoki daxron) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Yana, ya'ni polietilenglikol terifalat sanoatda quyidagi sxema bo'yicha



31-mavzu. Yog'lar va moylar, ularning tuzilishi va xossalari

Yog'lar, moylar (neytral yog'lar, glitserolipidlar, triatsilglitserinlar) glitserinning yuqori molekular kislotalar, ya'ni yog' kislotalari bilan hosil bo'lgan efilirlaridir. Odam organizmida neytral yog'lar hujayraning asosiy energiya komponenti va zahira (yog' deposti) vazifasini bajaradi. Ularning energiya quvvati oqsillar va uglevodlarga nisbatan qariyb ikki marta yuqori bo'lishi bilan qonda triatsilglitserinlarning xolesterin bilan birgalikdagi ortiqcha toplanishi aterosklerozga olib keluvchi omil hisoblanadi.



R_1, R_2 va R_3 — kislota qo'shig'i radikal (ya'ni yog' tarkibi)

Tabiatda asosan glitserinning to'liq efilirlari, ya'ni triatsilglitserinlar uchraydi. Qattiq triatsilglitserinlar yog'lar, suyuqlari esa — moylar deb ataladi. Hayvonlardan olingan yog'larda to'yangan yog' kislotalari ko'proq bo'lib, o'simliklardan olinganlarida esa to'yinmagan yog' kislotalari ko'proq bo'lishi.

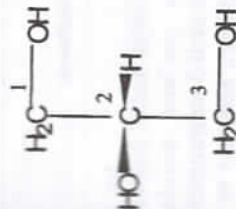
Tabiiy yog'lar va moylar aralash triatsilglitserinlar hisoblanadi. Ularning miqdoriy tavsiflari alohida olingan kislotalar foiz tarkibi bilan yoki yog'ni to'yinmaganlik o'lchovi bilan belgilanadi. Yod soni 100 g yog' yoki moy biriktirishi mumkin bo'lgan yodning grammari soni bilan aniqlanadi. Yana yog' va moylarning tarkibi etarlicha keng oraliqda variatsiya qiladi. Masalan, sariyog'da va sutda ko'proq qisqa zanjirli to'yinagan kislotalar, zig'ir moyida linol kislotalari (62% gacha), zaytun moyida esa — olien (84% gacha) kislotalari ko'proq bo'lishi. Yog'lar va moylarning kislota tarkibi manbasiga qarab, bog'lanadi.

Ba'zi moylarning kislota tarkibi

Kislota	Soya moyi	Kungaboqar moyi	Zaytun moyi	Makka-jo'xori moyi	Zig'ir moyi
Palmitin	6	-	9	15	13
Stearin	4	9	2	-	-
Olien	22	39	82	24	19
Linol	49	46	4	61	16
Linolen	10	-	-	-	51

Bir xil tuzilishdagi turli organoidlardan olingan triatsilglitserinlar tarkibi bilan bog'lanishi mumkin. Masalan, teri osti yog' qatlamida to'yinagan, jigar qatlamida to'yinmagan kislotalar ko'proq bo'lishi.

Stereospektifik Yog'lar va moylarni nomlashda o'ziga xos stereospektifik xususiyatini hisobga olinadi. Bir qarashda glitserinning ikki chetidagi atomlar bir xil bo'lishi mumkin, ularning turli xildagi atsil qoldiqlari saqlaganda esa bir xil bo'lmaydi. Stereometrik bo'lib qoladi va tabiatda uchrovdagi glitserin uch xil bo'lmaydi. Stereometrik bo'lib qoladi va tabiatda uchrovdagi glitserin uch xil bo'lmaydi. Stereometrik bo'lib qoladi va tabiatda uchrovdagi glitserin uch xil bo'lmaydi.



Stereospektifik raqamlash

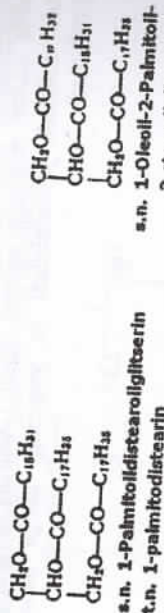
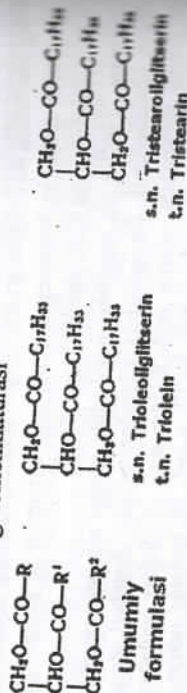
1 va 3 uglerod atomlari fazoviy holati jihatidan bir xil bo'lsa ham 2 uglerod atomi fazoviy holati jihatidan boshqacha bo'lishi mumkin. Bunday holatda glitserin uch xil bo'lmaydi. Stereometrik bo'lib qoladi va tabiatda uchrovdagi glitserin uch xil bo'lmaydi. Stereometrik bo'lib qoladi va tabiatda uchrovdagi glitserin uch xil bo'lmaydi.



Yog'lar va moylarning tuzilishi

Yog'lar kislotalar turlicha bo'lsa, bunday yog'lar aralash deb yuritiladi va ularning tarkibi glitserinning qaysi uglerodidagi gidroksilga birikkanligi bilan bog'lanadi. Masalan, 1-oleo-2-palmitostearin va h.k.

Yog'larning nomenklaturasi



IYUPAK tavsiyasiga ko'ra yog'larni triatsilgitslerol deb nomlanishi etilgan. Unda yog'larni quyidagicha nomlash to'g'riroq bo'ladi: masalan: 1-oleoil-2-palmikol-3-stearoilgitslerol. Yog' va moylar tarkibiga kiruvchi to'yingan va to'yinmagan bir karbon kislotalar.

Yuqori yog' kislotalari yog'lardan ajratib olinishi mumkin va shu sarakda shunday nom bilan yuritiladi. Bu moddalar ko'pgina lipidlar tarkibiga kirib gidroksil yoki aminoguruhning atsilanishi hisobiga bog'langan bo'ladi. Biologik ahamiyatga ega bo'lgan yog' kislotalari odatda monokarbon bo'lib tarmoqlanmagan va juft uglerod atomlariga ega bo'ladi (jadvalga qarang). Yuqori yog' kislotalari o'z navbatida to'yingan va to'yinmagan bo'lishi mumkin. Tirik organizmlarda topilgan yog' kislotalari quyidagi xususiyatlari bilan ajralib turadi:

- Tabiatda 200 dan ortiq yog' kislotalar aniqlangan;
- Inson va hayvonlar to'qimalarida qariyb 70 tasi topilgan;
- Ulardan 20 ga yaqini ko'p miqdorda, qolganlari asarlarigina uchraydi;
- Tirik organizmlardagi yog' kislotalarining barchasi juft C atomiga ega;
- C soni 12-24 oralig'ida bo'ladi, ko'proq 16-18 tarqalgan;
- To'yinmagan kislotalarda qo'sh bog' asosan 9-10 C orasida bo'ladi;
- Qo'sh bog' konfiguratsiyasi ko'pincha sis-bo'ladi;
- Agar qo'sh bog' bir nechta bo'lsa ular o'zaro metilen guruhlari bilan ajralgan bo'ladi.

To'yinmagan yog' kislotalari

C-lar soni	Trivial nomi	Sistematik nomi	Formulasi
4	Moy	Butan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
6	Kapron	Geksan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$

8	Yagut	Oktan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
10	Yagut	Dekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
12	Yagut	Dodekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
14	Yagut	Tetradekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
16	Yagut	Geksadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
18	Yagut	Oktadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
20	Yagut	Eykozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$
22	Yagut	Dokozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$
24	Yagut	Tetrakozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$

To'yinmagan yog' kislotalari

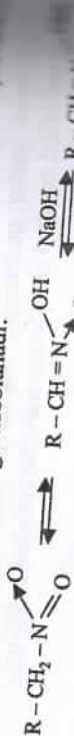
Trivial nomi	Sistematik nomi	Qisqa nomlash
Palmikol	sis-Geksadetsen-9 k-ta	16:1 Δ9
Yagut	sis-Oktadetsen-9 k-ta	18:1 Δ9
Yagut	sis,sis-Oktadekadien-9,12 k-ta	18:2 Δ9,12
Yagut	sis,sis,sis-Oktadekatrien-9,12,15 k-ta	18:3 Δ9,12,15
Yagut	sis,sis,sis,sis-Eykozatetrayen-5,8,11,14 k-ta	20:4 Δ5,8,11,14

Tabiatda qo'sh bog'lar soni ko'p bo'lgan yog' kislotalarining ahamiyati katta bo'lsa, ular inson organizmi uchun almashmaydigan birikmalar qatoriga kiradi, ular inson organizmi o'z sintez qila olmaydi. Ushbu yog' kislotalariga linol va linolen kiradi va oziq-ovqat bilan kuniga 5 g atrofida kirib turishi zarur.



$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2$ Olenovaya kislota

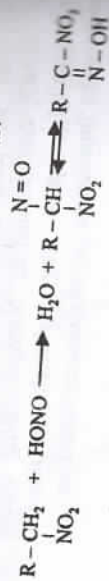
2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar ishqorlarda tuz hosil bo'lib, buning sababi ularning ikki xil tautomer shakl – neytral va portlovchi shaklida mavjud bo'la olishligi hisoblanadi:



Psevdokislotalar dissotsiatsiyaga uchraydilar, lekin ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladilar.

3. Nitrogruppa bilan bevosita bog'langan ugleroddagi vodород atomi o'z ta'q'zg' aluvchan bo'ladi.

a) Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit bilan aldegidlar va boshqalar bilan reaksiyaga kirisha oladilar:



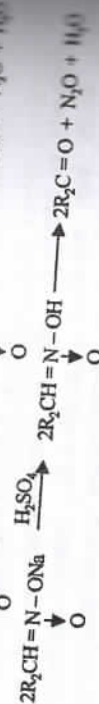
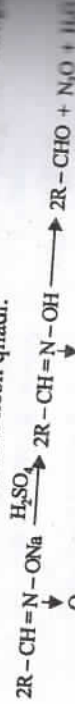
b) Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar aldegidlar bilan reaksiyaga kirishib, nitrospirallarni hosil qiladilar.

Nitrometan formaldegid bilan reaksiyaga kirishib, trimetilol nitrometan hosil qiladi:



Trimetilolnitrometan emulgatorlar portlovchi va yuvuvchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

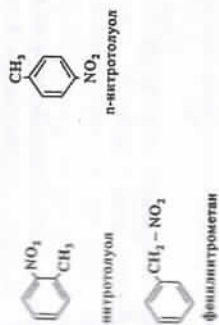
4. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarga kislota ta'sir etirilganda aldegidlar, ketonlar va kislotalarni hosil qiladi:



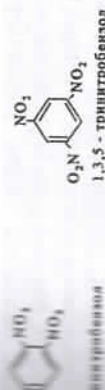
Ishlatilishi. Nitrobirikmalar erituvchi sifatida, aldegid, kislota, keton va boshqalar olishda, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Aromatik nitrobirikmalar

Asosiyda benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ nitroguruhi ishtirok etadigan nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkita: nitroguruhi benzol va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi.



Asosiyda benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ nitroguruhi ishtirok etadigan nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkita: nitroguruhi benzol va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi.



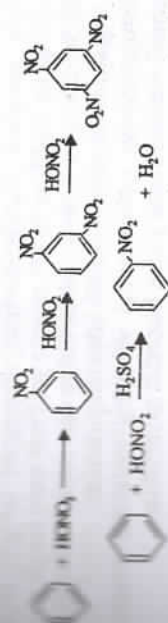
Asosiyda benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ nitroguruhi ishtirok etadigan nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkita: nitroguruhi benzol va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi.

Asosiyda benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ nitroguruhi ishtirok etadigan nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkita: nitroguruhi benzol va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi.

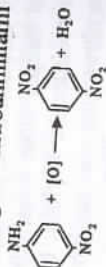
Asosiyda benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ nitroguruhi ishtirok etadigan nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkita: nitroguruhi benzol va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi.

Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar

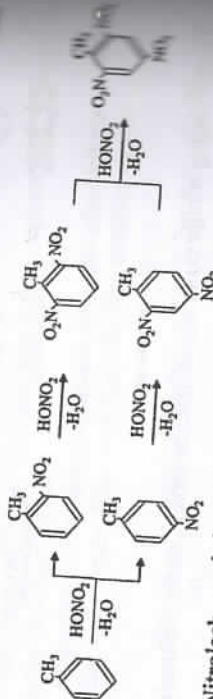
Asosiyda benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ nitroguruhi ishtirok etadigan nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkita: nitroguruhi benzol va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi.



di- yoki trinitrobirliklar tegishli nitroanilinlarni oksidlab olinadi:

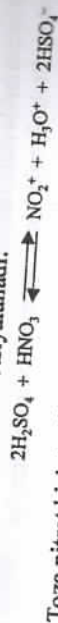


Benzolning gomologlari benzolga qaraganda oson nitrolovchi. Masalan, toluolni nitrolaganda mono-, di- va trinitrotoluollar aralashmasi hosil bo'ladi:



Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga 90% li sulfat kislotalarining tuzilishiga bog'liq, benzolni nitrolash uchun kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligini 3000 marta kamaytirishga olib keladi.

Nitrolash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha. Sulfat kislotada eritilgan nitrat kislotasi quyidagicha dissotsiyanadi:

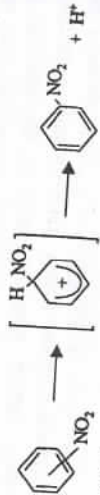


Toza nitrat kislotasi nitrolash sharoitida quyidagicha dissotsiyanadi:



Aralashmada NO_2^+ - nitroniy ionining bo'lishligi ko'pchilik usullar bilan isbotlangan.

Hosil bo'lgan nitroniy ionini benzol halqasi bilan dastlab π -no'ng'irga kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ionini) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi.



Ajralgan proton bisulfat ionini bilan birikib sulfat kislotani hosil qiladi. Fizik xossalari. Tuzilishida bitta nitroguruhi bo'lgan nitrobirliklar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, rangsiz yoki och sariq rangli bo'ladi. Suvida erimaydi. Suvdan og'ir. Achchiq danak hidiga ega, zaharli. Nitrobenzol ayniqsa zaharli. Organizmdan juda qiyinchilik bilan chiqib ketadi.

Nitroguruhi qublanganligi va uning molekula o'rtasidagi kuchli ta'siri sababli nitrobirliklar yuqori haroratda qaynaydilar.

Nitrobirliklar kuchli qublanganligi sababli boshqa erituvchilarda eritilish qiyin bo'ladi. Aromatik qator nitrobirliklarning tuzilishida benzol va benzol halqasining bo'lishi va ularning o'zaro ta'siri muhim xususiyatlarini belgilaydi.

1. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

2. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

3. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

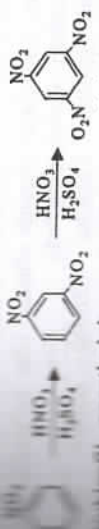
4. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.



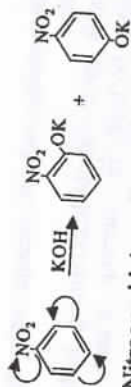
5. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

6. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

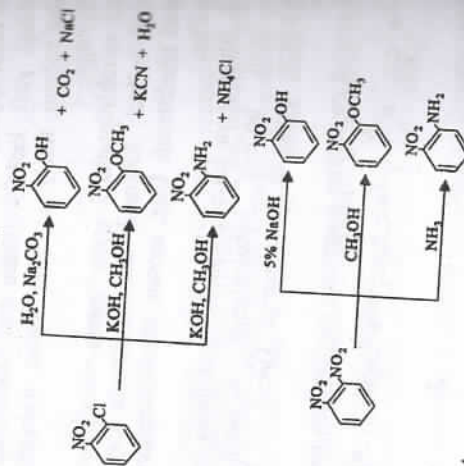
7. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.



8. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi. Nitrobirliklarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.



Nitroguruhi kuchli elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli, u nisbatan o- yoki p- holatlarda joylashgan atomlar va guruhlarga kuchli ta'asir etadi. Agar nitroguruhi nisbatan o- yoki p- holatlarda galojen atomi nitroguruhi bo'lsa, ular (galogen yoki nitroguruhi) gidroksil, alkoksil aminoguruhi bilan oson almashina oladilar:



Nitroguruhi nisbatan o- yoki p- holatlarda joylashgan atomlar va guruhlarga kuchli ta'asir etadi. Bu esa xujum qilayotgan nukleofil agentni o- yoki p- holatlarda o'rindoshlik bilan almashinishini osonlashtiradi.

Aloida vakillari. Nitrobenzol ko'p miqdorda benzolni nitrolab olinadi. Toza nitrobenzol achchiq danak xidiga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik bo'lib erimaydi. Zaharli. Asosan anilin ishlab chiqarishiga sarflanadi. Trinitrobenzol benzoldan qiyin hosil bo'ladi. Asosan, trinitrobenzol oksidlab va dekarboksillab olinadi. 172°C da suyuqlanadi, kuchli portlovchi modda.

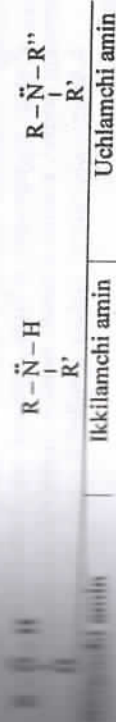
Nitrotoluollar. Toluollarni nitrolab olinadi. Ular bo'yoqlar uchun ashyo bo'lgan taloidinlarni olishda ishlatiladi.

Trinitrotoluol (trotil). Toluolni nitrolab olinadi. 80,6°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall, portlovchi modda.

33-mavzu. Alifatik aminlar.

To'yinagan alifatik aminlar

Aminobirikmalarni ammiak molekulasidagi vodorod atomlarini o'z ichiga olgan birikmalarga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin. Bunday bitta vodorod radikalga almasha uchlamchi, ikkita vodorod atomiga uchlamchi va uchta vodorod almasha uchlamchi amin hosil bo'ladi:

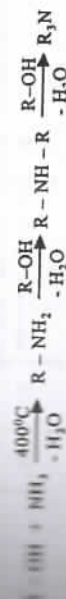


Ammoniy va izomeriyasi. Aminobirikmalarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminoguruh bilan bog'langan radikal nomi oxiriga amin qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda esa amin molekulasidagi uglerod atomining soniga qarab, unga mos bo'lgan to'yinagan uglerod nomi oldiga «amino» so'zi qo'shib o'qiladi va aminning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

Aminobirikmalar formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_3NH_2	Metilamin	Aminometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etilamin	Aminoetan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Propilamin	1-aminopropan
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	Izopropilamin	2-aminopropan
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$	Dimetilamin	Metilaminometan
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$	Metiletilamin	Metilaminoetan
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$	Dimetiletamin	N,N-dimetilaminoetan

Uchlamchi asatrlar. Aminobirikmalarni spirtlar va galoidekillarga ammiak bilan ta'sir etish, nitrobirikmalarni, nitril va izonitrillarni qaytarib kislotalar amidi

1. Spirtlarga yuqori haroratda katalizator ishtirokida ammiak bilan ta'sir etishda birinchi, ikkinchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi.



2. Galoidekillarga ammiak bilan ta'sir etilganda dastlab tuz hosil bo'ladi. Bu tuz ammiak bilan parchalanganda aminobirikma erkin holda ajralib chiqadi:



Bu jarayonda ham birlamchi amin bilan birga ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasi hosil bo'ladi.

3. Nitrobirlamalarni qaytarib aminobirlamalar olish usuli 1842 yilda kimyogari N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan bo'lib, aminobirlamalarning asosiy qismi sanoatda shu usul bilan olinadi:

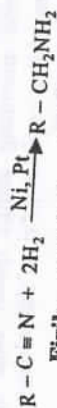


Bunda qaytaruvchi sifatida vodorod va boshqalardan foydalaniladi. Jarayonni neytral, kuchsiz kislotali va ishqoriy muhitlarda olib borish mumkin.

4. Aminobirlamalarni kislota amidlarini parchalab (Gofman reaksiyasi) hosil qilish mumkin:



5. Nitrillar qaytarilganda birlamchi, izonitrillardan esa ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi:



Fizik xossalari. Aminlarning dastlabki vakillari - metilamin, dimetilamin, trimetilamin - oddiy sharoitda gaz. Suvda yaxshi eriydi, ammiak aminlar yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuqliklardir; yuqori uglerod atomi saqlagan ikkilamchi aminlar birlamchi aminlarga qaraganda past haroratda qaynaydi. Masalan: dietilamin 56°C da n-butilamin 75°C da qaynaydi. Oddiy aminlar ammiakdan farq qilib havoda yonadi.

Kimyoviy xossalari. Aminlar kimyoviy jihatdan ammiakka o'xshash reaksiyalarga kirishadilar. Ular reaksiya vaqtida nukleofil hususiyatni namoyon qiladilar.

1. Aminlarni suvdagi eritmalarini asos xossasiga ega, buni quyidagicha tushuntirish mumkin.



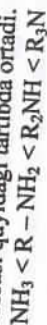
2. Aminlar mineral kislotalar bilan tuz hosil qiladilar.



Aminobirlamalarning asoslik xossasi azot atomidagi juftlashmagan elektronlarning protonni biriktirib olish qobiliyati tufayli namoyon bo'ladi.



Aminlarning asoslik xossasi quyidagi tartibda ortadi.

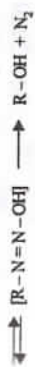
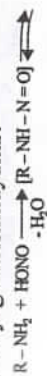


3. Aminlar alkallanish xususiyatiga ega. Buni biz aminlarni olish usullarida ko'rib chiqqan edik.

4. Aminlar atsillash reaksiyalariga kirisha oladilar. Atsillovchi agent sifatida kislota angidridlari va kislota galoid angidridlaridan foydalanish mumkin:



5. Nitrit kislota birlamchi va ikkilamchi aminlarga turlicha ta'sir etadi. Nitrit kislota ta'sirida birlamchi aminlar spirtlarga aylanadilar, ikkilamchi aminlar esa nitro va aminlarni hosil qiladilar, uchlamchi aminlar nitrit kislotasi bilan reaksiyaga kirishmaydilar:



Ishlatilishi: aminlar organik asoslar sifatida, dori-darmonlar, erituvchilar, pentitsidlar sifatida ishlatiladi.

Diaminlar

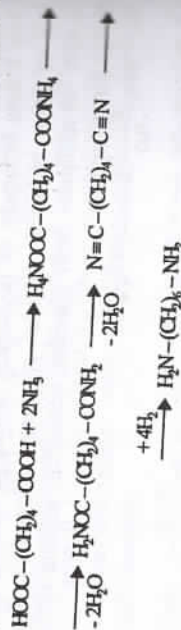
Molekulasida ikkita aminoguruh saqlagan birikmalar diaminlar deyiladi.

Diaminlarning formulasi	Nomlanishi
$NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	Dimetilendiamin; 1,2-diaminoetan
$NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	Trimetilendiamin; 1,3-diaminopropan
$NH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$	Propildiamin; 1,3-diaminopropan
$NH_2-(CH_2)_6-NH_2$	Geksametilendiamin; 1,6-diaminogeksan

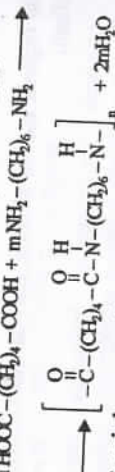
Diaminlar aminlarni olishdagi barcha usullar bilan olinishi mumkin. Masalan:



Geksametildiamin (GMDA) sanoatda adipin kislotadan quyidagicha olinadi:



GMDA naylon tolasi olishda ishlatiladi. Naylon tolasi GMDA bilan adipin kislotani o'zaro polikondensatsiya olinadi:



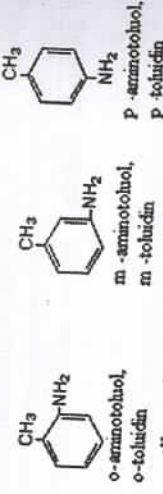
Diaminlar organik kimyoda polimerlar olish, dori-darmonlar tayyorlashda ishlatiladi.

34-mavzu. Aromatik aminlar.

Aromatik yadrosining vodород atomi o'rnida $-NH_2$ guruhli tolasi birikmalar aromatik aminlar deb ataladi. Eng sodda aromatik amin bu anilin:

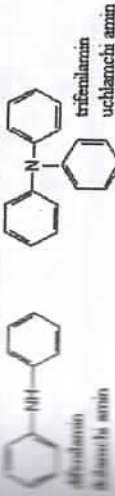


Nomlanishi. Anilinning bitta metil o'rinbosar tutgan gomologi) izomeriya ko'rinishida bo'ladi va ular quyidagicha nomlanadilar:

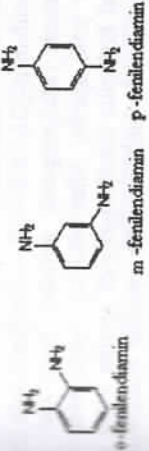


Agar aromatik amin molekulasida azot atomi bitta aromatik halqaga bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita aromatik halqaga bog'langan bo'lsa ikkilamchi, uchta aromatik halqaga bog'langan bo'lsa uchlamchi aromatik amin.

Bundan tashqari ular toza aromatik va alkil aromatik aminlar ko'rinishida ham mavjud bo'ladi.



trifilanin uchlamchi amin
dimetilanin N,N-dimetilanin
ammatik yadroda bir nechta aminoguruh bo'lishi ham mumkin:



Amalgamli yon zanjirida joylashgan aminobirikmalar yog' qator tarkibidagi xossalarni takrorlaydilar.

Amalgamli benzol halqasida joylashgan aminobirikmalar. Bular ikkilamchi, uchlamchi aminobirikmalar ko'rinishida mavjud bo'ladi. Bundan tashqari, ular toza aromatik va alkil aromatik aminlar ko'rinishida ham mavjud bo'ladi, masalan $C_6H_5-NH_2$, $C_6H_5-CH_2-NH_2$ va s.h.k.

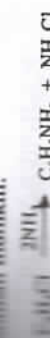
Birlamchi aminlar, Birlamchi aminlar $Ar-NH_2$ umumiy formula bilan ifodalash mumkin. Birlamchi aromatik aminobirikmalar asosan quyidagi usullar bilan tayyorlanadi:

1. Aromatik nitrobirikmalarni qaytarib aromatik aminobirikmalar hosil qilish (Hofmann):



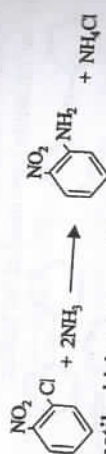
Bu jarayonda qaytaruvchi sifatida temir va xlorid yoki sulfat kislotasi, kaliy permanganat, vodorod sulfid yoki ishqoriy metallar sulfidlar, gidrosulfidlar ishlatiladi.

2. Aromatik aminlarni aromatik halqaga bog'langan aminobirikmalar bilan ta'sir qilish:



Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan galogen atomi kam bo'lgan aminobirikmalar, bu jarayon yuqori bosim, harorat va mis katalizatori talab qilinadi olib boriladi. Agar galogen nisbatan o- yoki p-

holatlarda nitroguruh joylashgan bo'lsa, bu holda galogen aminoguruh oson almashinadi:



3. Toza aromatik birlamchi aminlarni aminlarni kislota amidlaridan reaktsiyasi yordamida olish mumkin:



Ikkilamchi aminlar va ularning olinish usullari. Toza aromatik aminlar Ag-NN-Ag; alkil aromatik ikkilamchi aminlar Ar-NH-NH-Ar formula bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:

1. Ikkilamchi alkilaromatik aminlar birlamchi aminlar (metilamin), galogenalkanlar yoki spirtlar bilan alkillash yordamida olinadilar. Aminlar alkillash mineral kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan olib boriladi, bunda ikkilamchi va uchlamchi alkil aromatik aminlar tuzlarining aralashmasi hosil bo'ladi:



Toza ikkilamchi alkilaromatik aminlarni olish uchun dastlab birlamchi aromatik aminlar atsilanadi va alkilnadi, so'ngra esa gidrolizlanadi:



2. Ikkilamchi alkil aromatik aminlar azometillar (infra asoslar) gidrogenlab olinishi mumkin:



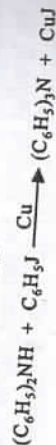
3. Toza aromatik etilanin birlamchi aminlarni ikkilamchi aminlar tuzi bilan qizdirib olinadi:



Uchlamchi aminlar. Bularga trifenil amin ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$; difenilmetilamin ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_3$; N,N-dimetilanin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ va boshqalar misol bo'lsin. Uchlamchi aminlar birlamchi aminlarni alkillab yoki arilab olinadi:



Toza uchlamchi aromatik aminlar ikkilamchi aminlarni arilyodidlar bilan mis kukuni ishtirokida qizdirib olinadilar:



Uchlamchi aminlar. Aromatik aminlar – suyuq yoki qattiq holatda bo'lgan, yuqoridagilarga ega. Suvda kam eriydi, zaharli.

Uchlamchi aminlarning asoslik xossalari yog' qator aminlarnikiga nisbatan kamroq bo'lgan.

Uchlamchi aminlarning dissotsiyanlash konstantasi $4,4 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'lgan, metilamin esa $3,8 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Ularning suvdagi eritmalari asos bo'lgan.



Uchlamchi aminlarning asos xossasini metilaminikiga nisbatan kichiklik sababini belgilash uchun elektronlarni benzoil halqasidagi elektronlar o'zaro ta'siri bilan tushuntirish mumkin:



Bu tushuntirish tufayli azotdagi juftlashmagan elektronlarning protonini osonroq olish qobiliyati kamayadi.

Benzol halqasida elektroakseptor guruhning bo'lishi ham aromatik aminlarning asoslik xossasini kamaytirishiga sabab bo'ladi. Masalan, o-, m- va p-azotdagi aminlarning asos xossalari $1 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-12}$ va $1 \cdot 10^{-24}$ ga teng.

Alkilaromatik aminlarning asoslik xossalari birlamchi aminlarnikiga nisbatan kamroq bo'lgan. Masalan,



Bunga sabab, alkil guruhlar o'z elektron bulutlari zichligini azot atomi bilan ulashadilar:



Bu, o'z navbatida azot atrofida elektron buluti zichligini keskin oshirishiga sabab bo'ladi va bunday amin kuchli asos xossasiga ega bo'ladi.

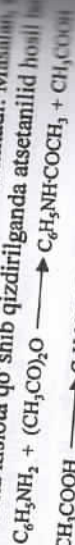
Toza ikkilamchi aromatik aminlarni asoslik xossasi birlamchi aminlarnikiga qaraganda kichik bo'ladi. Bunga sabab fenil guruhi elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli azotdagi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Uchlamchi toza aromatik aminlar asos xossasini namoyon qiladilar.

Aromatik aminlar aminoguruh va benzoil halqasi hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

1. Alkilaromatik aminlarning o'xshash birlamchi va ikkilamchi aminlar azotdagi elektronlarni alkil guruhiga almashira oladilar. Bu jarayondan ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olishda foydalaniladi:



2. Birlamchi va ikkilamchi aminlarga atsilovchi agentlar bilan etilganda, azotdagi vodorodlar kislotaga qoldig'iga almashinadi. Masalan, sirkangidridi yoki sirkakislotaga qo'shib qizdirilganda atsetanilid hosil bo'ladi:



Aminlarning atsil hosilalari kislotada amidlarga o'tishga ega, ular kristall moddalar bo'lib, yuqori haroratda suyuqlanadi va aniqlashda ishtirok etadi.

3. Birlamchi aromatik aminlarni aldegidlar bilan qo'shib qizdirilganda azometinlar, Shiffa asoslari hosil bo'ladi:

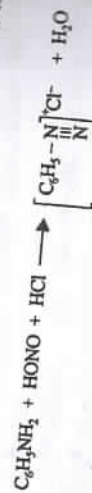


4. Birlamchi aromatik aminlarni xloroform va ishqorning spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda karbaminlar yoki izotsianidlar hosil bo'ladi. Izotsianidlar o'ta qo'lsansa hidga ega.

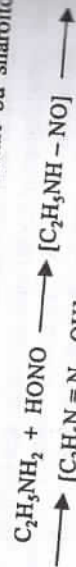


Bu reaksiya birlamchi aminlarni aniqlashda ishlatiladi.

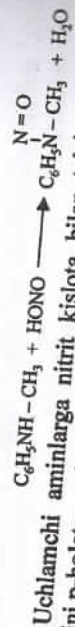
5. Birlamchi aromatik aminlarning nitrit kislotaga bilan reaksiya etilganda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi. Diazoniyl tuzlari kinyoviy jihatdan g'oyat faol birikmalar bo'lib, ular turli birikmalarni olishda dastlabki maqsadga erishiladi. Bu haqda diazo- va azobirikmalar bo'limida to'liq ma'lumot chiqamiz:



Avval ko'rib o'tganimizdek yog' qator aminlari bu sharoitda spirtlar bilan hosil qilinadi:



Ikkilamchi aminlarga nitrat kislotaga bilan ta'sir etilganda nitroza aminlari hosil qilinadi:



Uchlamchi aminlarga nitrit kislotaga bilan ta'sir etilganda, ular nitrozguruhini p-holatga yo'naltiradi:



para-nitrozodimetilanilin
para-nitrozodimetilanilinlar ishqorlar ishtirokida nitrozon ion va vodorod ionlari bilan parchalanadi:

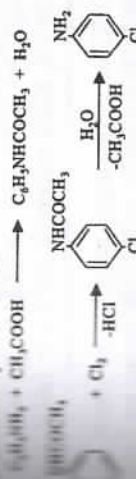


4. Aminlarning oksidlanishi. Aromatik aminlar yog' qator aminlariga nisbatan oson oksidlanadi. Ular, hatto uzoq saqlanganda ham oksidlanib qizil yoki qora rangga o'tadi. Aromatik aminlarni oksidlashda qora bo'yog' «qora bo'yog'» hosil bo'ladi. Aromatik aminlar triflorasetil gidroperoksidi bilan oksidlanadi.

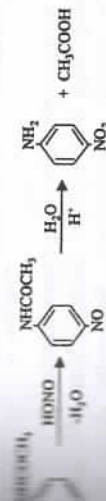


5. Benzol halqasidagi aminoguruhga nisbatan o- va p-holatdagi vodorod atomlari yuqori qo'zg'aluvchanlikka ega. Shuning uchun aromatik aminlarning almashinish reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda aminlarning asosan p-holatdagi vodorodlar hisobga boradi.

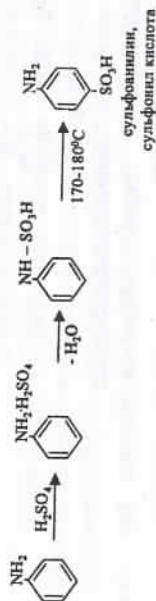
Aromatik aminlarni galogenlanganda asosan bir necha modda aralashmasi hosil bo'ladi va jarayon aromatik aminning oksidlanishi bilan birga sodir bo'ladi. Shuning uchun galogenlashda toza aromatik amin emas, balki uning oksidlanishidan foydalaniladi:



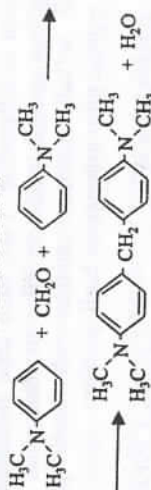
Aromatik aminobirikmalarni bevosita nitrolab bo'lmaydi, chunki bunda amin kislotaga aminoguruhni oksidlab yuboradi. Shuning uchun dastlab aminlarni himoyalaydi, ya'ni aromatik guruh atsilaniadi va so'ngra oksidlanadi. Hosil bo'lgan nitroasetinilidni gidrolizlanganda nitroanilin hosil bo'ladi.



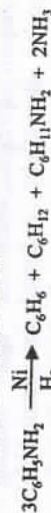
Aromatik aminlarni sulfolanganda ham p-izomer hosil bo'ladi:



9. Aromatik halqadagi vodorodlar o'ta qo'zg'aluvchan bo'lganligi tufayli uchlamchi aminlar turli molekular bilan jipslashish reaksiyalariga kirisha oladilar. Masalan, dimetilaniinga chumoli aldegidi bilan ta'sir etilganda N,N-tetrametil-p,p'-diamino-difenilmetan hosil bo'ladi:



10. Anilinni katalizator ishtirokida qaytarilganda, benzol, siklogeksan va siklogeksilamin aralashmalari hosil bo'ladi:



Alohida vakillari. Anilin - 6°C da suyuqlanadigan, 182°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, suvda yomon eriydi. Saqlash vaqtida qorayib ketadi, zaharli. Birinchi marotaba 1826 yilda indigoni ohak bilan haydash natijasida hosil qilingan. 1842 yilda anilinni N.N.Zinin nitrobenzolni qaytarib hosil qilgan. Kam miqdorda toshko'mir smolasida bo'ladi. Texnikada nitrobenzolni qaytarib olinadi. Katta miqdorda bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Dimetilani - 193°C da qaynaydigan suyuqlik, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Difenilamin - 54°C da suyuqlanadigan kristall modda. Bo'yoqlar tayyorlashda, poroxni barqarorlashtirishda ishlatiladi.

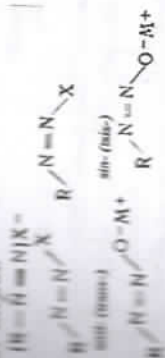
Toluidinlar - tegishli nitrotoluolarni qaytarish orqali olinadilar. Bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladilar.

35-mavzu. Diazo- va azobirikmalar

Diazo va azobirikmalarning nomenklaturasi

Uglevodorod qoldig'idagi bitta uglerod bilan birikkan $=\text{N}_2$ yoki $-\text{N}_2\text{X}$ (diazo guruh, diazoni guruh) guruh tutgan birikmalar diazo birikmalar deyiladi. Ular ichida aromatik qatorming diazobirikmalari muhim ahamiyatga ega.

Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:

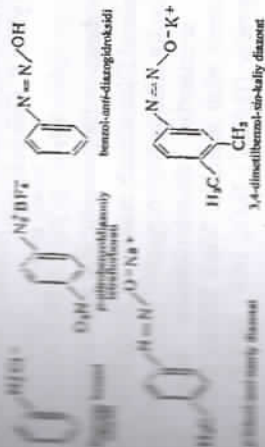


Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:



Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:

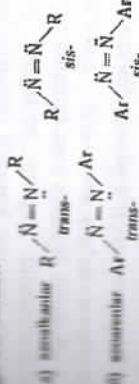
Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:



Azobirikmalarning nomenklaturasi

Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:

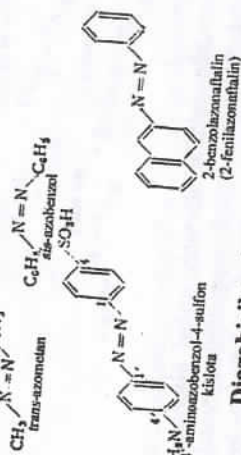
Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:



Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:

Asosiy diazoni guruh qaytarilgan bo'ladi:

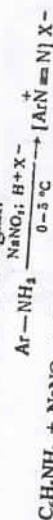
birikmalar kabi nomlanadi; agar azo guruhda turli o'rinbosarlar bo'lsa, ular ayrim nomlanadi:



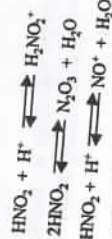
Diazobirikmalarning olinishi. Diazotirlash reaksiyasi. Reaksiya mexanizmi.

Olinish usullari. Diazobirikmalar birlamchi diazotirlovchi agent ta'sir ettirib olinadi. Birlamchi aromatik aminlarga diazobirikma hosil qilish reaksiyasiga diazotirlash reaksiyasi deyiladi. Diazotirlashda birlamchi aromatik aminga nitrat va birotta boshqa mineral kislotalar aralashmasi bilan ta'sir ettiriladi. Nitrit kislotaga beqaror kislotaga bo'lganligi sababli uning o'rniga nitrit kislotasi tuzi bilan ta'sir ettiriladi. Reaksiya past haroratlarda (0-5°C) da olib boriladi.

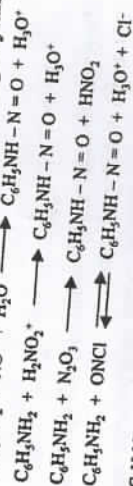
Reaksiyani 1858 yilda P. Gris ochgan:



Reaksiya mexanizmi. Diazotirlash reaksiyasi mexanizmi juda murakkab bo'lib, bunda oraliq mahsulot sifatida N-nitrosoamin hosil bo'ladi deb hisoblanadi: Aromatik aminlardan diazobirikmalar hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Nitrit kislotasi muhitida bir necha diazotirlovchi agentlar (H_2NO_2^+ ; N_2O_3 ; NO^+ ; NOCl) ni hosil qilishi mumkin, ya'ni



Yuqoridagi diazotirlovchi agentlar ma'lum sharoitda aromatik aminlar bilan ta'sir etishlari natijasida dastlab nitrosoaminlarni hosil qiladilar. Nitrosoaminlar kislotali muhitda oson diazoniy tuzlariga aylanadilar, masalan:



Diazoniy tuzlari eritmalariga ishqor ta'sir ettirilganda diazogidratlar hosil bo'ladi:



Diazogidratlar erkin holda ajratib olinmagan. Ular suvli eritmalarida anifer xususiyatga egalar. Kislotaga ta'sir ettirilganda diazoniy tuzlarini, ishqorlar ta'sirida esa diazotatlarni hosil qiladilar:



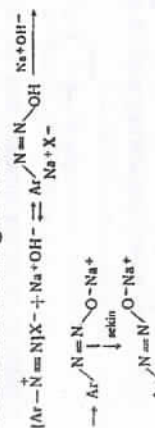
Diazoniy tuzlarining ishqorlar bilan reaksiyasini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



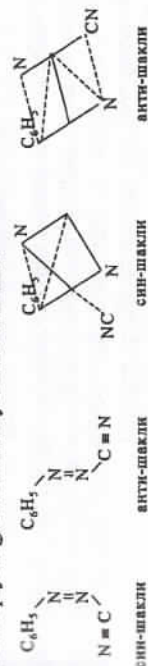
Diazotatlar nisbatan barqaror birikmalar, suvda yomon eriydilar.

Diazotatlarning sin-anti shakllari. Har bir diazoniy tuziga ikkita diazotat mos keladi. Eritmadan ajraladigan diazotat diazoniy tuzini ayrim komponentlari saqlab qoladi (massalan, suvli eritmalarida fenollar, arilaminlar bilan azobiriklash reaksiyalarini beradi). Saqlash yoki kristallizatsiyadan keyin ikkinchi diazotat (izo-diazotat) olinadi, u azobiriklash reaksiyalariga kirishmaydi. Diazotat eritmalariga kislotaga qo'shganda yana diazoniy tuzi hosil bo'ladi. A. Ganch (1894) ikkita diazotat mavjud bo'lishini sin-anti-izomeriya bilan tushuntirgan. Ishqoriy muhitda diazoniy ioni gidroksil ionini biriktirib sin-diazotatga o'tadi, u esa sekin anti-izomeriga aylanadi.

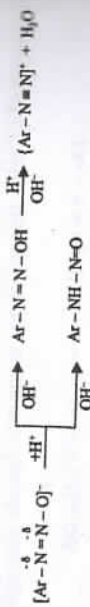
Izomerlanishni qizdirib yoki benzol xalqasiga elektrono akseptor guruhlar kiritib tezlatish mumkin. Masalan, 20°C da sin-p-nitrobenzoldiazotat bir necha sekund ichida anti-izomeriga o'tadi:



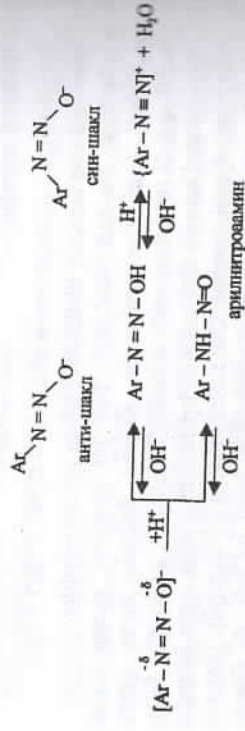
Diazotatlar, diazotsianidlar va $-\text{N}=\text{N}-$ guruh tutgan boshqa birikmalar sin va anti shakllarda mavjud bo'lishlari mumkin. Masalan, fenildiazoniy sianid uchun quyidagi shakllarni yozish mumkin:



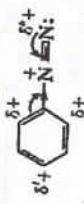
Diazotatga kislotaga bilan ta'sir etilganda ikkita shakldagi birikma - diazogidrat va nitrosoamin hosil bo'ladi:



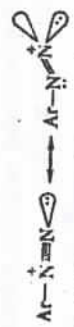
Amilnitroza suvda yomon eriganligi tufayli cho'kadi. Diazogidrat kislota muhida asta-sekinlik bilan diazoniy tuziga o'tadi. Diazobirikmalar eritmada diazokation (ArN_2^+) va diazoanion (ArN_2O^-) mavjud bo'ladi. Diazobirikmalarning bir-biriga o'tish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



Fizik xossalari: Arendiazoniy tuzlari rangsiz, suvda yaxshi eruvchan kristall moddalar. Birikmalar beqaror, ayrimlari portlovchi. Ayrimlari perloratlari va nitratlari xavfli, ular ishqalanish va qizdirishdan portlaydilar. Tetraforboratli va boshqa kompleks anionli tuzlari barqaror hisoblanadi. Arildiazoniy ioni tutash ion hisoblanadi, unda arenni π -elektronlari sistemasi va diazoniy guruhining uch bog'i orasida kuchli ta'sir mavjud:



Azotni ikkala atomi ham sp-gibridlangan xolatda bo'ladi, bunda bitta azot atomi musbat zaryadlangan. Bu esa diazoniy guruhida elektron elektron siljishiga olib keladi:



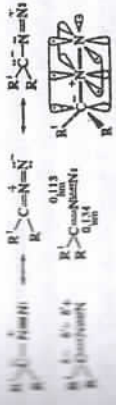
Azotni ikkinchi atomi qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Bu mezonlar chegarasiz struktur bilan ifodalinishi mumkin, bunda musbat zaryad to'liq ushbu azot atomida lokalashgan bo'ladi. Ikkinchi azot atomi diazoniy tuzlari reaksiyalarda asosiy reaktiv markaz vazifasini bajaradi. Rentgenostruktural taxtillar natijalariga ko'ra, C-N-N bog' chiziqli bo'lib, N-N bog' uzunligi uch bog' uzunligiga mos kelar ekan:



Ushbu birikmalarda diazoniy guruhi kuchli elektronakseptor bo'lganligi tufayli, u nitroguruhga nisbatan kuchli ta'sir ko'rsatadi. Arendiazoniy guruhi elektronakseptor hisoblanadi.

Diazobirikmalar - ariq rangli gaz yoki suyuq moddalar, barchasi portlovchi bo'lgan. Masalan, diazometan CH_2N_2 qaynash harorati $-23^\circ C$ bo'lgan gaz, CH_2N_2 suvda yomon portlaydi, SHuning uchun diazometanni efridagi eritmasi qaynatib olinadi.

Diazobirikmalarning asosiy guruhi C-N-N chiziqli tuzilishga ega. O'ziga xoslash sistemasi hosil bo'ladi, uni bir nechta mezomer strukturalar yoki bitta strukturalar bilan ifodalash mumkin:



Diazobirikmalarning kimyoviy xossalari.

Diazoni tuzlari reaksiyaga o'ta oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, ularning qat'iyatlar turli kimyoviy birikmalarni sintez qilishda katta ahamiyatga ega. Diazoni tuzlarining o'zgarish reaksiyalarini ikkiga bo'lish mumkin: azot ajratilish bilan boruvchi reaksiyalar va azot ajralmaydigan reaksiyalar.

Diazobirikmalarning azot ajralib chiqishi bilan boruvchi reaksiyalari. Diazoni tuzlari eritmada kislotali muhitda qizdirilganda azot ajralib chiqib, boshqa hosil bo'ladi:



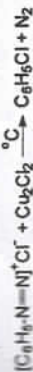
Bunda diazobirikmaning sulfat kislota bilan hosil qilgan tuzidan azot ajralib chiqib, boshqa hosil bo'ladi. Buning sababi, boshqa kislotalar bilan diazobirikmalarning reaksiyalar borishi mumkin.

Diazoni tuzlarini kaliy yodid bilan qo'shib qizdirilganda diazoguruhi hosil bo'ladi.

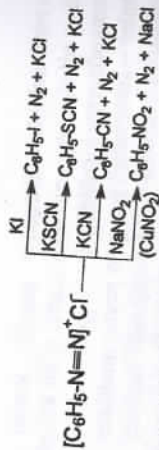


Diazoguruhi boshqa qoldiqlar bilan almashinishi katalizatorlar bo'lib, katalizator sifatida kukun holidagi mis yoki uning tuzlari ishlatiladi. Gatterman-Zandmeyer reaksiyasi deyiladi:

Diazoni tuzlari ishtirokida diazoniy tuzlari quyidagicha reaksiyalarda boshqa xlorbenzol hosil bo'ladi.



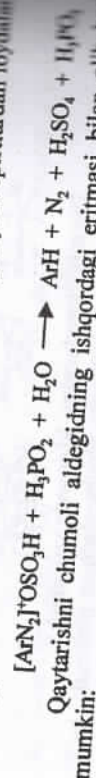
Diazoguruhi boshqa qoldiqlarga almashinishiga misollar keltiramiz: Bu reaksiyalarda benzotriol, yodbenzol, nitrobenzol va boshqalarning hosil bo'ladi.



4. Diazoniy tuzlari simob, qalay xloridlari bilan reaksiyaga kirishib metallorganik birikmalarni hosil qiladilar:

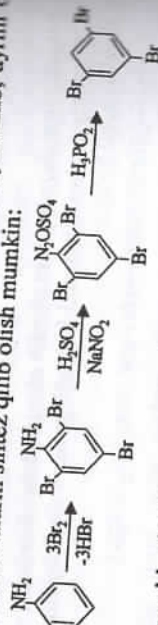


5. Diazoniy tuzlari qaytarilganda diazoguruhi vodorod bilan almashinish qaytaruvchi sifatida fosfat kislotasi, chumoli aldegid yoki spirtlardan foydalanish mumkin:

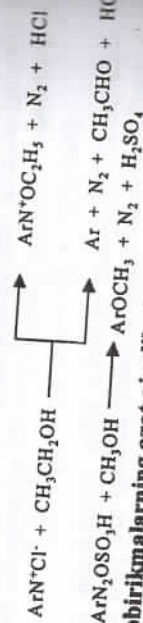


$[ArN_2]^+ OSO_3H^- + HCHO + 3NaOH \rightarrow ArH + N_2 + Na_2SO_4 + HCOONa + H_2O$

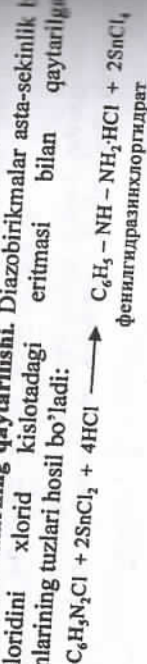
Diazoniy tuzlarining qaytarilish reaksiyasidan foydalanib, ayrim olinishi qiyin bo'lgan birikmalarni sintez qilib olish mumkin:



Qaytaruvchi sifatida ayrim hollarda alifatik spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida aromatik uglevodorod yoki oddiy efi hosil bo'lishi mumkin:

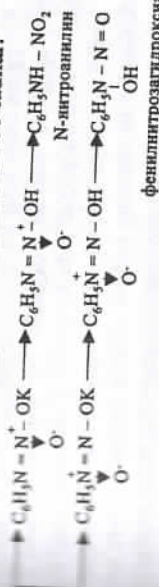


Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmasdan boradigan reaksiyalari
Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalarga ulanish 1. Diazobirikmalarning qaytarilishi. Diazobirikmalar asta-sekinlik bilan qalay xloridini kislotadagi eritmasi bilan qaytarilganda arilgidrazinlarining tuzlari hosil bo'ladi:



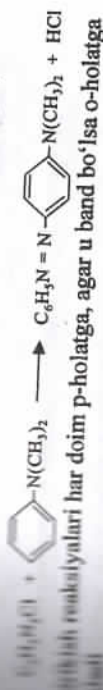
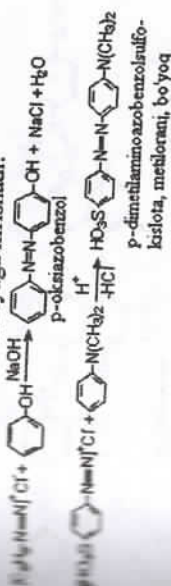
Arilgidrazinlar bo'yoqlar hamda tibbiy dori-darmonlar olishda foydalaniladi.

1. Diazobirikmalarning oksidlanishi. Diazotatlar vodorod peroksid bilan oksidlanganda nitrominlar va nitrozidoksilaminlar hosil bo'ladi:



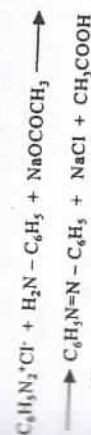
2. Azoq'ishish reaksiyalari. diazoniy tuzlari fenollar, naftollar aromatik birikmalar bilan azoq'ishish reaksiyalariga kirishadilar.

Ushbu reaksiya natijasida muhim ahamiyatga ega bo'lgan azobo'yoqlar hosil bo'ladi. Diazoniy tuzlari fenollar bilan kuchsiz ishqoriy muhitda, aromatik birikmalar bilan esa kislotali muhitda reaksiyaga kirishadi:



Azoq'ishish elektrofil almashinish reaksiyasiga mansub bo'lib, elektrofil agent sifatida diazokation ishtirok etadi.

Agar dastlabki modda sifatida birlamchi va ikkilamchi aminlar olinsa, bunda diazaminlar hosil bo'ladi. Reaksiya neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda boradi.



Hosil bo'lgan diazamin birikma kislotasi ishtirokida qizdirilganda diazobirikmaga aylanadi:



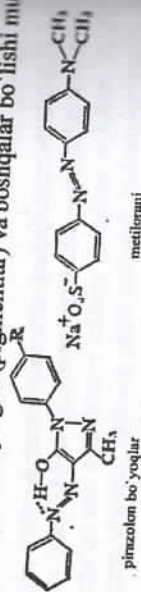
Bu reaksiya oraliq modda sifatida diazoniy tuzlari hosil bo'ladi.

Azobo'yoqlar haqida tushuncha. Xromofor va auxoxrom guruhlari. Azobirikmalarni tuzilishida xromofor guruh $-N=N-$ bo'lib, ular nurning

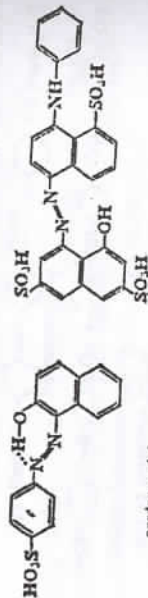
qizil rang bilan ko'rish mumkin bo'lgan spektrini yutganligi sababli rangli bo'ladi. Ikkilamchi va aminozobirikmalar bo'yoq sifatida ishlatiladi. Oksid- va

aminoguruhl(OH, NH₂, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂ va b.) rangni kuchaytiradi (auksorom) lar hisoblanadilar. Bundan tashqari, nitro, sulfoguruhl va b. bunday bo'yoqlar suvda eriydilar.

Ko'pgina azorenlar ko'zga ko'rinadigan sohada intensiv nur yutadilar va gazlama, qog'oz, polimer moddalar va boshqalarni bo'yashda ishlatiladi. Azo bo'yoqlar juda ko'p bo'lib, ularning rangi sariqdan boshlab ko'k, yashil va deyarli qora bilan tugaydi. Azo bo'yoqlar suvda eriydilar (sulfokislotalar va ularning tuzlari, aminlar tuzlari), suvda erimaydigan, suvda yog'larda eriydigan, kam eriydigan (pigmentlar) va boshqalar bo'lishi mumkin.



metiloranj

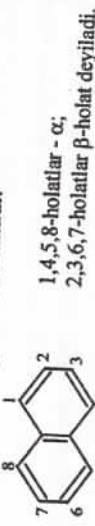


nordon ko'k 2K

36-mavzu. Ko'p xalqali aromatik uglevodorodlar.

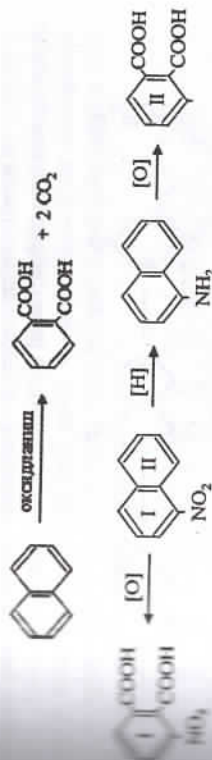
Ko'p xalqali aromatik uglevodorodlarga naftalin va antratsen misol bo'ladi. Naftalin va uning hosilalari toshko'mir smolasining 230-270°C da Vokresenskiy tomonidan, tuzilishi esa 1866 yilda Erlenmeyer tomonidan aniqlangan.

Naftalinning tuzilishi. Naftalinning ikki benzol halqasidan tashkil topgan Naftalin halqasi quyidagicha ifodalanadi:



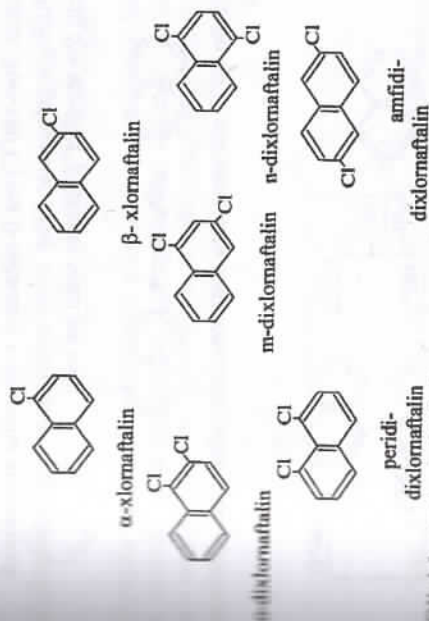
Naftalinni tuzilishi quyidagicha aniqlangan. Naftalinni oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi. Bu naftalindagi bitta halqa benzol halqasi ekanligini ko'rsatadi. Naftalinni nitrolab, so'ngra oksidlanganda esa 3-nitroftal kislota hosil bo'ladi.

Nitronaftalinni qaytarilganda naftalamin hosil bo'ladi. Naftalamin oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi. Bunda nitroguruh bo'lgan benzol halqasi oksidlanadi va nitroguruh bo'lmagan benzol halqasi oksidlanmay qoladi. Bu reaksiyalar naftalinni ikkita benzol halqasidan tashkil topganligini ko'rsatadi;



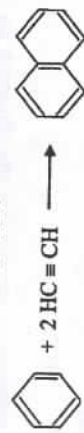
1,8- va 2,6-likki almashgan naftalinning dipol momentlarining mavjud bo'lgan naftalindagi ikkala benzol halqasini ham bir tekislikda yotishligini ko'rsatadi.

Naftalinning bir almashgan hosilasining 2 ta izomeri, 2-almashgan naftalinning esa 5 ta izomeri bor, masalan:

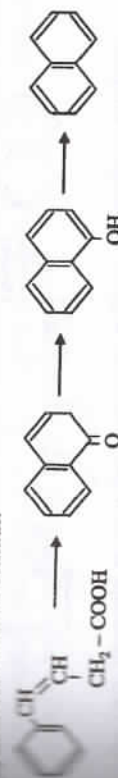


Oltin usullari. Naftalin asosan toshko'mir smolasidan ajratib olinadi. Ushbu laboratoriya sharoitida quyidagi usullar bilan olish mumkin.

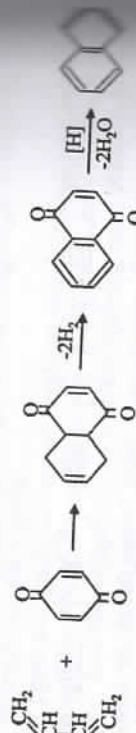
1. Benzol bilan atsetilen aralashmasini yuqori haroratda katalizator natidan o'tkazilganda naftalin hosil bo'ladi:



2. Fenilizokroton kislota qizdirilganda naftal hosil bo'ladi, Naftalinni qaytarib esa naftalin olinadi:



3. Divinil bilan ximonni biriktirib, so'ngra degidrogenlab va qaytarilganda ham naftalin hosil bo'ladi:

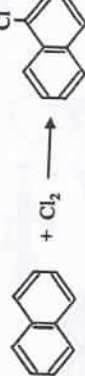


Fizik xossalari. Naftalin 80°C da suyuqlanadigan kristall modda uchuvchan.

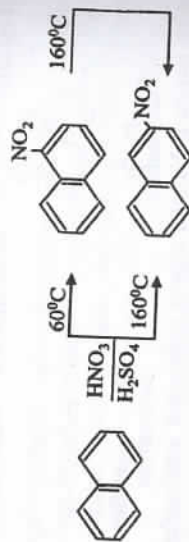
Kimyoviy xossalari. Naftalin benzol kabi almashinish va birikish reaksiyalariga kirishadi.

Almashish reaksiyalari. Naftalin almashish reaksiyalariga birikish reaksiyalariga qaraganda oson kirishadi. Past haroratda (60-80°C) α-holatdagi yuqori haroratda (160-180°C) esa β-holatdagi vodородlar almashinadi.

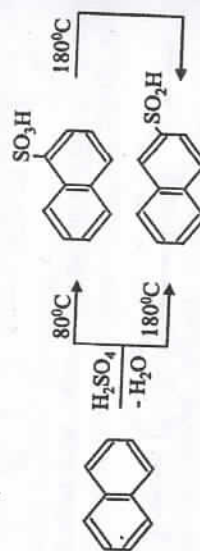
1. Naftalinga galogenlar bilan ta'sir ettirilganda α-galogen-naftalin hosil bo'ladi. Bunda 5% atrofida β-izomer hosil bo'ladi:



2. Naftalin 80°C nitrolanganda α-nitronaftalin, 160°C da β-nitronaftalin hosil bo'ladi:

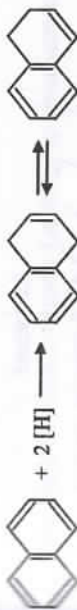


3. Naftalinga sulfat kislotasi bilan ta'sir ettirilganda 80°C da α-naftalin sulfokislota, 180°C da esa β-naftalin sulfokislota hosil bo'ladi. α-Naftalin sulfokislota 160°C da qizdirilganda sulfoguruh α-holatdan β-holatga ko'chadi (nigratsiyalanadi):



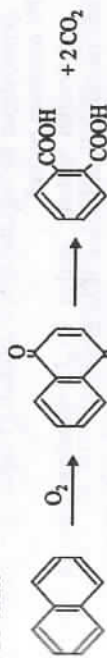
Naftalin sulfokislota muhim buyoqlar olish uchun qimmatli xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

Birikish reaksiyalari. Naftalin benzolga qaraganda kam to'yinmagan hisoblanadi. Uni benzoldan farqli vodород bilan ajralib chiqish vaqtida degidrogenlash mumkin. Naftalinga amil spirti va natriy bilan ta'sir ettirilganda, naftalin 1,4-digidron-naftalin hosil bo'ladi, hosil bo'lgan 1,4-digidron-naftalin juda kam 1,2-digidron-naftalinga izomerlanadi:

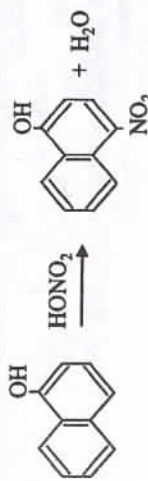


Naftalinni katalizatorlar ishtirokida bosim ostida gidrogenlanganda naftalin va dekalin hosil bo'ladi:

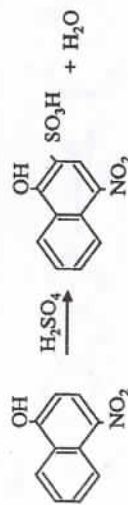
Oksidlanishi. Naftalinni sekin astalik bilan oksidlanganda 1,4-naftaxinon, katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi.



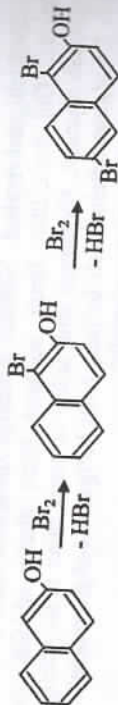
Naftalin halqasida yo'naltirish qoidasi. 1. Agar naftalin halqasida α-holatda birinchi tur o'rnbosarlari (galogenlardan tashkari) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda yangi ta'sir etayotgan reagent 1-holatga, keyingisi esa 2-holatga yo'naltiriladi:



2. Agar β-holatda birinchi tur o'rnbosari va ta'sir etayotgan reagent galogen bo'lsa, almashinish dastlab birinchi, so'ngra 6-holatdagi vodородlar halqasiga boradi:



3. Agar naftalindagi bitta benzol halqasidagi α- va β-holatlarda ikkinchi tur o'rnbosarlari yoki galogen bo'lsa, yangi ta'sir etayotgan o'rnbosar ikkinchi halqadagi α-holatdagi vodород bilan almashinadi:



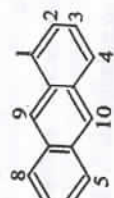
Antratsen

Antratsenning tuzilishida 3 ta benzol halqasi ishtirok etadi.

1,4,5,8-holatlar α -holat

2,3,6,7-holatlar β -holat

va 9,10-holatlar γ -(mezo)-holat deb ataladi.

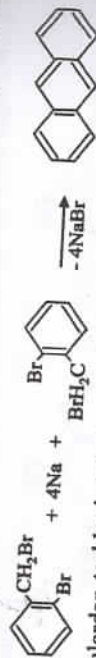


Olinish usullari. Antratsen texnikada toshkumir smolasining 300-350°C da qaynaydigan bo'lgidan ajratib olinadi. Toshko'mir smolasi tarkibida 0,2% Antratsen bo'ladi.

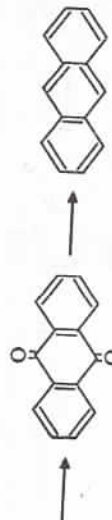
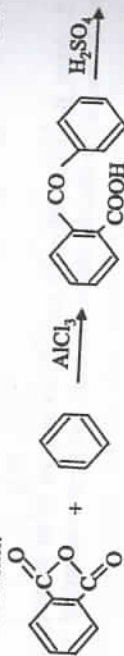
Antratsen sintetik usulda 1,1,2,2-tetrabrometan va benzoldan Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida olish mumkin:



Ikki molekula o-brombenzilbromiddan Fitig reaksiyasi yordamida hosil qilish mumkin:



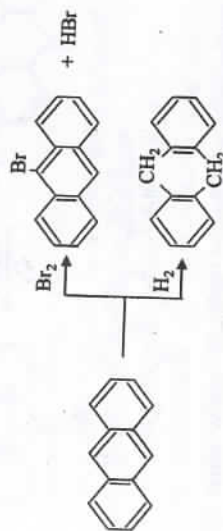
Bulardan tashkari, antratseniye flal angidridiga benzol ta'sir ettirib ham hosil qilish mumkin:



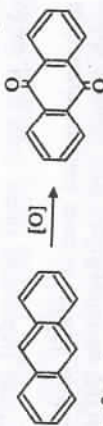
Fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari. Antratsen 213°C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning molekulasidagi 3 ta benzol halqasi bir tekislikda yotadi.

Antratsen naftalanga nisbatan ham to'yinmagan, kimyoviy jarayonlarga osongina kirisha oladi. γ -Holatdagi vodorodlar brom, nitro-, sulfoguruhlar bilan osongina almashina oladi. Unga vodorod bilan ta'sir etilganda 9,10-

digidrouantratsenni hosil qiladi. Malein angidridi bilan diyen sintezi reaksiyasiga kirishadi:

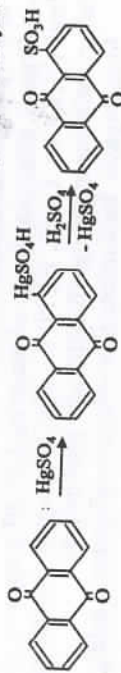


Antratsen oksidlovchilar ta'sirida antraxininomi hosil qiladi:



Antraxinon 285°C da suyuqlanadigan sariq kristall modda. Elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinlik bilan kirishadi. Unga sulfat kislotasi xatto 259°C da ham qiyin ta'sir etadi. 25-40% li oleum bilan 140°C da ta'sir etilganda β -antraxinon sulfokislotani hosil qiladi.

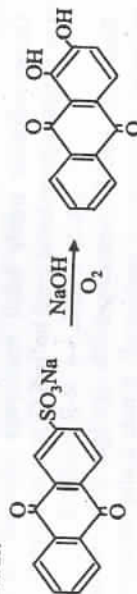
Antraxinonga simob ishtirokida sulfat kislotasi bilan ta'sir etilganda antraxinon 1-sulfokislotasi va 1,5-1,8-disulfokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Antraxinon ishqorlar ishtirokida benzoy kislotasi hosil qilib parchalaydi:



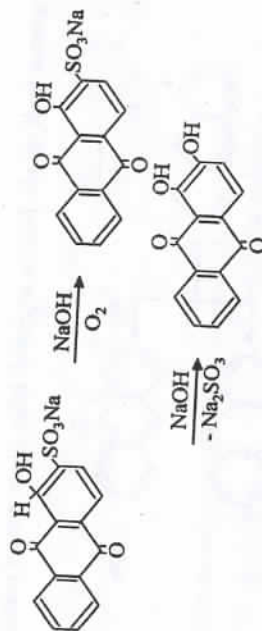
O'simliklar, zambur'lar xashoratlarda antraxininonning ellikdan ortiq hosilalari borligi aniqlangan. Ularning barchasi ranglidir.

Antraxinon hosilalari orasida alizarin katta ahamiyatga ega.

Alizarin 1,2-diksiantraxinon antraxinon 2-sulfokislotani ishqor bilan suyuqlantirib olinadi:



Bu reaksiyada atroxinon sulfonatni ishqor bilan suyuqlantirishi bilan birga vodorodning gidroksil guruhi bilan almashinishi ham sodir bo'ladi.



Bu reaksiyada oksidlovchi sifatida natriy nitrat yoki natriy xlorat ishlatiladi.

Alizarin qovoq sariq tusli kristall modda. U gazmollarni alyuminiy birikmalari ishtirokida to'q qizil, temir birikmalari ishtirokida esa qizil ranga buyaydi.

Alizarinni toshkumir smolasi asosida sintetik usulda olishning yaratilishi kimyo texnologiyasida qilingan yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi.

37-mavzu. Metallorganik birikmalar

Metallorganik birikmalar organik birikmalar sinfining katta qismini tashkil qiladi. Metallorganik birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan organik birikmalardir.

Organik birikmalar davriy sistemaning I, II, III gruppasi va o'zgaruvchan valentli (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt) metallari bilan uglerod-metall bog'larini hosil qilishlari natijasida metallorganik birikmalar hosil bo'ladi.

Metallorganik birikmalarning nomlanishi uglevodorod qoldig'i va metall nomlaridan hosil bo'ladi:

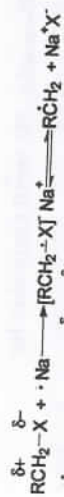
CH_3Na -metilnatriy, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ -fenilnatriy, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ -di-etilsimob va h-zo.

Galogenalkanlar metallar bilan o'zaro ta'sirlashib metallorganik birikmalar hosil qiladi va ulardan foydalanib turli xil organik birikmalar sintez qilinadi.

Galogenalkanlar natriy bilan reaksiyaga kirishadi va oxirgi mahsulot sifatida to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi (Vyurs reaksiyasi):

$2\text{R-X} + 2\text{Na} \rightarrow \text{R-R} + 2\text{NaX}$

Reaksiya kuchli elektronodonor bo'lgan Na atomidan galogenga elektronlarning siljishi orqali boshlanadi. Bunda oraliq mahsulotlar sifatida ozod radikallar va natriyorganik birikmalar hosil bo'ladi:



Litiyorganik birikmalar N_2 yoki Ar atmosferasida erituvchi ishtirokida galogenuglevodorodlarga litiy metalli ta'sir ettirib olinadi:



Magniyorganik birikmalarni esa tetragidrofuran yoki quruq dietil efiri eritmasida galogenuglevodorodlar bilan magniy metalli ta'sirida olish mumkin: Grinyar reaktiv.



Ruxorganik birikmalar birinchi marta E. Frankland tomonidan 1849 yili ruxga etil yodid ta'sir ettirib olingan:



Ruxorganik birikmalar asosan litiyorganik birikmalarga suvsiz ZnCl_2 ta'sir ettirish bilan olinadi:



Alyuminiyorganik birikmalar odatda alkilyodidlarga alyuminiy ta'sir ettirib sintez qilinadi:

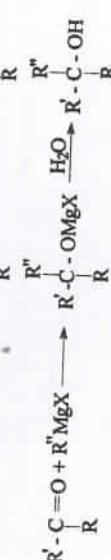
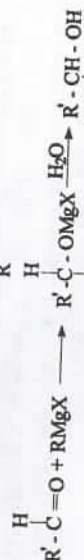
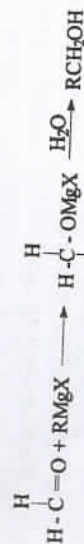


Trialkilalyuminiy texnikada 100-120° C da bosim ostida alken, vodorod va maydalangan alyuminiydan olinadi:



Bu birikma havoda yonib ketadi.

Grinyar reaktivining formaldegidga birikishi natijasida birlamchi spirtlar, boshqa aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan esa uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

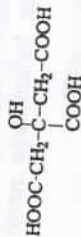


Oksikislotalarning klassifikatsiyasi:

Tarkibida ham gidroksil guruh, ham karboksil guruh tugan birkamalar oksikislotalar (gidroksikislotalar) deb ataladi. Boshqacha aytganda yulox kislotalardir.

Karboksil guruhi oksislotaning asosligi (negizligi) ni, gidroksil va oksisilotalar quyidagicha sinflanadi.

1. Bir asosli 2 atomli oksikislotalar. Masalan: sut kislota
 CHOH-COOH
2. Ikki asosli uch atomli oksikislotalar. Masalan: olma kislota
 $\text{CHOH-CH}_2\text{-COOH}$
3. Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar. Masalan: vino kislota
 CHOH-CHOH-COOH
4. Uch asosli to'rt atomli oksikislotalar. Masalan: limon kislota
 $\text{CHOH-CHOH-CHOH-COOH}$



Oksikislotlarning ko'pchiligi travial nom bilan ataladi.
Masalan, CH_3COOH COOH.

Masalan, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ birinchi marta sutda topilganligi uchun sut kislotasi deyilgan, $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ olmada topilganligi uchun olma kislotasi, $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$ limonda topilganligi uchun limon kislotasi deb ataladi.

Bir asosli ikki atomli oksikislotalar.

Oksikislotalarning dastlabki vakillari tarixiy nomenklatura bo'yicha nomlanishi. Oksikislotalar (masalan, sut kislotasi). Qolganlarining nomi tegishli kislotalar nomiga gidrokisl. Gidrokisl va karboksil guruhlarining o'zaro joylashuviga qarab ular α -, β -, γ - va boshqa oksikislotalarga bo'linadilar.

Oksikislotalar rasional nomenklatura bo'yicha ham nomlanadi. Bunda bir asosli karbon kislotada radikalidagi bitta vodorod atomi gidroksil bilan o'rin almashgan deb qaraladi va kislotada nomiga oksii- so'zi qo'shiladi, gidroksil guruh o'rni esa yunon harfi bilan belgilanadi. Sistematik nomenklaturada gidroksil guruhining holati raqam bilan ko'rsatiladi. Oksikislotalarni ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlashga misollar keltiramiz.

2-gidroksibutan kislota

β-оксидный кетон, 3-гидроксипропан-2-он

4-gidroksibutan kislotasi

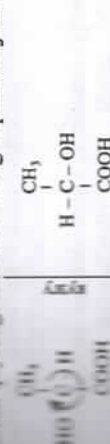
Ushu kislotalar asosida boshlanadi. Bu kislota oksipropion kislota (sut kislota), α -oksiopropion kislota (sut kislota), β -oksiopropion kislota.

$$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

(f) = okalpropion kislota

statuda optik izomeriya ham mavjud.

Ammeriya haqida tushuncha

[illegible]

H^{+} = aut kislota

L(-) – sut kislota

Ushbu maqolada optik izomerlarning ifodalanishini ko'rib chiqamiz.



L-glutserin aldehyd

buruvchi sut kislotaning ko'zgudagi

har bir shaxsning har bir xarakteristikasi bilan bog'liq.

1966 yilda Z. Fisher, 1916 yilda Rozanov nisbiy standart sifatida o'ngga qarab qurilgan bo'lganidan foydalanishni taklif qilgan edilar va uni D harfi bilan belgiladilar.

es L harfi bilan ixtiyoriy ifodalangan

1951 yilda rentgenografik tadqiqotlar asosida nisbiy standart sifatida glitserin aldegidi to'g'ri tanlanganligi isbotlandi.

Optik aktiv moddalar konfiguratsiyasini D va L harflari bilan o'ngga yoki chapga burishni esa d va l harflari yoki (+) va (-) ishoralari bilan ifodalash qabul qilingan.

Olinish usullari. 1. Oksikislotalarni galogen almashgan kislotalarni gidroliz qilib olish mumkin. Bu usul α -oksikislotalarni olishning eng qulay usuli hisoblanadi. α -galogen almashgan kislotalar kislotalarni bevosita galogenat olingani va ulardagi galogeni gidroksil guruhiga oson almashganligi sababli bu usul muxim ahamiyatga ega:



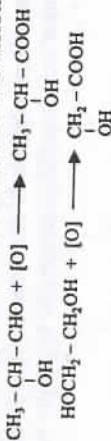
2. Oksinitrillarni gidrolizlab oksikislotalar olinadi:



3. β -oksikislotalar to'yinmagan kislotalarga suv biriktirib olinadi:



4. Oksialdegidlar va glikollarni oksidlab ham oksikislotalar olinadi:

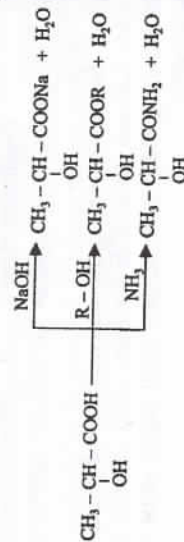


Fizikaviy xossalari. Oksikislotalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydi. Oksikislotalarning kislotalik xususiyatlari tegishli kislotalarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Masalan, glikol kislotalning kislotalik konstantasi sirka kislotalanikiga qaraganda 6,5 marta katta.

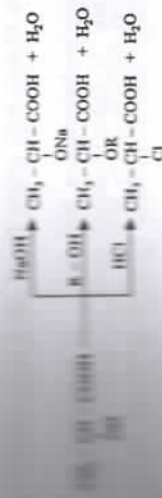
Kimyoviy xossalari.

1. Kislota hamda spirt sifatidagi xossalari. Oksikislotalar kimyoviy xossalari jixatidan kislotalar va spirtlarning xossalarni takrorlaydilar.

1. Kislota sifatida ular, tuz murakkab efir, amidlarni hosil qiladilar. Masalan:



2. Spirtlarga o'xshab alkogolyatlarni, oddiy efirlarni hosil qiladilar, gidroksil guruhi galogen bilan almashina oladi:



3. α -oksikislotalar yoki gidroksil guruhi hisobiga olib borish uchun ularning asosiy xususiyatlarini ta'riflab olish boriladi.

1. α -oksikislotalarning o'ziga xos reaksiyalari.

1. α -oksikislotalar uchun yuqorida ko'rsatilgan reaksiyalardan tashqari yana bir xos reaksiya mavjud. Bular

1. α -oksikislotalar oson qaytarilib to'yinmagan bir asosli kislotalarni hosil



2. α -oksikislotalar suyuqlanish kislotalar bilan qo'shib qizdirilganda ularning asosiy xususiyatlarini ta'riflab olish boriladi:



3. α -oksikislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydilar. 1. α -oksikislotalardan laktonlar hosil bo'ladi:



2. α -oksikislotalar qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib to'yinmagan



3. α -oksikislotalar qizdirilganda laktonlarni hosil qiladilar.



γ -butirolakton

4. α -oksikislotalar qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib to'yinmagan

5. α -oksikislotalar qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib to'yinmagan

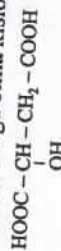
asosan xlorisirka kislota yoki uning tuzini katalizator ishtirokida gidroliz qilish olinadi:

Sut kislota (α -oksiipropion kislota). U achigan karamda, tuzlangan bodringda bo'ladi. U sintetik usulda sirka aldegididan olinadi va texnikada ko'pchilikda, gazmollarni bo'yashda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

39-mavzu. Ikki va uch asosli oksikislotalar

Ikki asosli uch atomli oksikislotalar

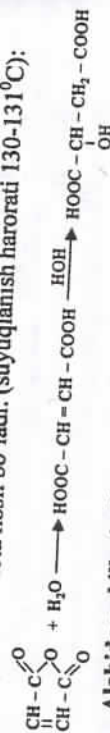
Ikki asosli uch atomli oksikislotalarga olma kislota misol bo'la oladi.



Olma kislota brom qahrabo kislota gidrolizlab, yoki malein va fumar kislotalariga suv biriktirib hosil qilish mumkin.



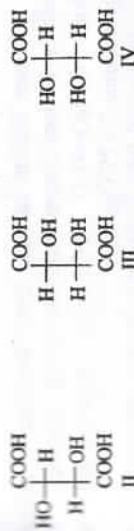
Kimyoviy xossalari bo'yicha olma kislota α - va β -oksikislotalarning xossalari takrorlaydi. Qaytarilganda qahrabo kislota, suvni tortib olinganda esa malein yoki fumar kislota hosil qiladi. Sanoatda olma kislota malein angidridiga suv biriktirib olinadi. Bunda optik jihatdan faol bo'lmagan (raseimat) olma kislota hosil bo'ladi. (suyuqlanish harorati $130-131^\circ\text{C}$):



Alohida vakillari. Olma kislota olmada, ryabinada, maxorkada bo'ladi. Olma kislota oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi.

Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar.

Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalarga vino kislotalar $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ misol bo'ladi. Vino kislota tuzilishida ikkita asosiy optik markaz bor. Ushbu kislota tuzilishida ikkita optik markaz bor. Ushbu kislota tuzilishida ikkita optik markaz bor.

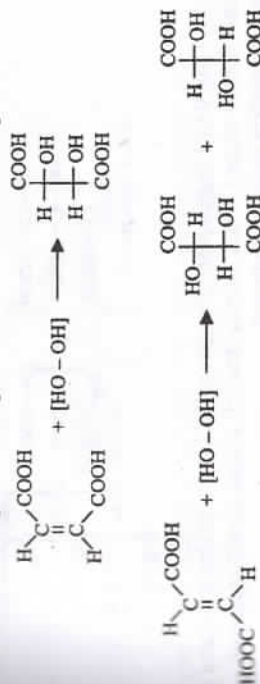


(-)-vino kislota

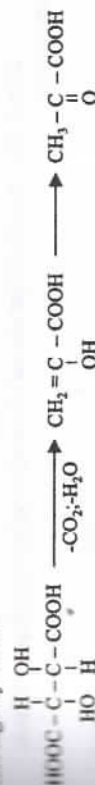
MEZO-VINO KISLOTA

Fekalritishlar natijasida shu narsa aniqlangan, vino kislotalar 4 ta emas, 3 ta izomer hosil qilish ekan. Yuqorida keltirilgan 3 va 4 formulalar bitta asosiy optik markaz bo'lmagan vino kislota tuzilishini ifodalay ekan. D va L vino kislotalardan hosil bo'lgan ratsemat - uzum kislota deb ataladi.

Vino kislotalar sintetik usulda dibrom qahrabo kislota gidrolizlab yoki malein va fumar kislotalarga vodorod peroksid ta'sir ettirib hosil qilinadi:



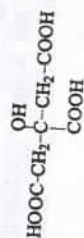
D-vino kislota o'simlik dunyosida keng tarqalgan (uzumda, ryabinada va b.k.) uning kaliyli nordon tuzi uzumni biyog'ishi vaqtida changlarning tagida vino tushi ko'rinishida cho'kadi. d = vino kislota qizdirilganda pirouzum kislota aylanadi:



Alohida vakillari. Vino kislota vinolarning achishi natijasida hosil bo'ladi. Vino kislota bo'yochilikda oziq-ovqat sanoatida, uning kaliyli-natriyli tuzi $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ segnet tuzi nomi bilan kimyoviy analizda va radiotexnikada ishlatiladi.

Uch asosli to'rt atomli oksikislotalar.

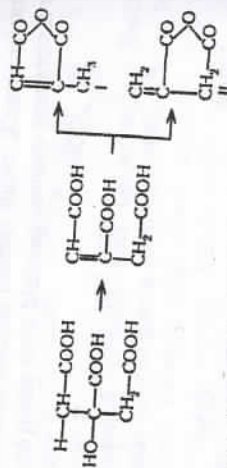
sistematik nomenklaturada 2-gidroksi-1,2,3-propantrikarbon kislota nomlanadi.



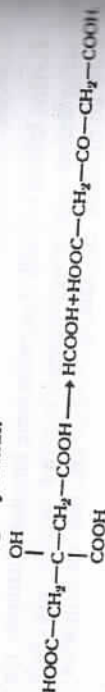
Limon kislota tabiatda keng tarqalgan. U lavlagi, malina, uzum va limon kislota $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ko'rinishida kristallanadi va uning suyuqlanish temperaturasi $70-75^\circ\text{C}$ ga teng.

Limon kislota texnikada glyukozani maxsus sharoitda biyog'itish uchun bilan olinadi.

Limon kislota qizdirilganda o'zini β -oksikislotalar singari tutadi va akonit(1,2,3-propentrikarbon)kislota aylanadi. U haydalganda H_2O va CO_2 ajratadi. Bunda sharoitga qarab sitrakon(I) yoki itakon(II) angidridli moddalar bo'ladi.



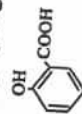
Limon kislota konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida u o'zini α -oksikislotalar singari tutadi. Bunda chumoli kislota ajratib chiqaradi va atsetondikarbon kislota aylanadi.



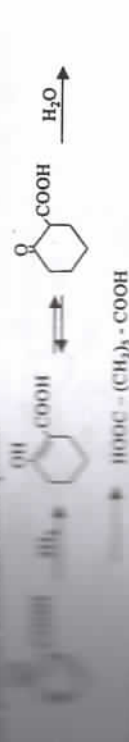
Limon kislota oziq ovqat sanoatida, meditsinada va boshqa sohalarda ishlatiladi.

40-mavzu. Aromatik oksikislotalar

Aromatik oksikislotalar orasida ko'p atomli, bir asosli kislotalar katta ahamiyatga ega.



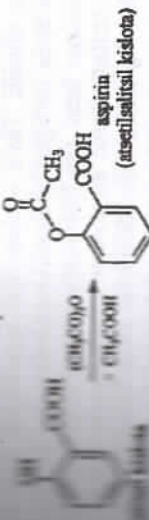
Salitsil kislota 197°C da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi. Sanoatda natriy fenolyatga bosim ostida uglerod IV oksidi ta'sir ettirib olinadi (Kolbe-Shmidt usuli).



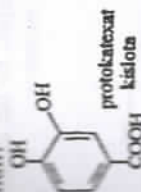
Ushbu reaksiya va uning efitrari tabiatda keng tarqalgan. Ular tibbiyotda va sanoatda ishlatiladi. Tibbiyotda salitsil kislota natriyli tuzi, 1,3-gidrokso-2-natry salitsil kislota natriyli tuzi, 2,4,6-trigidroksi-3-natry salitsil kislota natriyli tuzi va boshqalar sifatida ishlatiladi.



aspirin

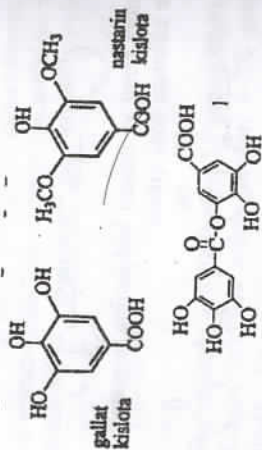


Aspirin kislota ko'pchilik o'simliklar tarkibida uchraydi. U salitsil kislota natriyli tuzi bilan suyuqlantirilganda hosil bo'ladi. Uning gidrati kristallidir.



protokatexat kislota

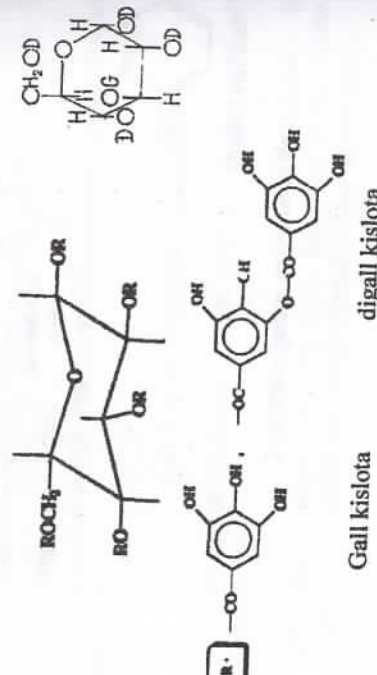
Ushbu kislotalar va uning hosilalari.



1. A-2-DEKATILLOVA KISLOTA

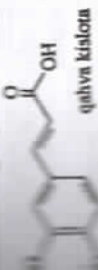
Gall kislota va uning hosilalari tabiatda keng tarqalgan bo'lib, yong'ir dub (eman) daraxti po'stlog'i, anor posti, choy bargida bo'ladi. Gall kislota kristall modda, qaynoq suvda, spirt va efrida oson eriydi. Gall kislota yirik erimaydi. Gall kislota sanoatda katta ahamiyatga ega. Gall kislota dimetilefiri bo'lgan nastarin (siren) kislota ham o'simlik dunyosida keng tarqalgan.

Gall kislota oshlovchi moddalarning asosiy namoyondalaridan hisoblangan - taninning asosiy komponenti hisoblanadi. Tanin eman hay g'uddalaridan olinadi. Tanin - choy, qahva tarkibida ko'p bo'ladi. Ular achchiq ta'm tanin borligini bildiradi. U oq kukun suvda yaxshi eriydi. Tanin antiseptik xossaga ham ega. Tibbiyotda qon to'xtatuvchi vosita sifatida qo'llaniladi. Tanin alkaloidlar uchun reaktiv hamdir, u alkaloidlar choktiradi, shuning uchun ham alkaloidlar bilan zaharlanganda tanin ertirib ichiriladi. Taninning tuzilishini o'rganishda nemis kimyogari Fisherning xizmati katta bo'ldi. U taninning to'liq gidrolizi natijasida glukoza va gall kislota hosil bo'lishini aniqladi. Shu narsa ham aniqlandiki, gall kislota tanin molekulasida asosan meta-digall kislota holida bo'lar ekan. Shunga ko'ra xitoy taniining tuzilishini quyidagicha yozish mumkin.

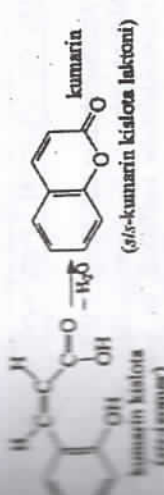


41-mavzu. Aminokislotalar

41-mavzu. Aminokislotalar



41-mavzu. Aminokislotalar



41-mavzu. Aminokislotalar



41-mavzu. Aminokislotalar

41-mavzu. Aminokislotalar

41-mavzu. Aminokislotalar

aminoguruhlarning holati α -, β -, γ - kabi harflar bilan ifodalaniлади, States nomenklaturada esa aminoguruhnig holati raqamlar bilan ko'rsatiladi. Aminokislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomidan hosil qilinadi. Oqsil tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar o'ziga xos nomlarga ega. Aminokislotalarning nomlanishiga doir misollarni keltirib o'tamiz.

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Aminosirkka kislota, 2-aminoetan kislota, glitsin
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	α -aminopropion kislota, 2-aminopropan kislota, alanin
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	β -aminopropion kislota, 3-aminopropan kislota, alanin
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	α -aminoizokapron kislota, 2-amino-3-metillapion kislota, izoleytsin
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	γ -aminomoy kislota, 4-aminbutan kislota

Aminokislotalar tarkibidagi 2 ta funksional guruhning bir-biriga joylashishiga qarab α -, β - va γ -aminokislotalar bo'ladi. M-n:

Aminokislotalar tuzilishida bir yoki bir necha karboksil guruhi bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi soni, uning asosligini belgilaydi. Aminokislotalarning tarkibida bir yoki bir necha aminogruhi bo'lishi mumkin. Ular ichida **bir asosli monoaminokislotalar** muhim ahamiyatga ega. Aminokislotalar izomertiyasi oksikislotalarnikiga o'xshash bo'ladir.

Aminokislotalar tarkibida asimetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun ular ham optik izomeriya xosdir. Ular ham qutblangan nurni o'ngga (+) yoki chapga (-) buradi. D va L qatorlarga bo'linadi.

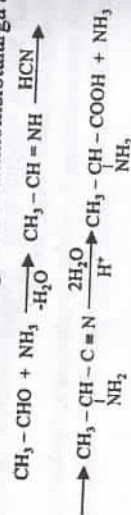
α -, β -, γ -aminokislotalarning olinish usullari.

α-aminokislotalarning olinish usullari. α-aminokislotalar ahamiyatga ega. Shuning uchun ularni olifshning bir necha usullar chiqilgan.

1. Xlor almashtiruvchi kislotalar ammiak ta'sir etirib, α aminokislotalar hosil qilish mumkin:



2. Aldegidlarga ammiak va sianid kislotaga ta'sir ettirib, α -aminokislotalar olinadi. Bunda dastlab aldemini, so'ngira α -aminokislotalarning nitrillari hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitril gidrolizlanganda α -aminokislotalarga aylanadi.



U karbonil birikmaga o'ziga birinchi ancha soddalashtirdi. U karbonil birikmaga o'ziga birinchi ancha soddalashtirdi. U karbonil birikmaga o'ziga birinchi ancha soddalashtirdi.



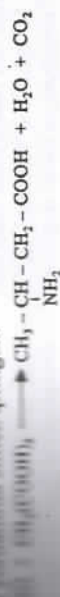
qismini aralashmasi oqsilni gidrolizlab olinadi. Bunda 25 ga teng bo'lgan miqdordagi qisimlar aralashmada hosil bo'ladi. Bu aralashmadan alohida qismlar olib tashlanib, bitta yoki ikkita qismdan iborat bo'ladi. Miqdori ko'p bo'lgan qismlar aralashmada katta bo'ladi.

	β-aminokislotalar
usullari.	otlash
yoki maʼon kislota yordamida	biriktirib

ammiak Markovnikov qoidasiga testkari



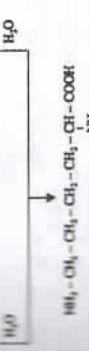
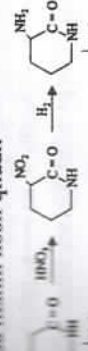
Ushu ishlatilgan juda ko'pchiligi V.M. Radionov tomonidan
o'zlarida sintez qilingan:



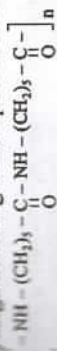
o'zining masalini aniqlanmagan.
o'zining masalini aniqlanmagan.
o'zining masalini aniqlanmagan.



Ushu erituvchi qat'iyatda ω -aminokapron kislotasi, nitrolab, so'ng



polimerlanganda yoki aminokapron kisfota



Aminokislotalarning fizik va kimyoviy xossalari.

Fizikaviy xossalari. Aminokislotalar yuqori haroratda suyuqlanish haroratlari bir-biridan kam farq qiladi.

Bir asosli aminokislotalarning suvdagi eritmaları neytral xarakterga ega bo'ladilar. Ularning bunday tuzilishiga ega bo'lishi fizikaviy tekislik usullari yordamida aniqlanilgan.

Bipolyar ion kislotali muhitda kation, ishqoriy muhitda esa anion sifatida mavjud bo'ladi. Aminokislotalar eritmaları izoelektrik nuqtada elektr toki o'tazmaydi.

Tabiiy aminokislotalar ikkiga: almashtirib bo'lmaydigan (lizin, metionin, izoleysin, triptonin, tiptofan, valin va boshqalar) va almashtirsa bo'ladigan aminokislotalarga bo'linadilar. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faolligi mansublari esa shirin mazaga egadirlar.

Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar kislotalar va aminlar uchun o'zlariga xos reaksiyalarga kirisha oladilar. Bundan tashqari, aminokislotalarning I. Aminokislotalarning kislota-asoslik xossalari. Karboksil va aminogruppa uchun reaksiyalar.

1. Aminokislotalar asoslar bilan tuz hosil qiladilar: aminokislotalarning uglerod metallar bilan hosil qilgan tuzlari kompleks xususiyatga ega bo'lib, rang bo'ladi. Masalan, aminosirka kislotaning mis bilan hosil qilgan tuzi ko'k rangga ega.

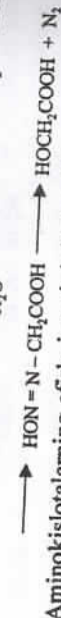
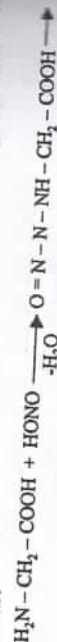


2. Kislotalar kabi aminokislotalar ham murakkab efirlar, galogen angidridlar, amidlar va boshqalarni hosil qiladilar.

3. Aminokislotalar aminoguruh hisobiga anorganik kislotalar, kislota xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan tuz hosil qiladilar:



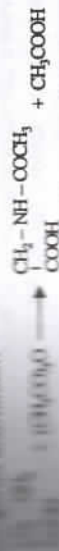
4. Aminokislotalarga nitrit kislotasi bilan ta'sir etilganda oksikislotalar hosil qiladilar:



Aminokislotalarning efirlariga nitrit kislotasi bilan ta'sir etilganda barijlar diazobirikmalar hosil bo'ladi:



Ushbu kislota angidridlari va galoid angidridlari bilan ta'sir qilinib, asoslangan:



Ushbu kislota angidridlari bilan ta'sir qilinib, asoslangan:



Ushbu kislota angidridlari bilan ta'sir qilinib, asoslangan:

Ushbu kislota angidridlari bilan ta'sir qilinib, asoslangan:

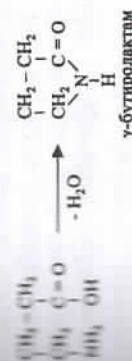


2,5-diketo-1,4-piperazinni

Ushbu kislotalar qizdirilganda to'yinmagan kislotalar hosil bo'ladi:



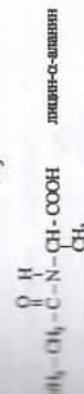
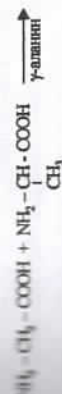
Ushbu kislotalar qizdirilganda esa laktamlarni hosil



γ-butyrolaktam

Ushbu kislotalar yordamida α-, β- va γ-aminokislotalarni bir

Ushbu kislotalar yordamida α-, β- va γ-aminokislotalarni bir



peptidlar

Ushbu kislotalar sintez qilishda ishlatilganligi tufayli katta ahamiyatga ega bo'lganligi ma'lum tartibda biriktirib, polipeptidlar hosil qilish

Alohida vakillari.

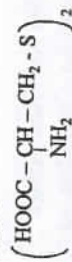
Aminosirka kislota (glikokol, glitsin) jelatinani, fibroinni glitserin olinadi. Xlorsirka kislota ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin.

α -aminopropion kislota (α -alanin). (+)-alanin hamma oqsillar tarkibiga kiradi. siangidrin usuli bilan olinadi.

α -aminoizokapron kislota (leytsin). (+)-leytsin ko'pchilik oqsil ayniqsa gemogloblin tarkibiga kiradi.

Diaminokapron kislota (lizin), (+)-lizin ayrim baliqlarning boshqarilgan oqsil tarkibiga kiradi. Almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar qisqartirib mansub.

Sistin



Sistin qoldig'i soch, jun, tirnoq, oqsil tarkibiga kiradi.

42-mavzu. Peptidlar va oqsillar

Oqsillar to'grisida qisqacha ma'lumot. Oqsillarning xossalari.

Oqsillar yoki proteinlar – murakkab, yuqori molekulyar organik birikmalar bo'lib, o'zaro amid bog' bilan bog'langan aminokislotalar qoldiqlaridan tuzilgan. Bir xil oqsil tarkibiga turli xil aminokislotalar kirishi mumkin. Oqsil to'liq gidrolizga uchraganda aminokislotalar hosil bo'ladi.

Inson, hayvon va o'simliklar tanasida oqsillar turli xil vazifalarni bajaradi. Ular tomir, pay, teri, suyak va boshqalar asosini tashkil qiladi, moddalarni almashinish va to'qimalar ko'payishida muhim vazifani bajaradi. Qarindoshlik, pigmentlar, antibiotiklar, toksinlar oqsil birikmalari hisoblanadilar.

Oqsillar katta molekulyar massaga ega. Masalan, inson qoni zarfida albuminining molekulyar massasi 61500, qon zardobidagi γ -globulinning molekulyar massasi 153000, gemotsianiniki esa 6600000 ga teng.

Ko'pchilik oqsillar qattiq holda batiiy vaklini (jun, ipak) saqlaydilar yoki kundan shaklida mavjud bo'ladi.

Ayrim oqsillarni kristall shaklda olish mumkin.

Ko'pchilik oqsillar suvda, suyultirilgan kislota eritmalarida eriydilar. Deyarli barcha oqsillar ishqorlarda eriydilar. Hamma oqsillar organik erituvchilarda erimaydilar. Oqsil eritmalarida kolloid xususiyatiga ega bo'lib, dializ usulida tozalanadi. Oqsillar eritmalarida suvda eruvchi organik erituvchilar (spirt, atseton va boshqalar), tuz eritmalar, kislotalar yordamida cho'ktiriladi. Cho'ktrishi vaqtida ko'pchilik oqsillar zanjirining konformatsiyasi o'zgaradi va erimaydigan holatga o'tadi. Bu jarayonga oqsilning denaturatsiyalashishi deyiladi.

Oqsillar qizdirilganda ham denaturatsiyaga uchraydilar. Denaturatsiya vaqtida o'zgarib ketishlari, ularni aniq suyuqlanish nuqtasiga aniqlash mumkin bo'lmaganligi ularni ajratish va tuzilishini aniqlash qiyin.

Denaturatsiya holatida oqsillar ham amfoterlik xususiyatiga ega.

Oqsilning holati oqsilning tarkibiga kiruvchi aminokislotalar bog'liq bo'ladi. Bu qiymat jelatinada 4,2; kazeinida 4,5; gemoglobinda 6,8; bug'doy gliadinida 9,8; klupeinda 10,2 bo'ladi.

Oqsil kislota asosliklaridagi farqdan foydalanib ularni elektroforez usuli bilan ajratish mumkin.

Oqsillar optik faollikka ega. Ko'pchilik oqsillar yorug'likning ta'sirida rangsizlanadi.

Oqsil tarkibida bir qator rangli reaksiyalar mavjud. Bular

1. Biokinetika reaksiyasi. Oqsillarga azot kislotalari bilan ta'sir etilganda rang hosil bo'ladi. Bu rang ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi.

2. Biokinetika reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy sulfat ta'sirida rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi.

3. Biokinetika reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy sulfat ta'sirida rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi.

4. Biokinetika reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy sulfat ta'sirida rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi.

5. Biokinetika reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy sulfat ta'sirida rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi.



6. Biokinetika reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy sulfat ta'sirida rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya ammiak ta'sirida ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi.

5. **Milon reaksiyasi.** Oqsillarga simob nitratning nitrat kislotadagi eritmasi bilan ta'sir etilganda qizil rang hosil bo'ladi. Bu reaksiya tuzilishida fenol qoldig'i tutgan (tirozin bo'lgan) oqsillar uchun xosdir.

Oqsillarning sinflanishi.

Oqsillar ikki guruhga proteinlar (oddiy oqsillar) va proteidlar (murakkab oqsillar) ga bo'linadilar.

Oddiy oqsillar-proteinlar.

Proteinlar gidrolizlanganda faqat aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Proteidlar gidrolizlanganda esa aminokislotalar bilan birga fosfor kislotasi, glikoza, geterotsiklik birikmalar va boshqalar hosil bo'ladi.

Proteinlar eruvchanligi va izoelektrik nuqtaning holatiga qarab quyidagi guruhlarga bo'linadilar.

Albuminlar.

Suvda eriydilar, qizdirilganda iviydilar. Tuzlarning to'yingan eritmalarini ta'sirida cho'kadilar. Nisbatan katta bo'lmagan molekulyar massaga ega. Gidrolizlanganda katta miqdorda glikol hosil bo'ladi. Tuxum, kon, sut oqsillar tarkibida uchraydilar.

Globulinlar.

Suvda erimaydilar. Tuzlarning suyultirilgan eritmalarida eriydilar. To'yingan eritmalarini ta'sirida cho'kadilar. Qizdirilganda iviydi. Tuxum, sut, non, o'simlik urug'lari tarkibida uchraydilar.

Protaninlar.

Kuchli asosli xususiyatga ega bo'lib, tarkibida oltingugurt bo'lmaydi. Oddiy aminokislotalardan tarkib topgan va kichik molekulyar massaga ega. Baliq ikrasi, jinsiy garmonlar tarkibida uchraydilar.

Gistonlar.

Kuchsiz asos xossasiga ega bo'lib, ko'pchilik murakkab oqsillar tarkibiga kiradilar.

Skleroproteinlar.

Suvda, tuzlar, kislotasi va ishqorlar eritmalarida erimaydilar. Bu guruh oqsillar teri, jun, suyak, timoq, soch, ipak fibroini tarkibida uchraydilar. Ularning tarkibida ko'p miqdorda oltingugurt mavjud bo'ladi.

Murakkab oqsillar-proteidlar.

Proteidlar. Proteidlar oqsilsiz qismning tarkibiga ko'ra quyidagi guruhlarga bo'linadilar.

Nukleoproteidlar. Gidrolizlanganda oddiy oqsillar, asosan gistonlar va protaninlar bilan nuklein kislotalar hosil bo'ladi. Nuklein kislotalar o'z navbatida uglevodlar, fosfor kislotasi va geterotsiklik birikmalarga gidrolizlanadilar. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydilar, kislotalarda erimaydilar. Ular protoplazmalar, to'qimalar va viruslar tarkibiga kiradilar.

Fosfoproteidlar.

Gidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan fosfor kislotasi hosil bo'ladi, kuchli kislotalik xususiyatiga ega. Kislotalar ta'sirida iviydi. Ularga sut kazeiniga taalluqlidir.

Glyukoproteidlar.

Gidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan uglevodlar hosil bo'ladi. Suvda erimaydi. Suyultirilgan ishqor eritmalarida eriydi. Neytral xususiyatga ega. Qizdirilganda ivimaydi.

Kromoproteidlar. Gidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan rangli mahsulot hosil qilinadi. Ularga qon gemoglobini misol bo'ladi. Murakkab oqsillarning boshqa guruhlari ham ma'lum.

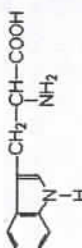
Oqsillarning tarkibi va tuzilishi.

Oqsillarning tarkibi. Oqsillar kislotasi yoki ishqorlarning suyultirilgan mahsulot bilan qizdirilganda gidrolizga uchraydilar. Buning natijasida α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Ayrim aminokislotalar bunda o'zgarib ketadilar.

Proteolitik fermentatremiri fermenti), pesin (oshqozon fermenti), tripsin (oshqozon osti temiri fermenti), peptidalar (ichak fermentlari) oqsillari uchun kuchli gidrolitik vositalar bo'lib xizmat qiladilar. Har qayal ferment alohida aminokislotalardan hosil bo'lgan peptid bog'ni parchalaydi.

Hozirgi vaqtda ko'plab murakkab bo'lmagan oqsillar aminokislotalar tarkibini aniqlaydigan usullar mavjud. Bular orasida xromatografiya alohida ahamiyat kasb etadi.

Oqsillar tarkibiga 25 ga yaqin turli aminokislotalar kiradi. Bu aminokislotalardan 8 tasi almashirib bo'lmaydigan aminokislotalar deb atalib, ularni inson tayyor holda iste'mol qiladi. Agar, shu 8 ta aminokislotalardan birortasi inson iste'mol qilayotgan ovqat tarkibida yetarli darajada bo'lmasa, bu turli kasalliklarni kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

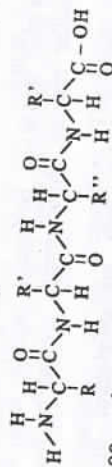
metionin	$\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-amino-4-metiliotbutan kislotasi
treonin	$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-amino-3-gidroksibutan kislotasi
valin	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-amino-3-metilbutan kislotasi
leytsin	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-amino-4-metilpentan kislotasi
izoleytsin	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-amino-3-metilpentan kislotasi
ilzin	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2,6-diaminogeksan kislotasi
fenilalanin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$	2-amino-3-fenilpropan kislotasi
triptofan		2-amino-3-(3-indolil) propan kislotasi

Qo'sillar gidrolizlanganda tabiiy aminokislotalar (ularni soni 22 ta) ning barchasi hosil bo'ladi. Turli oqsillardagi aminokislotalarni miqdori bo'ladi.

Suvda eriydigan oqsillar monodispers tuzilishga egalar. Chunki ular aminokislota tarkibiga ega va bu aminokislotalar ma'lum tartib bilan bog'lanishida hosil bo'lgandir.

Oqsillarning birlamchi tuzilishi

Oqsillarning birlamchi tuzilishi
Oqsil molekulasida aminokislota qoldiqlari chiziqli peptid bog' bilan bog'langan. Oqsillarni aminokislotalar qoldig'idan peptid bog' hosil qilish tuzilganligi haqida 1907 yilda Z. Fisher va Gofeyevstlar fikr bildirganlar. Ilyu aminokislotaldagi karbosilik guruh qo'shni aminokislotalaning aminoguruhini bilan ta'sirlanib, amid hosil qiladi. Alohida peptid qismlari bir-birlarida — NH — CO CHR — dagi yon zanjirdagi guruh (R) lar bilan farq qiladilar:



100 gacha aminokislota qoldig'i saqlagan birkimlar peptidlilar 100 tadun ortiq aminokislota qoldig'i saqlagan birkimlar oqsillilar deb ataladi.. Aminokislotalarning birkish testi.

ajratib olish bilan aniqlangan. Buning uchun aminokislotalar gidrolizga barqaror bo'lgan birliklarga aylantiriladilar. Shu usul bilan ko'pchilik oddiy oqsillar misulin, inglobin, ribonukleazalar va boshqalarning tuzilishlari aniqlangan. Juda ko'p oqsillar uchun aminokislotalarning qaytarilish tartibi aniqlangan. Murakkab oqsillar yoki polipeptidlar...

Hozirgi vaqtda oqsillarning aminokislota tarkibi maxsus xromatografilar yordamida aniqlanmoqda.

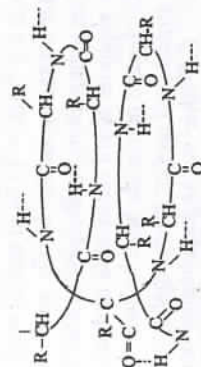
Oqsillarning aminokislota qoldiqlaridan bog'lanishiga ularning birlamchi tuzilishi deyiladi.

organizm uchun o'ziga xos tuzilishga ega bo'ladi. Masalan, insulin gormoni qilib tuzilgan bo'lib, turli jonzotlarda turlicha tarkibga ega bo'ladi.

Hozirgi vaqtda oqsil molekularining uchlarni va to'rtlamchi tuzilishi zanjirlaridan tashkil topganligi aniqlanilgan. Oqsil molekulasini peptid bog'lar orqali tuzilganligiga uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Oqsil molekularida peptid zanjirlar yoki vodorod bog'lar yoki disulfid bog'lar $-C-C-$ orqali bog'langan bo'ladi. Oqsil molekulasining polipeptid zanjirida α -aminokislota

oqsil ma'lum tartibda joylashadi. Bu oqsil moddalar molekulasining birinchi tartibi yoki oqsillarning birlamchi tuzilish deb ataladi.

Qoʻzil molekulasining birlamchi tuzilishi ularning hamma xossalariini aniqlashda bera olmaydi. Polipeptid zanjirining fazoda joylanishi alohida xarakteristik boʻladi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining oʻzaro taʼsiridagi oʻzgarishlariga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralimon buralgan boʻladi. Bu oqzil molekulasini tuzilishining ikkinchi tartibi yoki oqsilarning ikkinchi tartibi deyiladi. Spiralning mustahkamligi uning qoʻshni qismlardagi CO va NH guruhlar orasida vodород bogʻlanishning hosil boʻlishi bilan aniqlanadi.



Oqsil molekulasi ning ikkilamchi tuzilishi

Polipeptid zanjirda spiral holatda oʻralgan aminokislota radikallari spiralning tashqi tomoniga yoʻnalgan boʻladi. Bu esa uchlamchi tuzilishning asosiy boʻlihi uchun ahamiyatli. Oqsil molekulasidagi ayrim ferment (boʻlak)larning oʻzaro taʼsirlashuviga uning uchlamchi tuzilishi deyiladi. Hozirgi vaqt ham barcha polipeptid zanjirlar spiralsimonlashmagan. Turli oqsillar har xil darajada chirpallanganligi bilan ifodalanaadi. Oqsillarda spirallashtirish darajasi 11 dan 100 % gacha boʻlishi aniqlangan.

Ba'zi bir oqsillar, masalan, soch keratini cho'zilgan α -spirallar shakli ehtiyojizimon shaklga yaqinlashadi. Qo'shni molekularlar orasida molekulararo vodorod bog'lanishlar vujudga keladi. Oqsillarning bunday ikkilamchi tuzilishi tuzilish deb ataladi.

Ba'zi bir murakkab oqsillar molekulasida ularning uchlamchi va hatto to'rtlamchi tuzilishi ham mavjud bo'ladi. Uchlamchi tuzilish polipeptid zanjiriga birikkan funksional guruhalming o'zaro ta'siri natijasida saqlanib turadi. Masalan, karboksil -COOH -guruhlar bilan amino -NH_2 -guruhlar tuz ko'prigini, gollingugurt atomlari disulfid -S-S- ko'priklarni hosil qiladi. Gidrokstil -OH - va karboksil -COOH -guruhlar murakkab efir ko'priklarini hosil qiladi. Ya'ni polipeptid zanjirdagi funksional guruhlar o'zaro ta'sirlanib, fazoda ma'lum shaklni egallaydilar, oqsilni uchlamchi tuzilishini hosil qiladilar. Uchlamchi tuzilishning fazoda joylashuvi o'ziga xos biologik faollikni ifodalaydi.

Bir nechta uchlamchi tuzilishga ega bo'lgan polipeptidlardan tashkil topgan birikmalarga to'rtlamchi tuzilishli oqsillar deyiladi. Molekulasidagi

hamma uchlamchi tuzilishli polipeptid zanjirlari birgalikda yagona oqil moddaning hususiyatini aks ettiradi. To'rtlamchi tuzilish alohida-alohida polipeptid zanjirlar orasidagi vodorod bog'lanishlar va gidrofob o'zaro ta'sirlanishlar hisobiga saqlanib turadi. Oqsillar yuqori shaklda rivojlangan organik birlikmalardir.

Oqsillarni sintez qilish usullari.

Polipeptidlar va oqsillarning sintezi haqida tushuncha
Oqsillarni sintetik usulda olish muammosi juda katta nazariy, amaliy va falsafiy ahamiyatga ega.

Oqsillarni sintez qilish ularning tuzilishiga o'xshash bo'lgan polipeptidlarni sintez qilishdan boshlanadi. Oqsil molekulasini sintez qilish juda mushkul masala. Masalan, 20 ta aminokislota qoldig'idan tuzilgan polipeptidni sintez qilishda, agar har bir bosqichda peptid hosil bo'lish unumi dastlabki mahsulotga hisoblanganda $0,9^{10}$, $100 = 12\%$ ni tashkil etadi.

Oddiy polipeptidlar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, spirtida esa deyarli erimaydi. Ular uchun Bnuero reaksiyasi xosdir. Polipeptidlar oqsillar kabi inson, hayvon va o'simliklar hayot faoliyatida muhim rol o'ynaydilar. Ular oqsillarning qismi gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Polipeptidning sintezi turli usullar bilan amalga oshirilishi mumkin. Bu usullardan eng oddiyalarini E. Fisher va Abdergaldenlar asrimizning boshlarida taklif etganlar. Keyingi yillarda murakkab polipeptidlarni olishga imkon beradigan yangi usullar yaratildi.

Polipeptidlarning sintezi uch bosqida amalga oshiriladi.

1. Amin- yoki karboksil guruhi himoyalangan aminokislotalarni hosil qilish.
2. Peptid bog'lar hosil qilish.
3. Himoyalovchi guruhni ajratib olish.

Birinchii bosqich. Amino- yoki karboksil guruhini vaqtincha himoyalash

asosli aminokislotalarni kerakli tartibda ketma-ket birlitirish imkonini beradi. Ikki himoyalash, diaminokislotalar uchun esa qo'shimcha ikkinchi karboksil guruhini himoyalash va sulfidril (CH_2 -) guruhi saqlovchi aminokislotalar uchun esa bu barqaror bo'lishlari, ularni kiritilishi aminokislotalarda ratsenat hosil qilmasligi kerak. Aminoguruhlarini himoyalash uchun quyidagi guruhlardan foydalaniladi.

Karbobenzoil guruhi $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCO}-$. Bu guruhi karbobenzoil-xlorid $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCl}$ yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash yoki ammoniy bromidning suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

n-toluolsulfanil (tozil) $\text{nCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{SO}_2-$ guruhi. Bu guruhi n-toluolsulfonid $\text{nCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$ $-\text{SO}_2-\text{Cl}$ yordamida kiritiladi va vodorod yodid hamda fosfoniy yodid aralashmasi yordamida ajratiladi.

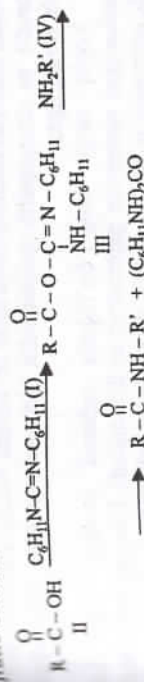
Trifenilmetil $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$ guruhi trifenilxlorometan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash orqali ajratib olinadi.

Karboksilguruhini himoyalash uchun asosan ular metil-uchlamchi butil, benzil efirlarga, amidlar, gidrazidlarga aylantiriladi.

Sulfidril guruhini himoyalashning eng qulay usuli uning vodorodini ta'sirlanishlar hisobiga saqlanib turadi. Oqsillar yuqori shaklda rivojlangan organik birlikmalardir.

Ikkinchi va uchunchii bosqichlar.

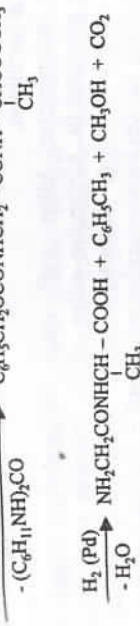
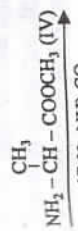
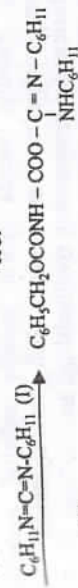
Yuqori polipeptid va oqsillar sintezida juda ko'p usullardan foydalaniladi. Bu usullar orasida karbodiimid usuli eng qulay usul hisoblanadi. Ditsiklogeksil karbodiimid (I) komponentning konsentrlangan eritmasiga qo'shiladi. Aminoguruhi himoyalangan aminokislota (II) bilan ta'sir etish natijasida o'stirlangan ditsiklogeksilmocheivna (III) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan birlikma (III) juda osonlik bilan aminokislota efiri (IV) bilan ta'sirlanadi va dipeptid (V) ni hosil qiladi. Qiyin eriydigan ditsiklogeksilmocheivna (VI) peptid tarkibidan oson ajratib olinadi:



Bu yerda R-aminokislota radikalini.

Aminoguruhi karboksilxlorid $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCl}$ yordamida himoyalaniishi mumkin. Benziloksikarbonil guruhi katalitik qaytarilish orqali oson ajratib olinadi.

Harcha o'zgarishlar ketma ketligini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



Yangi usullardan foydalanish natijasida oqsillar sintezida sezilarli muoffaqiyatlar erishildi. 1954 yildan boshlab murakkab polipeptidlarni o'zida saqlanib qator garmonlar sintez qilina boshlandi. 8ta aminokislota qoldig'idan tashkil topgan garmon oksitotsin, 30 ta aminokislota qoldig'idan tashkil topgan insulin garmoni va boshqalar sintez usulida hosil qilindi.

O'simliklar organizmida oqsillar anorganik birikmalardan enzimlar yordamida; hayvon va insonlar organizmida esa aminokislotlardan sintez qilinadilar.

Inson yoki hayvon organizmlari almashtirib bo'lmaydigan aminokislotlarni yetarli miqdorda qabul qilmasligi turli kasalliklar keltirib chiqishiga sabab bo'ladi.

43-mavzu. Besh a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Geterotsiklik birikmalarning sinflanishi.

Geterotsiklik birikmalar, yopiq zanjir hosil qilib tuzilgan bo'lib, yopiq zanjir hosil bo'lishida uglerod atomidan tashqari «bego» atomlar – kislorod, azot, oltingugurt kabi elementlarning atomlari ishtirok etadilar. Geterotsiklik birikmalar turli – tuman bo'lib, nazariy jihatdan kamida ikkita kovalent bog' hosil qila oladigan element halqa hosil bo'lishida ishtirok etishi mumkin. Azotli, kislorodli va oltingugurtli geterotsiklik birikmalar tabiatda ko'p tarqalgan va yaxshi o'rganilgan.

Yopiq zanjir hosil bo'lishida uglerod atomlari bilan birgalikda qatnashadigan elementlar geteroatomlar deb ataladi. Ularning halqadagi soniga qarab, geterotsiklik birikmalar bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli geterotsiklik birikmalarga bo'linadilar. Geterotsiklik birikmalar uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli geterotsiklik birikmalar (ular geterotsikliklar deb ham ataladi) barqaror bo'ladi. Geterotsiklik birikmalar jipslashgan tuzilishga ega bo'lishlari mumkin.

Geterotsiklik birikmalar tabiatda keng tarqalgan (darmondorlar, alkaloidlar, pigmentlar va boshqalar geterotsiklik birikmalar jumlasiga kiradi), ularning biologik jarayonlardagi, bo'yloqlar va dori-darmonlar olishdagi ahamiyatining kattaligi hamda ularni qishloq xo'jaligi mahsulotlarining chiqindilaridan, toshko'mir qatronidan olish imkoniyatining mavjudligi geterotsiklik birikmalar kimyosining rivojlanishiga asos bo'lgan. Hozirgi kunda butun dunyodagi kimyogar olimlar tomonidan olib borilayotgan tadqiqotlarning uchdan ikki qismi geterotsiklik birikmalarni sintez qilish va ularning xossalari o'rganishga qaratilgan.

O'z xususiyatlari bilan yog' qator birikmalarga yaqin turadigan ko'pchilik geterotsiklik birikmalar – etilen oksid, laktonlar, ikki asosli karbon kislotalar angidridlarining xossalari avvalgi bo'limlarda yoritilgan. Bu birikmalar ochiq zanjirli birikmalardan oson hosil bo'ladi va halqaning uzilishi natijasida yana ochiq zanjirli birikmalarga aylanadilar.

Geterotsiklik birikmalarning ayrimlari o'z xususiyatlari bilan boshqa organik birikmalardan farq qiladilar va oz yoki ko'p jihatdan aromatik birikmalarni xossalari takrorlaydilar, bular aromatik birikmalar kabi birikish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishadilar. Ular benzol uchun xos bo'lgan galogenlash, nitrolash, sulfolash, atsilash

hali reaksiyalarga oson kirishadilar. Bu xususiyatlar elektronlar sekstetining mavjudligi tufayli yuzaga keldi.

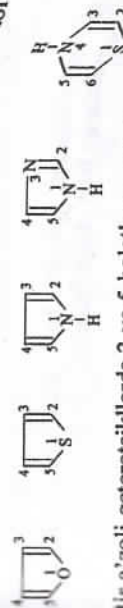
Halqadagi 2 ta π -bog' va geteroatomdagi juftlashmagan elektronlarning o'zaro ta'siri natijasida halqadagi tutash elektron buluti yuzaga keldi va halqa bir tekislikda joylashadi. Ammo benzol buluti yuzaga geterotsiklikdagi π -elektronlar sekstetining barqarorligi tufayli turlicha.

Aromatik uglevodorodlar uchun xos bo'lgan almashinish va birikish reaksiyalaridan tashqari, geterotsiklik birikmalar uchun halqadagi geteroatomning almashinishi, halqaning ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar ham sodir bo'ladi.

Geterotsiklik birikmalarni hozirgi vaqtda nomlashda quyidagi qoidaga amal qilinadi: geteroatomning tabiatiga qarab ular oksa (O), tiyo (S), azo (N); halqadagi atomlarning soniga qarab ir – (3), yet – (4), tio (S), azo (N); bo'yinlik darajasiga qarab – idin- (N-li to'yingan halqa), -ol – (5), in – (6); bo'linmagan) hokazo qo'shimchalar ishlatiladi, masalan: an- (N-siz halqa), -

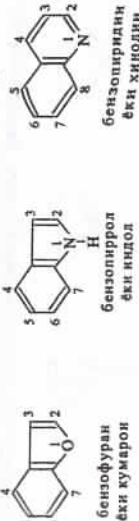


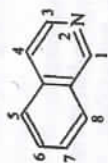
Yuqoridagi geterotsikllarni odatda pirrolidin, piridin, piridin deb nomlanadi. Halqada bitta geteroatom bo'lsa, raqamlash bu geteroatomdan boshlanadi. Agar halqada bir necha geteroatom bo'lsa, raqamlashda avval kislorodga, so'ng oltingugurt va azotga raqam qo'yiladi. Agar halqada NH yoki N bo'lsa, raqam avval – NH- ga, so'ngra – N- ga qo'yiladi. Besh va olti a'zoli geterotsiklik birikmalarni quyidagicha raqamlash qabul qilingan:



Bir a'zoli geterotsikllarda 2 va 5-holatlar α , α' , 3 va 4-holatlar β , β' -holat (deb); olti a'zoli geterotsikllarda 2 va 6-holatlar α , α' ; 3 va 5-holatlar β , β' -holat γ -holat deyiladi.

Jipslashgan ko'p halqali geterotsikllarni alohida nomlar bilan ataladi (kumaron, indol, xinolin va h.k.). Ammo bu birikmalar molekulaning qanday halqalardan tashkil topganiga qarab nomlanishi mumkin. Agar halqaning geteroatom bo'lmagan qismida benzol halqasi bo'lsa benzo-, agar halqaning bo'lsa nafto- old qo'shimchalar ishlatiladi. Masalan:





Agar jipslashgan ko'p halqali geterotsikllar geteroatom halqalarining jipslashgan joyida bo'lmagan raqamlash halqalarining jipslashgan joyidagi atomdan boshlanadi.

Besh a'zoli, bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar. **Tuzilishi, nomlanishi.** Besh a'zoli geterotsiklik birikmalarining oddiy vakillari furan, tiofen va pirrol hisoblanadi. Ular **aromatik xarakterga** ega:



Ularning molekulasida oltita e-elektronlar benzoldagi kabi umumiy elektron bulutini hosil qiladilar, masalan furanda:

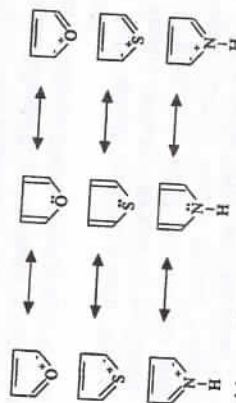


Natijada tutash elektron buluti hosil bo'ladi, halqa bir tekislikda joylashadi va oddiy bog'larning uzunligi qisqaradi.

Rentgenografik o'lchashlar natijasida furan, tiofen va pirrol molekularidagi atomlar orasidagi masofalar quyidagi qiymatlarga ega ekanligi isbotlangan (nm hisobida):



Yuqoridagi formulalardan tashqari besh a'zoli geterotsikllar uchun quyidagi tuzilish formulalarini ham yozish mumkin:



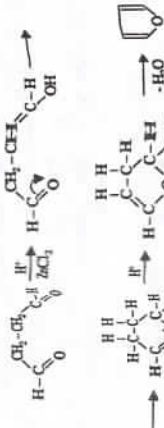
Ularning tuzilishini benzoldagi kabi quyidagicha ifodalash mumkin:



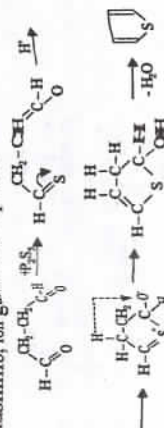
Uzlash usullari. Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllar tuzilishidagi geterotsikllar ularni olishning umumiy usullari yaratilishiga sabab bo'lgan.

1. Furan, tiofen va pirrol olishning eng muhim usullaridan biri ularni 1,4-dikarbonil birikmalardan suvi to'q olish orqali hosil qilish hisoblanadi.

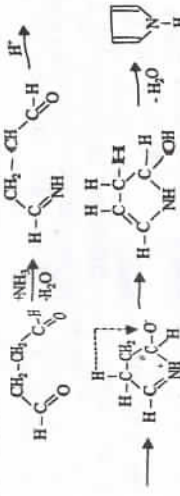
a) Furan hosil bo'lishida karbonil guruhidagi nukleofil kislorod atomi (karbonil karbonil guruhidagi elektrondar) atomiga xujum qiladi. Bu jarayon furan hosil bo'lgan katalizatorlar ishtirokida oson boradi. Hosil bo'lgan oraliq birikmalardan suv va proton chiqib ketishi natijasida furan halqasi hosil bo'ladi:



b) Tiofen hosil bo'lishi ham yuqoridagiga o'xshash sodir bo'ladi. Bunda karbondi karbonil guruhidan bir kislorod atomi fosfor pentasulfid ta'sirida chiqib ketib, almashtirib, ion guruhini hosil qiladi:



v) 1,4-dikarbonil birikmalardan pirrol hosil bo'lishida oraliq mahsulot (shunda imin hosil bo'ladi):



Bu umumiy usuldan tashqari furan, tiofen va pirrol olishning alohida boshqa usullari mavjud.

2. Furanni pirosliz kislotani dekarboksillab yoki furfurolni dekarbonillab olish mumkin:

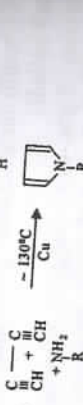
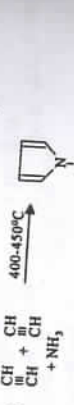
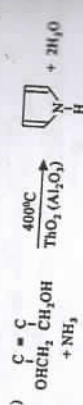


процесс кистота

3. Tiofen n-butanga 650°C da olingugurt ta'sir ettirib olinishi mumkin: diatsetilenga vodorod sulfid ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Bu yerda R=N; alkil yoki aril bo'lishi mumkin
4. Pirrol 1,4-butindiolga, atsetilenga yoki diatsetilenga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



Bu yerda R=N alkil yoki aril bo'lishi mumkin.
Fizik va kimyoviy xossalari. Furan, tiofen va pirrolar

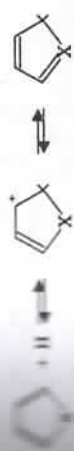
suyuqliklar bo'lib, suvda deyarli erimaydilar. Furan 32°C da, tiofen 64°C da, pirrol esa 131°C da qaynaydi.

Besh a'zoli geterotsikllar uchun biriktirib olish, almashinish, bog' ochildishi bilan boruvchi reaksiyalar, geteroatomni almashinishi hamda birlashtirish bilan boruvchi reaksiyalar xosdir.

1. Kislota va asoslar ishtirokida boruvchi reaksiyalar.

Furan va pirrol kislotalar ta'siriga chidamsiz. Ular kislotalar ta'siriga polimerlanib ketadilar yoki ularning halqasi ochilib ketadi.

Chunki, furan va pirrolga kislota bilan ta'sir etilganda ular protonni olib biriktirib oladilar va aromatik xususiyatni yo'qotadi:

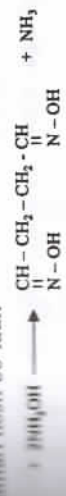


Ular kislotalar bilan ta'sir etib, alyuminiy xlorid ta'sirida furan, tiofen mineral kislotalar ta'sirida esa qizdirilganda ochilib ketadi. Ular kislotalar bilan u qahрабо aldegidining atsetalini hosil qiladi:



Ular kislotalar bilan mineral kislotalar ta'sirida rangli polimer hosil qiladi.

Ular kislotalar bilan qizdirilganda 1,4-butadiolga, atsetilenga yoki diatsetilenga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



Bu yerda furan va pirrol bilan farqli o'laroq kislota ta'siriga chidamli, ya'ni u kislotalar bilan ta'sir etib, alyuminiy xlorid ta'sirida furan, tiofen mineral kislotalar ta'sirida esa qizdirilganda ochilib ketadi.

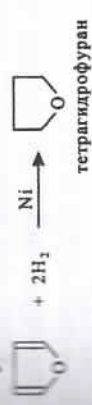
Ular kislotalar bilan u qahрабо aldegidining atsetalini hosil qiladi:

Ular kislotalar bilan mineral kislotalar ta'sirida rangli polimer hosil qiladi.



Bu reaksiya reaksiyalari.

Furan vodorod 100-150°C da 100-150 atm bosimida, furan vodorod 20-40 atm bosimida, palladiy katalizatori ishtirokida biriktirib tetragidrofuran hosil qiladi:



Furan vodorod xona haroratida 20-40 atm bosimida, palladiy katalizatori ishtirokida biriktirib tetragidrofuran hosil qiladi:



тетрагидрофур

Furan vodorod xona haroratida 20-40 atm bosimida, palladiy katalizatori ishtirokida biriktirib tetragidrofuran hosil qiladi:



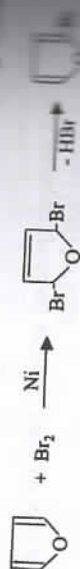
тетрагидрофур



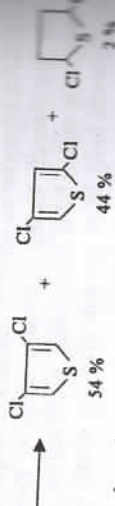
Pirol furan va tiofendan farq qilib, vodorodni ajralib chiqarib, gidrogenlanadi. Pirolga ruxni sirkta bilan aralashmasi taqriban 2,5-digidropirolni hosil qiladi. Agar vodorod platina katalizatori bilan birlashtirilsa, u holda pirolidin hosil bo'ladi.

2. Galogenlarning birikishi. Furan va tiofenga galogenlantirish natijasida beqaror birikmalar hosil bo'ladi.

Furanga galenlar past haroratda 2- va 5- holatiga bo'lgan birikma o'zidan oson galoid vodorodni yo'qotib, α-galogenlantiriladi.



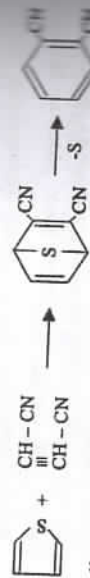
Ti'ofenga xlomi birikishi natijasida dixlortiofenlar bo'ladi.



3. Diyen sintezi reaksiyalari. Furan diyen sintezi reaksiyasiga kirishadi. Reaksiya qaytar xarakterga ega. Masalan, u malein anhidridi reaksiyaga kirishib quyidagi birikmani hosil qiladi:



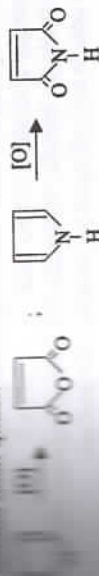
Tiufen hamma diynofillar bilan reaksiyaga kirishmaydi (1).
diynofillar, masalan, ditsinatsetilen bilan reaksiyaga kirishadi, bunda
bo'ladigan oraliq moddadan olingugurt ajralib chiqib fial kristallanib a-
hosil bo'ladi:



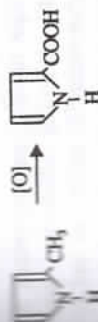
Pirol diyenofillar bilan boshqacha yoʻnalish boʻyicha reaksiya kiritiladi. Masalan, u, malein angidridi bilan taʼsir etishi natijasi qaxrabo kislotalning angidridini hosil qiladi:



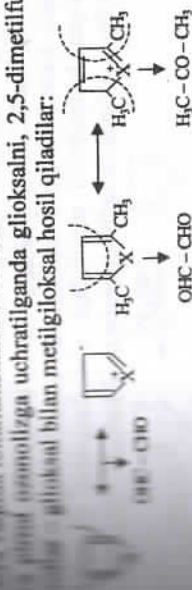
geterotsikllar asta-sekinlik bilan
a'zoli qatnashuvchi moddalar hosil bo'lishi mumkin.
Bu jarayonlarda oksidlanganda malein angidridini pirrol esa



Alkylpirrrolar oksidlanganda pirrrolkarbon

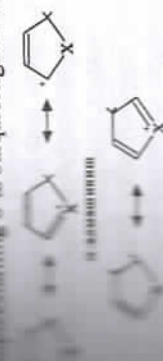


Ushbu kislotalar ta'atiriga chidamli bo'lib, u qiyin oksidlanadi. Furan
qaynatilganda uning uchraydi. Bu reaksiya furan va pirroldagi qo'sh
qo'sh karbida lokalizatsiyasini ko'rsatadi.



qizil almashlash reaksiyalari. Furan, tiofen va pirrol elektrofil qo'shilma reaksiyalariga benzolga qaraganda oson kirishadilar. Geteroatomlar o'zlarining vazifasini o'taydilar.

α-holatda boradi va agar bu holat band boʻlsa, bunday hollarda α-holatda boradi, Reaksiyaning bunday yoʻnalishi, α-holatda hosil boʻladigan oʻta burqarorligini koʻrsatadi:



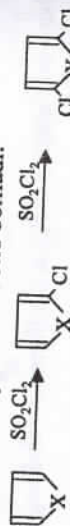
For vinyls $X=O$; S yoki NH

α -holatda bo'lgan meta-holatga yo'naltiruvchi guruhlar keyin o'rindosharni α -holatga borishiga to'sqinlik qilmaydilar. Agar ikkala α -holatda band bo'lsa, u holda almashinish β -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

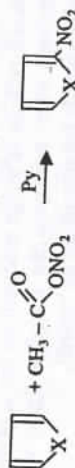
Elektrofil almashinish reaksiyalarini olib borish vaqtida furan va pirrolni atsidofoblik (kislotalar ta'siriga chidamsizligini) hisobga olish zarur. Furan va pirrol halqasiga elektorakseptor guruhlar kiritilsa, ularning atsidofoblik xususiyatlari susayadi, bunday birikmalar bilan elektrofil almashinish reaksiyalarini oddiy sharoitlarda olib borish mumkin bo'ladi.

1. Galogenlash. Furan, tiofen va pirrol galogenlanganda dastlab 2-, keyin 2,5-almashgan hosilalar hosil bo'ladi.

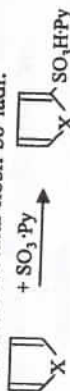
Halqadagi hamma vodorodlarni ham galogenga almashirish mumkin. Xlorlash odatda sulfuriqlorid yordamida olib boriladi:



2. Nitrolash. Faqat tiofenni past haroratda azot kislotsi bilan nitrolash mumkin. Furan atsetil nitratning piridindagi aralashmasi bilan nitrolanadi. Pirrolning yuqori qaytaruvchanlik qobiliyati uni to'g'ridan-to'g'ri nitrolashga imkon bermaydi.



3. Sulfolash. Tiofen sulfat kislota bilan benzolga qaraganda oson sulfolanadi. Furan va pirrolni sulfolash uchun sulfat angidridining piridin bilan hosil qilgan kompleksini piridindagi aralashmasidan foydalaniladi. Bunda piridin bilan bog'langan α -sulfokislotalar hosil bo'ladi:



4. Atsillash. Furan va pirrolni kislota angidridlari yordamida rux yoki qalay xloridlari ishtirokida atsillash mumkin. Tiofen esa, faqat angidridlar emas, balki kislota xlorangidridlari yordamida ham atsillash mumkin. Har ikkala holda ham atsillash α -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:

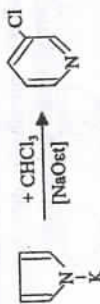


5. Xlorli simobning ta'siri. Barcha besh a'zoli geterotsikllar uchun xlorli simob bilan reaksiya xosdir. Bunda almashinish α -holatga boradi:



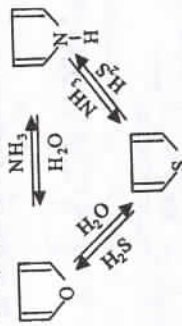
IV. Halqaning kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar. Dioxlorokarbon ishtirokida besh a'zoli geterotsikllar o'z halqalarini aromatik qator birikmalariga qaraganda oson kengaytiradilar.

Pirrolkaliya xloroform bilan etilat natriy ishtirokida ta'sir etilganda pirrolni hosil bo'ladi:



V. Yurev reaksiyasi. Geteroatom almashinadigan reaksiyalar. Kislotalarning azot yoki oltingugurt bilan almashinishi geterotsiklik birikmalar uchun xos reaksiyalardan biri hisoblanadi.

Yu.K. Yurev furan, tiofen va pirrolni o'zaro bir-birlariga aylantirish mumkin ekanligini ko'rsatdi. Jaryon 450°C alyuminiy oksidi ishtirokida boradi:

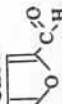


Alohida vakillari va ularning ishtatilishi.

Furan – rangsiz suyuqlik bo'lib, 31°C da qaynaydi. Suvda erimaydi. Fektlol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O} : \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ – qoldiqni furil deb ataladi.

Furanni qaytarib tetrogidrofuran (TGF) olinadi. TGF muhim erituvchilardan biri bo'lib, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Undan foydalanib tetrametilenglikol, adipin kislotsi geksametildiamin va boshqa mahsulotlar olinadi.

Furanning muhim hosilalaridan biri furfural hisoblanadi.

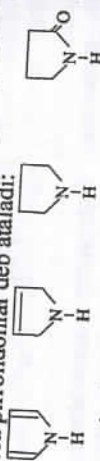


Furfural 162°C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Undan yongan nonning hidi keladi. Furfuralni asosan pentozan saqlovchi mahsulotlardan olinadi. Furfuralni zavodda furan birikmalari zavodida paxta sheluxasidan olinadi. Furfural aromatik aldegidlarning barcha xossalarni takrorlaydi. U, plastmassalar ishlab chiqarishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

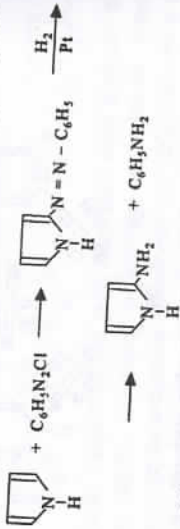
Tiofen – 84°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan suyuqlik $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ – tiyeni deb ataladi. Tiofen kimyosi keyingi o'n yilliklarda rivojlana boshladi. Tiofen sababi, tiofen hosilalari orasida shamollashga va boshqa kasalliklarga qarshi ishlatiladigan birikmalar topilganligidir.

Pirrol birinchi marta 1858 yilda Andersen tomonidan ajratib olingan va uning tuzilishi 1870 yilda Bayer tomonidan isbotlangan. Pirrol va uning gamologlari toshko'mir smolasida va suyak yog'ida uchraydi. Bu nom Runge tomonidan berilgan bo'lib pirrol bug'i xlorid kislota bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil rangga bo'yaydi.

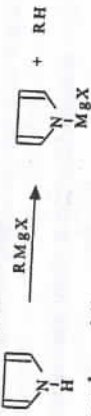
Pirrol hosilalari katta biologik ahamiyatga ega, ular o'simlik xlorofil qon gemini, pigmentlar va boshqalar tarkibiga kiradi. Pirrolning qayta tayyorlanishi – pirrolidin juda ko'p alkaloidlar va oqsillar tarkibida uchraydi. Digidropirrolinlar – pirrolinlar deb, tetragidropirrolinlar pirrolidinlar deb, ketopirrolidinlar esa pirrolidonlar deb ataladi:



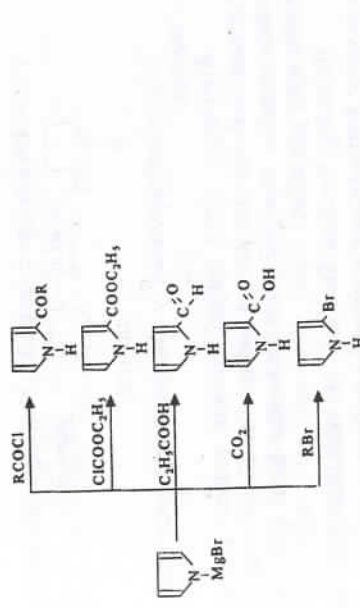
Kimyoviy xossalari jihatidan pirrol anilindan pirrolidin pirrolidon arildiazoniyl tuzlari bilan azo qo'shish reaksiyasiga kirisha oladi. Hosil bo'lgan azobirikma platina katalizatorligida vodorod bilan qaytarilganda α -aminopirrolidin hosil bo'ladi.



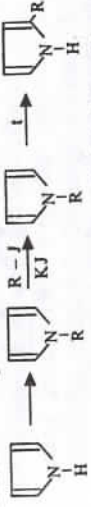
Pirrol molekulasidagi azot bilan bog'langan vodorod ketonlar bilan almashinib, pirroliyl anioni hosil qilish xususiyatiga ega. Pirrolning metallar maqsadlarda pirrolning Grinyar reaktivini bilan hosil qilgan pirrolmagniy galogenidlardan foydalaniladi:



Pirrolmagniygalogenidlar reaksiyaga oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, ulardan foydalanib turli qimmatli birikmalarni sintez qilish olish mumkin. Quyidagi sxemada pirrolmagniybromid asosida olinishi mumkin bo'lgan ayrim birikmalarga misol keltiramiz.



Kuddi shunga o'xshash pirrolning kaliyli tuzi metiliodid bilan reaksiyaga kirisha oladi. Bunda hosil bo'ladigan N-alkilpirrollar qizdirilganda α -aminopirrollar hosil qilib izomerlanadilar:



Pirrolning muhim hosilalaridan biri pirrolidin hisoblanadi. Pirrolidin 1-xlor-4-aminobutanni qizdirib yoki pirrolni to'la qaytarib olinishi mumkin:



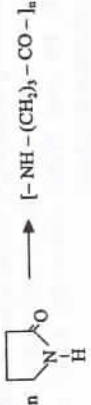
Pirrolidin muhim hosilalaridan pirrolin va oksipirrolin (4-oksi-2-pirrolidinkarbon kislotasi) inson xayot faoliyatida muhim ahamiyatga egadir:



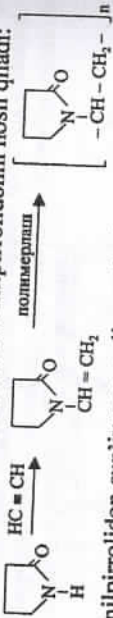
Pirrolidin muhim hosilalaridan bo'lgan pirrolidon γ -aminomoy kislotaning faktori hisoblanadi. Sanoatda γ -butirolaktonga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



U ishqoriy katalizatorlar ishtirokida polimerlanib naylon-4 deb ataluvchi poliamidni hosil qiladi:



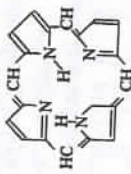
Pirrolidon atsetilen bilan birikib N-vinilpirrolidonni hosil qiladi:



Polivinilpirrolidon sun'iy qon, yelim va boshqa mahsulotlar sifatida keng qo'llaniladi.

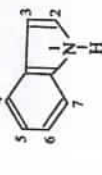
Alkillangan pirrol halqasi biologik muhim pigmentlar, xususan qon pigmenti, xrolofill, vitamin-1 va boshqalar tarkibiga kiradi. Ular temir, kobalt va boshqa metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilib, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydilar.

Bularning barchasi 16-a'zoli, bir tekislikda yotuvchi porfin halqasini saqlaydilar. Porfin halqasi quyidagicha tuzilgan:



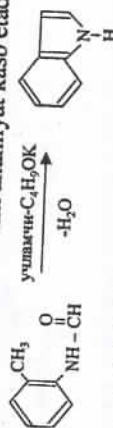
Indol Indol jipslashgan geterotsiklik birikmalarga misol bo'ladi.

Indol birinchi marotaba 1886 yilda A. Bayer tomonidan oksindolni rux kukuni bilan haydash orqali olingan. Toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi, u 52°C da suyuqlanadigan rangsiz, qo'lansa hidli, kristall modda.

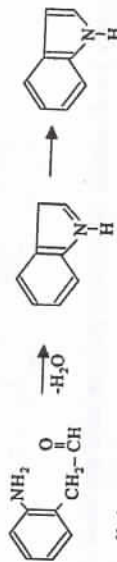


Indolni asosan quyidagi usullar yordamida sintez qilib olish mumkin:

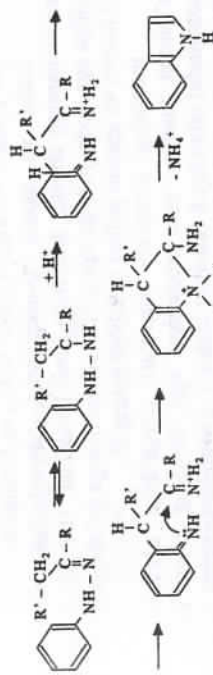
1. Formil-o-toluidinni ichki molekulyar jipslashtirish. Bu indol molekulasining tuzilishini isbotlashda muhim ahamiyat kasb etadi.



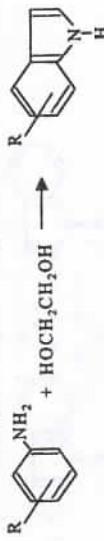
2. o-aminofenilatsetaldegidni ichki molekulyar jipslashtirish orqali ham indol olinadi:



3. Indol hosilalarining olishning keng tarqalgan usullaridan biri aldegid va ketonlarning fenilgidrozonlarini rux kukuni yoki sulfat kislotasi bilan qo'shib qizdirish hisoblanadi. Bu usul Fisher tomonidan kashf etilgan bo'lib, A.E. Arbuzov tomonidan takomillashtirilgan.

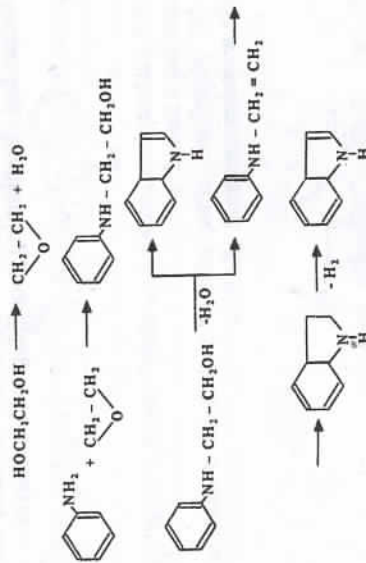


Keyingi yillarda adabiyotlarda indol va uning hosilalarini olishga bog'liqlangan qator yangi usullar paydo bo'ldi. Anilin va uning hosilalari alkollar yoki aminospirotlar bilan birgalikda yuqori haroratda (400-500°C) katalizatorlar ustidan o'tkazilgan indol va uning hosilalari hosil bo'ladi:

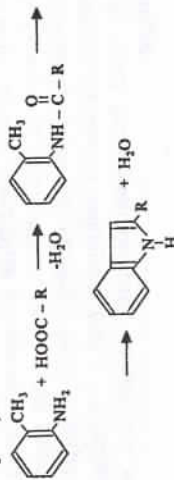


Bu yerda R = galogen, -OH, alkil, aril va boshqalar.

Bu reaksiyaning mexanizmini o'rganish natijasida indol bir necha bosqichda hosil bo'lishligi isbotlandi. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



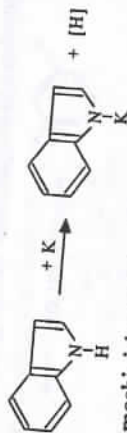
2-alkilindollar o-toluidin va bir asosli karbon kislotalarni yuqori haroratda (400-500°C) katalizatorlar ustidan o'tkazilganda yaxshi umum bilan hosil bo'ladi (D.Yusupov va boshqalar).



Bu yerda $R = CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$, va boshqalar.
Indol va skatol (3-metilindol, suyuqlanish harorati $95^\circ C$) oqish moddalarning chirishi natijasida hosil bo'ladi. Har ikkisi ham o'ta qo'ling U jasmin va apelsin gullari tarkibida uchraydi.

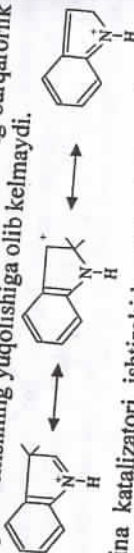
Indolning kimyoviy xossalari pirrolnikiga o'xshash. Indol pirrolga xossalarni takrorlaydi (kuchsiz kislotaga ega. Shuning bilan birga, u fenolning Pirrolga o'xshash xlorid kislotaga ega. Kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadi rangga bo'yaydi (Erlix reaksiyasi).

Kimyoviy xossalari. 1. Indol kaliy yoki natriy bilan indol kaliy yoki indol natriyni hosil qiladi:



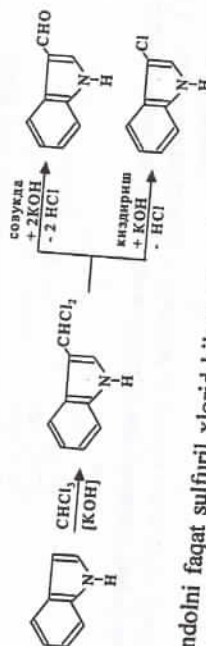
2. Elektrofil almashinish reaksiyalari vaqtida o'rinsoslar asosan 3-holatdagi vodorod bilan almashinadilar. Agar 3-holat band bo'lsa u holda almashinish 2-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

3-holatda almashinish oson borishiga sabab, uning barqarorlik rezonansli benzol halqasidagi tutashishning yuqolishiga olib kelmaydi.

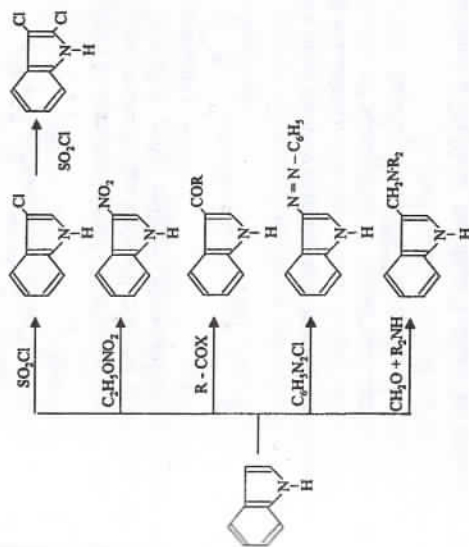


Indol platina katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda 2,3-digidroindol hosil bo'ladi.

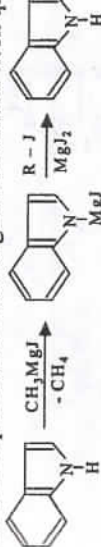
Indol xloroform bilan ishqor ishtirokida 3-indolkarbaldegid va 3-xlorxinolin aralashmasini hosil qiladi:



Indolni faqat sulfuri xlorid bilan galogenlash mumkin. U etilnitrit bilan nitrolanganda 3-nitroindol hosil bo'ladi. Indol sulfat angidridning piridin bilan hosil qilgan kompleksi bilan sulfolanganda indol 3-sulfokislotaga hosil bo'ladi. Atsiklik azoqushish va boshqa reaksiyalar ham 3-holatdagi vodorod hisobiga boradi. Quyida indol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalariga ayrim misollar keltirilgan.

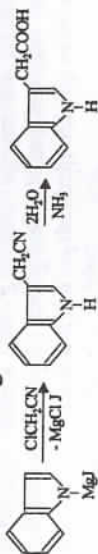


Indol ham pirrol kabi metallorganik birikmalar hosil qiladi:

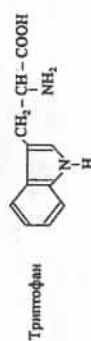


Indolilkarbon kislotalar. Indolilkarbon kislotalar muhim biologik aktiv birikmalar bo'lib, ular Fisher usuli bo'yicha ketono yoki aldegidokislotalar fenilgidrozonlarini rux xloridi bilan qizdirish orqali hosil qilinadi. Indolilkarbon kislotalar qattik moddalar bo'lib va indol hosilalariga oson parchalanadilar.

Indolilkarbon kislotalar orasida 3-indolilkarbon kislotaga (gereroauksin) va triptofan 3-(3'-indol) - 2-amiopropion kislotaning ahamiyati katta. Indolilkarbon kislotaga indolilasetonitrini gidrolizlab olinishi mumkin:



Indolilkarbon kislotaga o'simliklarni o'sishiga yordam beruvchi garmon hisoblanadi.

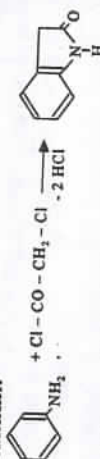


Triptofan almashitirib bo'lmaydigan aminokislotalar jumlasiga kiradi va ko'pchilik oqsillar tarkibida uchraydi. Oqsilning chirishi natijasida undan indolning barcha hosilalari hosil bo'ladi:

Oksiindollar. 2-oksiindol (α -oksiindol) (I)



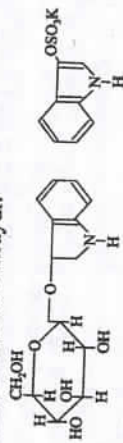
o-aminofenilsirka kislotalaning laktani (II) bilan tautomer shaklda mavjud bo'ladi. 2-oksindol o-aminofenilsirka kislotalari mineral kislotalar bilan qo'shib qizdirish, izatini qaytarish yoki anilinni xloratsetilxlorid bilan reaksiya yordamida olinishi mumkin:



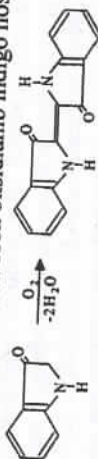
2-oksindol rux bilan qo'shib qizdirilganda indolni hosil qiladi. 3-oksindol (β - indoksil).



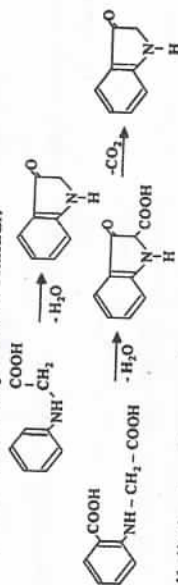
Indigofera turkumi o'simliklar tarkibida indikan ko'rinishida va odam peshobi tarkibida sulfat ko'rinishida uchraydi.



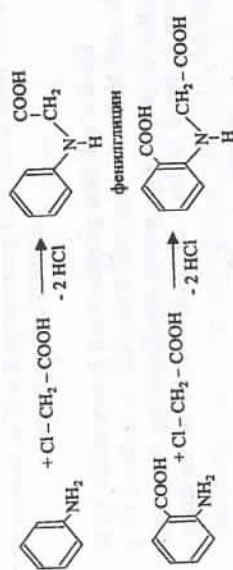
Indoksil sanoatda indigo olish uchun yarim mahsulot hisoblanadi. Indoksilning ishqoriy eritmalarida havoda oson oksidlanib indigo hosil bo'ladi.



Indoksil va indigo olishning eng muhim usullaridan biri Geyman tomonidan taklif etilgan N - fenilglitsin (I) yoki N - (o-karboksifenil) glitsinni (II) ishqor bilan qo'shib qizdirish yo'li hisoblanadi:

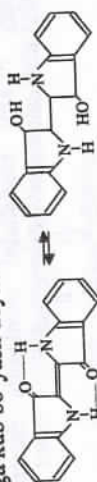


N - fenilglitsinni anilin va xlorosirka kislotalardan, N - (o-karboksifenil) glitsinni esa antranil va xlorosirka kislotalardan olish mumkin:



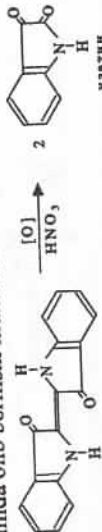
N-(o-karboksifenil)-glitsin

Indigo molekulasini bir tekislikda joylashgan va trans tuzilishga ega. Ko'k indigo 390°C da suyuqlanadi. U asosan erituvchilarda, kislota va ishqorlarda erimaydi. Indigoni bo'yagich sifatida ishlatish uchun u dastlab qaytariladi va oq indigoga aylantiriladi. Oq indigo bilan gazmol bo'yaladi. Bo'yalgan gazmol quritilish davomida undagi oq indigo oksidlanib ko'k indigoga aylanadi, bo'yashning bu turiga kub bo'yash deyiladi.

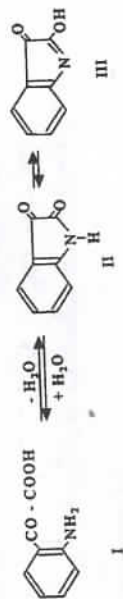


Sanoatda indigodan tashqari indigo karmin, tioindigo kabi bo'yagichlar keng ishlatiladi.

Indigo oksidlanganda izatiga aylanadi. Oksidlash azot yoki xrom kislotalari yordamida olib borilishi mumkin.



Izatin (II) to'q qizil rangli kristall modda. U o-aminofenilgliksil kislota (I) ning laktani hisoblanadi. Ishqor qo'shib qizdirilganda o-aminofenilgliksil kislotalari hosil qilinadi.

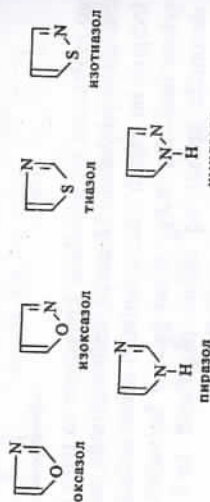


Izatin asosan imid (III) shaklida mavjud bo'ladi.

44-mavzu. Besh a'zoli ikki geteroatomli uch va undan ortiq geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Besh a'zoli ikki geteroatomli geterotsiklik birikmalar.

Bu sinf birikmalarini tuzilishida ikki va undan ko'p geteroatom bo'lgan Ular umumiy nomda azollar deyiladi. Halaradagi bir geteroatom azot, ikkinchi geteroatom kislorod bo'lsa - oksazol; azot bo'lsa imidazol, oltinugurt bo'lsa tiazol deyiladi.



Pirazol. Pirazol hosilalarini nomlashda raqamlash iminoguruhidan boshlanib, ikkinchi azot tomon yo'naltiriladi.

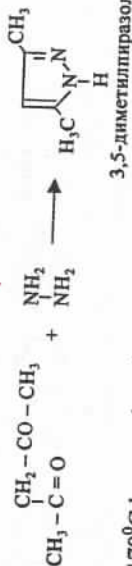


Olinish usullari. Pirazollar asosan ikki usulda: atsetilen birikmalariga diazometan biriktirib va diketonlarga gidrazin ta'sir ettirib olinadi.



Bu usul bilan prof. A.G. Maxsumov va uning maktabining olimlari pirazolning 100 dan ortiq yangi hosilalarini sintez qilib oldilar va ularning fiziologik faolligini o'rgandilar.

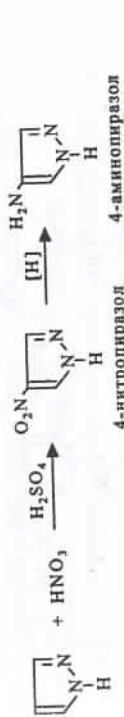
Atsetilatsetonni gidrazin bilan ta'sir ettirilganda 3,5-dimetilpirazol hosil bo'ladi:



Pirazol 170°Cda suyuqlanadigan kristall modda. Uning hosilalari doridarmonlar va bo'yagichlar ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

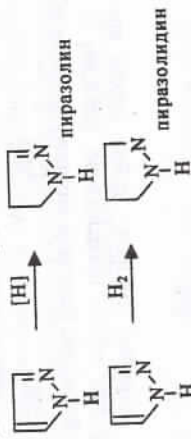
Kimyoviy xossalari. 1. Pirazol asos xususiyatiga ega. U oksidlovchilar, kislotalar va ishqorlar ta'siriga chidamli.

2. Pirazol pirroldan farq qilib, oson nitrolanadi va sulfolanadi. Bunda o'rinsoslar 4-holatdagi vodorod bilan almashinadilar:



4-aminopirazol anilin kabi diazotirlash, diazoqo'shish kabi reaksiyalarga kirisha oladi.

3. Pirazol natriyning spirt bilan aralashmasi yordamida qaytarilganda pirazolni hosil qiladi. Pirazol kattalik qaytarilganda pira'zolidin hosil bo'ladi:



Pira'zolinning asosli xossasi pirazolga qaraganda kuchli bo'lib, oson oksidlanadi.

Pirazon va uning hosilalari

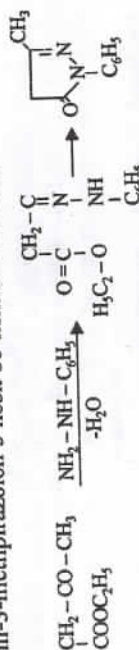
Pira'zolinning muhim hosilalaridan biri pirazon hisoblanadi.



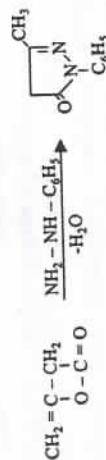
pirazon

Pirazonning hosilalari β-ketokislota efirlariga almashingan gidrazinlar bilan ta'sir etib yoki gidrazin biriktirib olinadi.

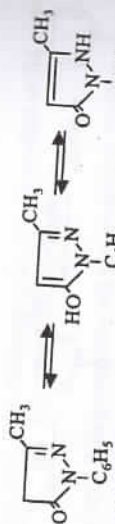
1. 1883 yilda Knorr fenilgidrazinni atsetosirka efiri bilan ta'siri natijasida 1-fenil-3-metilpirazon-5 hosil bo'lishini kashf etdi:



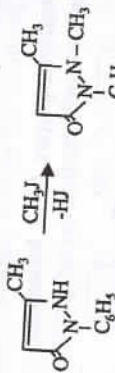
2. Diketenga fenilgidrazin birikkanda ham yuqoridagi birikmalar hosil bo'ladi:



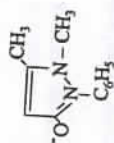
1-fenil-3-metilpirazon-5 uch xil tautomer shaklda mavjud bo'lishi mumkin:



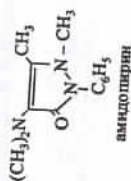
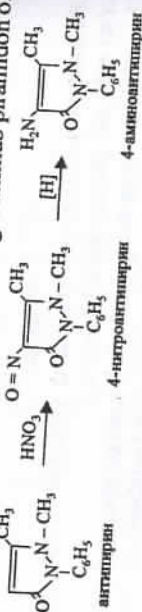
1-fenil-3-metilpirazon-5-ni metil yodid bilan alkilab antipirin (1-fenil-2,3-dimetil-pirazon-5) hosil qiladi:



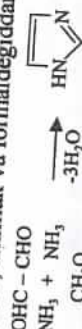
Bu reaksiya orqali III tautomer shaklining mavjudligi isbotlanadi. Antipirin – haroratni pasaytiruvchi vosita sifatida ma'lum. Achechliq bo'ladi:



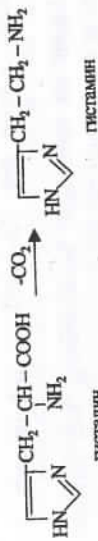
Amidopirin (piramidon) – 4-dimetilaminoantipirin haroratni pasaytirish uchun antipirin nitrit kislotaga ega bo'lgan muhim dori. Uni hosil qilish bo'lgan 4-nitroantipirinni dastlab qaytarib, so'ngra alkilab piramidon olinadi.



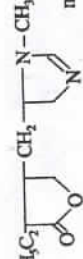
Imidazol. Imidazol – pirazonning izomeri bo'lib, 90°C da suyuqlanadi, 256°C da qaynaydi. Uni glioksal, ammiak va formaldegiddan olinadi:



Imidazolning hosilari yuqoridagi usul orqali hosil qilinadilar. (imidazolning asosli xossasi pirazolnikiga nisbatan deyarli besh marotaba kuchli Imidazol halqasi gistidin, gistalin kabi aminokislotalar pilokarlin kabi alkaloidlar tarkibiga kiradi.



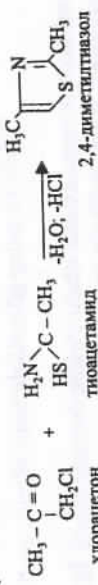
тиазолин



пиптокардин

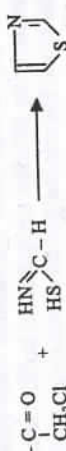
Tiazol. Tiazol 117°C da qaynaydigan suyuqlik, tabiatda erkin holda topilgan emas. Ammo tiazol halqasi ko'pchilik tabiiy birikmalar tarkibida uchraydi. Dori-darmonning parchalanishi natijasida tiazol hosil bo'ladi. Pensillin tiazolning hosilasi hisoblanadi. Tiazolning hosilalari qator tibbiy dorilar guruhini tashkil etadi.

Tiazollarni tioamidlar va xlorketonlarning o'zaro ta'siri natijasida hosil qilish mumkin:



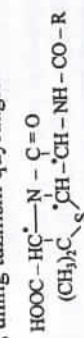
тиоцетамид

Agar bu jarayonda tioformamid va xlorcirka aldegid ishlatilsa, u holda (tiazol) hosil bo'ladi:



2,4-диметилтиазол

Penitsillin tiazolning hosilalaridan hisoblanadi. U dastlab 1871 yilda A.V. Manasein tomonidan mog'or tarkibidan ajratib olingan. Penitsillinning 100 dan ortiq turlari ma'lum bo'lib, uning tuzilishi quyidagichadir:



Penitsillinlar asosan R-ning tuzilishi bilan farq qiladilar. Agar R-CH₂-C₆H₅ bo'lsa, G penitsillin (benzilpenitsillin) deb, R=CH₂OC₆H₅, V-penitsillin (fenoksimetilpenitsillin) deb, -CH₂-C₆H₄OH bo'lsa, n-oksibenzilpenitsillin deb ataladi.

45-mavzu. Olti a'zoli bir geteroatomli geterotsikliklik birikmalar

Piridin va uning gomologlarining tuzilishi, nomlanishi.

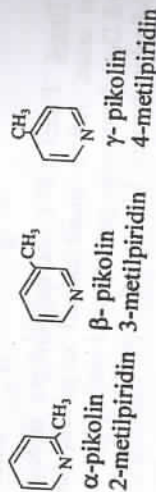
Piridin. Benzol halqasidagi bitta CH-guruhni azot atomiga almashinishidan piridin hosil bo'ladi.



2,6-holatlarda α -holat deb, 3,5-holatlarda β -holat deb, 4-holat γ -holat deb ataladi.

Piridinni bir almashgan hosilalarining 3-ta izomeri; ikki almashgan hosilalarining 6 ta izomeri mavjud.

Monometilpiridinlarni pikolinlar, dimetilpiridinlarni lutidinlar va uch metilpiridinlarni esa kollidinlar deb ham ataladi.

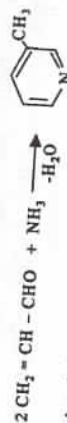


Piridin va uning gomologlarining olinish usullari.

Toshko'mir smolasidan olish. Piridin birinchi marta 1851 yilda suyak moyidan, 1834 yilda toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olingan. 1950 yilgacha toshko'mir qatroni piridin va uning gomologlarini oladigan yagona manba bo'lib kelgan. Toshko'mir smolasidan olish qatroni tarkibida piridin va uning gomologlarining 70 dan ortiq turlari bo'lib, ularning umumiy miqdori 0,1% ni tashkil etadi. Bu miqdor piridin va uning gomologlari sanoatning ularga bo'lgan ehtiyojini qondira olmaydi.

3-metilpiridin asosida sil kasalligiga qarshi qator dori-darmonlar olinib boshlangandan so'ng, piridin va uning gomologlarini sintetik usulda olish bo'yicha butun dunyo olimlari ishlay boshladilar.

1. A. Bayer suyakdagi yog'lar pirolizga uchraganda akrolein va ammiak hosil bo'ladi va ularning o'zaro ta'sirlanishi natijasida 3-metilpiridin hosil bo'ladi deb taxmin qiladi. Bayer akroleinni ammiak bilan o'zaro ta'sir ettirish orqali 3-metilpiridin hosil qildi.

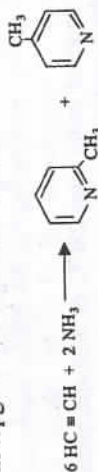


2. Piridin asoslari to'yingan aldegidlar va ammiakdan ham hosil bo'ladi. Sirkal aldegidiga 250°C da ammoniy atsetat ishtirokida ammiak bilan ta'sir ettirish natijasida 69% unum bilan 2-metil-5-etilpiridin hosil bo'ladi.

Piridin va uning gomologlarini to'yingan aldegidlar va ammiak asosida olish borasida rus olimi A.E.Chichibabin qimmatli tadqiqotlar olib borgan. Shuning uchun piridin va uning gomologlarini aldegidlar va ammiakdan olish reaksiyasi Bayer - Chichibabin reaksiyasi deb ataladi.

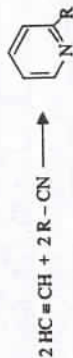


3. **Atsetilen va ammiakdan olish.** Atsetilen bilan ammiak aralashmasi 100-400°C haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda asosan 2- va 4-metilpiridin tashkil topgan aralashma hosil bo'ladi.



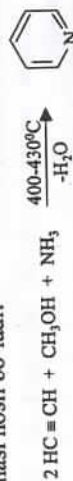
Bu reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. Yusupov, A.B. Qo'chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o'rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

4. Keyingi yillarda piridin va uning gomologlarini atsetilenga nitrillarni bosim ostida, kompleks katalizatorlar ishtirokida ta'sir ettirish orqali olish usuli yaratildi:



Reaksiya 2-25 atmosfera bosim ostida kobalt siklopentadiyenli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80-90% ni tashkil etadi.

Yuqoridagi usullar ichida piridin va uning gomologlarini atsetilen va ammiakdan olish eng istiqbolli usullardan hisoblanadi. Bu usulning afzalligi shundaki, bunda dastlabki modda sifatida atsetilen va ammiak ishlatilsa 2- va 4-metilpiridinlar, atsetilen, ammiak va metil spirti ishlatilsa piridin va 3-metilpiridin aralashmasi hosil bo'ladi:



Piridin va uning gomologlarining fizik va kimyoviy xossalari.

Fizik xossalari. Piridin va uning yaqin gomologlari rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda eriydi, yoqimsiz hidga ega. Piridin molekulasining benzolga o'xshashligi ularning elektron difraksiyasini o'lchash bilan isbotlanadi. Piridin halqasi deyarli to'g'ri olti burchakni tashkil etadi, undagi bog'larning uzunligi benzoldagi C=C orasidagi bog'larning uzunligi bilan deyarli bir xildir.



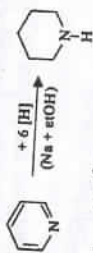
Benzol va piridinining ultrabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin.

Benzol 179 nm (intensiv), 200 nm (o'rta) va 255 nm (kuchsiz), piridin esa 170 nm (intensiv), 200 nm va 250 nm (o'rta) va 250 nm (kuchsiz) ultrabinafsha nurlarni yutish chiziqlariga ega.

Kimyoviy xossalari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalari takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birkish reaksiyalari.

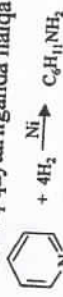
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirtidagi eritmada qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



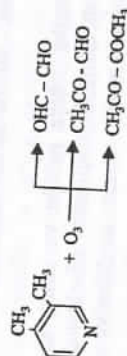
Benzol vodorod yodid bilan 280°C da metilsiklopentanni hosil qiladi, bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol kattalik gidridlash (180°C) natijasida siklogeksanni, piridin oson amilamini hosil qiladi. Piridin to'liq qaytarilganda halqa ochiladi.



2. Piridin benzolga qaraganda ozonolizga qiyin uchraydi. 3,4-dimetilpiridin ozonolizga uchratilganda gliksal, metilgliksal va diasetilni hosil qiladi:

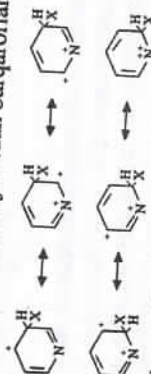


II. Almashinish reaksiyalari.

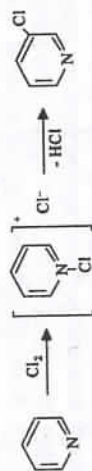
Piridin halqasi uchun elektrofil, nukleofil va radikal almashinish reaksiyalari xosdir.

A. Elektrofil almashinish reaksiyalari.

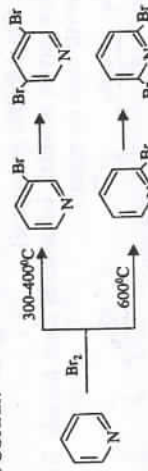
Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi. Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiydir. Buning uchun elektrofil agentlar birinchi navbatda azot atomiga ataka qiladilar, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil bo'ladi. Buning uchun β-holatda δ-kompleksni hosil bo'lish ehtimolligi katta, chunki buning natijasida azot atomida ikkinchi elektromusbat markaz vujudga kelib, molekula rezonans jihatdan barqarorlanadi.



1. Galogenlar past haroratda piridinda N-galogenida hosil qilib birikadilar N-galogenidlar qizdirilganda β-galogenpiridinlarni hosil qiladilar:



300-400°C haroratda katalizatsiz almashinish 3- va 5-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi. 500°C da esa almashinish 2- va 6-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:

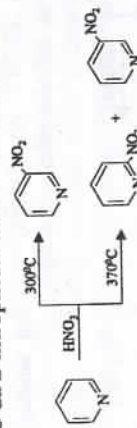


2. Piridin tutovchi sulfat kislotasi bilan 24 soat davomida 220-230°C da smob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislotani hosil qiladi.

Piridinni katalizatsiz 300°C da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislotasi hosil bo'ladi.



3. Piridinni nitrolash ham qiyinchilik bilan boradi. Kaliy nitritning azot kislotasi bilan aralashmasi 100% li sulfat kislotasi ishtirokida 300°C da temir katalizatorligida piridinda ta'sir etilganda 22% umum 3-nitropiridin hosil bo'ladi. 370°C da 2-nitropiridin ham hosil bo'ladi:

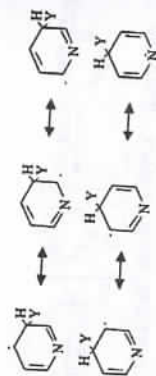


Past haroratlarda nitrolash bormaydi. 2- va 4-nitropiridinlarni olish uchun 2- va 4-aminopiridinlar vodorod peroksid bilan oksidlanadi. Bunda nitropiridinlarning hosil bo'lish unumi 75% ni tashkil etadi.

4. Piridinni Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida alkilab bo'lmaydi.

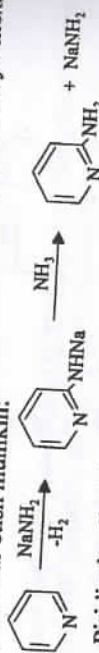
B. Nukleofil almashinish reaksiyalari.

Piridin halqasida nukleofil almashinish reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil agentlar asosan 2- va 4-holatlariga hujum qiladilar. Bu holatlarda π-kompleks oson hosil bo'ladi va uning rezonans barqarorlashuvi elektromanfiy azot atomidagi manfiy zaryadning hosil bo'lishiga bog'liq bo'lmaydi ya'ni

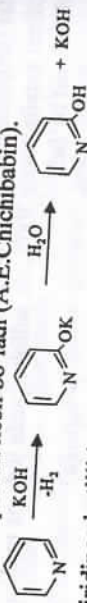


1. Piridin natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda 2-aminopiridin hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin reaksiyasi).

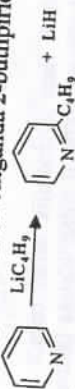
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmi quyidagi tasavvur etish mumkin:



2. Piridin bug'larini quruq o'yuvchi kaliya 250-300°C haroratda ta'sir ettirilganda 2-okspipridin hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin).



3. Piridining butillitii bilan ta'sir etilganda 2-butilpiridin hosil bo'ladi:



Bunda oraliq faol zarracha bo'lib karbanion xizmat qiladi.
V. Radikal almashinish reaksiyalari.

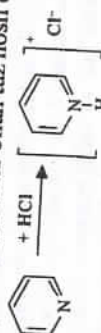
Piridina 20-70°C da diazoniyl tuzining suvdagi eritmasi bilan ta'sir etilganda 2-, 3- va 4-fenilpiridinlar hosil bo'ladi:



G. Piridinning uchlamchi amin sifatidagi reaksiyalari.

1. Piridin va uning gomologlari kuchsiz asoslik xossasini namoyon qiladilar. Piridinning asoslik doimiylik $K_{\text{asos}} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4,0 \cdot 10^{-4}$ ga; piperidinniki esa $1,33 \cdot 10^{-3}$ ga teng).

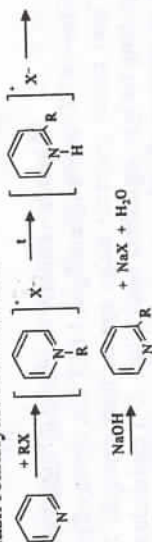
Ular xlorid, propil, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladilar:



Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lgan tuz - pikratlarni hosil qiladilar. Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlanadi.

piridin va uning gomologlarini aniqlashda ularning platina, simob, oltinning xloridlari bilan hosil qildigan qo'sh tuzlaridan ham foydalaniladi.

2. Piridin va uning gomologlari galoid alkillar bilan tuz hosil qila oladilar. Hosil bo'lgan tuz qizdirilganda alkil guruhi α -holatdagi vodorod bilan almashinib, alkilash reaksiyasi sodir bo'ladi:

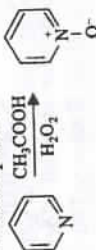


Piridinning galoid alkilatlarini qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagi vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

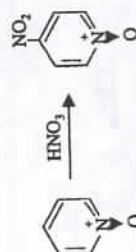


Bu reaksiya yordamida piridinning ayrim gomologlarini olish mumkin.

3. Piridina vodorod peroksidning sirka kislota dagi aralashmasi bilan ta'sir etilganda piridin N-oksidni hosil qiladi:

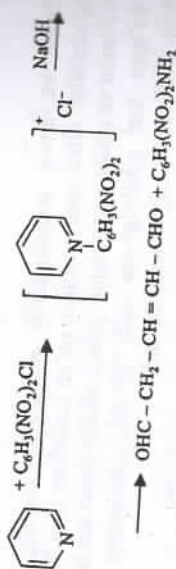


Piridin N-oksid elektrofil almashinish reaksiyalariga piridina nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislota dagi aralashmasi bilan 100°C da ta'sir etilganda 90% umum bilan 4-nitropiridin N-oksidni hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidridi bilan $\text{C}_6\text{H}_5\text{HSO}_3$ tarkibli kompleks hosil qiladi. Bu kompleks furan, pirrol va boshqalarni sulfolashda ishlatiladi.

II. Piridin halqasining ochilishi. Piridin halqasi benzolga qaraganda oson ochiladi. Yuqorida ko'rib o'tkanimizdek uni katalitik qaytarish yoki unga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda piridin halqasi oson ochiladi. Piridinni 2,4-dinitroklorbenzol bilan qo'shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo'ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegi va 2,4-dinitroanilina parchalanadi:



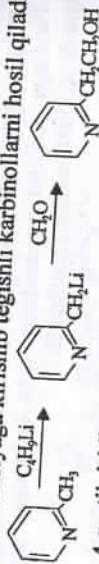
Alohid va vakillari va ularning ishlatilishi.

Piridin - 42°C da suyuqlanadigan 115,3°C da qaynaydigan zichligi 0,977 g/sm³ bo'lgan kuchli yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuqlik. Suv bilan zichligi 1,00347 ga teng bo'lgan aralashma hosil qiladi. U 3 molekula suv bilan 92-93°C qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

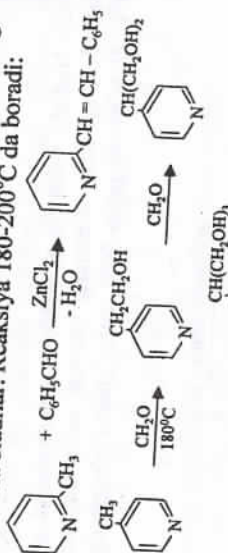
Piridin erituvchi sifatida ishlatiladi, u kimyo sanoatining qimmatli xom ashyosi hisoblanadi.

Piridin va uning metil gamologlari asosan toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olinadi.

1. 2-metilpiridinidagi metil guruhining vodorodlari butillitiy ta'sirida litiy atomi bilan almashina oladi. Hosil bo'lgan pikolin litiy formaldegid yoki benzoaldegid bilan reaksiyaga kirishib tegishli karbinollarni hosil qiladi:

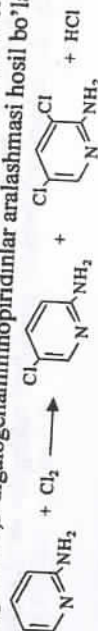


2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzoaldegid bilan xloridi ishtirokida birika oladilar. Reaksiya 180-200°C da boradi:

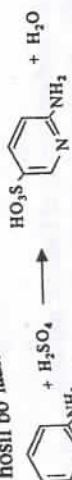


3. 2-metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogenlanganda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

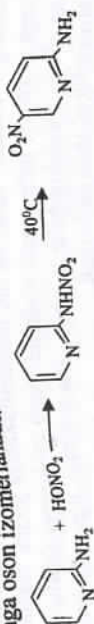
2-aminopiridin xlorlash va bromlash reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenaminopiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



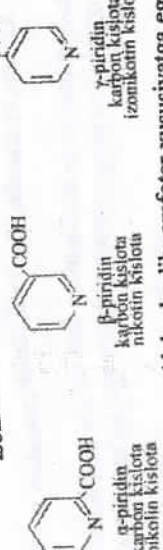
Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroratda reaksiyaga kirishadi. Unga 145°C da sulfat kislotasi bilan ta'sir etilganda 70-80% umum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislotasi hosil bo'ladi:



2-aminopiridining nitrolovchi aralashma bilan 40°C da ta'sir etilganda dastlab nitroamin hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridining oson izomerlanadi:



Piridin karbon kislotalar. Piridin monokarbon kislotalar 3 xil isomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:

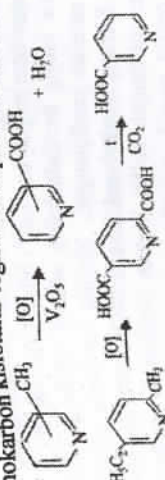


Bu kislotalar qattiq moddalar bo'lib, amfoter xususiyatga ega α-kislotalar juda oson dekarboksillanadi.

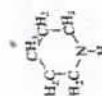
Piridin qator kislotalar ko'p jihatdan aromatic kislotalarga o'xshash. Ular xloranidrid, amid, murakkab efir va boshqalarni hosil qiladi.

Bular orasida nikotin va izonikotin kislotalar katta ahamiyatga ega bo'lib, ular darmondori bo'lgan P va PP vitaminlari hamda sil kaslligiga qarshi vositalar olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

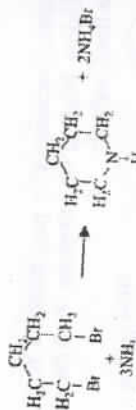
Piridin monokarbon kislotalar tegishli alkilpiridinlarni oksidlab olinadi:



Piperidin.



Piperidin 105°C da qaynaydigan, rangsiz suyuqlik, suv bilan yaxshi aralashadi. Uning tuzilishi piridining 6 atom vodorod biriktirish yoki 1,5-dibrompentan va ammiakdan hosil bo'lishi orqali isbotlangan.



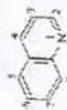
Piperidin sanoatda piridinini katalitik qaytarish orqali olinadi.

Piperidin molekulasida xuddi sikloheksan kabi «kreslo»ga o'xshash tuzilishga ega.

Piperidin alifatik aminlarning xossalari qaytaradi. Uning asoslik xossalari piridinikiga nisbatan katta bo'lib, dietilaminikiga yaqin. Ikkilamchi alifatik aminlarga o'xshab, imin guruhi yodori turli qoldirlarga (alkil, atsil-, nitroza) almasha oladi. Oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Piperidin hosilalari tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladi.

46-mavzu. Xinolin, izoxinolin. Tuzilishi, olinishi, xossalari va ishlatilishi.

Xinolin. Xinolinni α , β -benzopiridin yoki naftalin halqasidagi α -holatdagi CH-guruhining azotga almashinishidan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin.



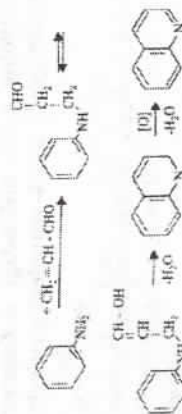
Xinolinning ayrim hosilalari tasodifiy nom bilan ataladi, ya'ni 2-metilxinolin, odatda, xinaldin, 4-metilxinolin esa lepidin deb ataladi.

Xinolinni birinchi marla 1834-yili Runge toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olgan. Ko'pchilik xinolin hosilalari neft tarkibidan ajratib olingan.

Xinolin halqasi xinolin guruhli alkaloidlarning asosiy qismini tashkil etadi. Xinolin asoslari o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda piridin asoslariga nisbatan kam eriydi, suv bug'i bilan birga uchadi.

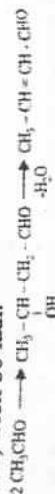
Xinolin va uning hosilalarining olinish usullari. Xinolinning tuzilishi qator sintezlar asosida tasdiqlangan. Xinolin asoslarini olishning eng muhim usullaridan biri Skraup reaksiyasi (usuli) hisoblanadi. Bu reaksiya glitserinni anilin bilan konsentrlangan sulfat kislotada qizdirishga asoslangan. Hosil bo'lgan oraliq modda nitrobenzol yoki vanadiy kislotasi ishtirokida oksidlanib xinolonga aylanadi.

Glitserin sulfat kislotada ishtirokida dehidratlanib akroleinga aylanadi. Akrolein anilin bilan anilinpropion aldegidini hosil qiladi. Hosil bo'lgan anilin propion aldegid suvni yo'qotib, digidroxinoliniga aylanadi. Digidroxinolin oksidlanib xinolin hosil boladi:



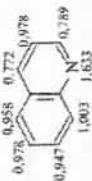
Akroleinning anilin gomologlari yoki uning galogensulfo- va boshqa guruh saqlagan hosilalari bilan reaksiyasi orqali turli xinolin birikmalarini olish mumkin.

Skraup reaksiyasining kashf etilishiga Debner va Millen tomonidan taklif etilgan xinaldin sintezi asos bo'lgan. Bunda aromatik amin, aldegid va xlorid kislotada birgalikda qizdiriladi. Agar bunda sirkada aldegid ishlatilsa 2-metilxinolin (xinaldin) hosil bo'ladi:

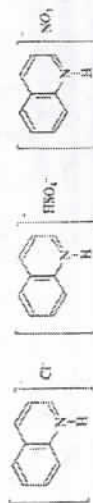


Fizik xossalari. Xinolin suvda yomon eriydigan, 338°C da qaynaydigan, yoqimsiz hidli suyuqlik.

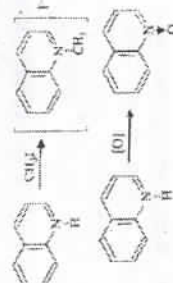
Kimyoviy xossalari. Xinolin fizik va kimyoviy xossalari bilan piridinga o'xshaydi. Xinolin halqasida elektronlar quyidagi tartibda taqsimlangan:



Piridin kabi xinolin ham gidroksid (I), sulfat (II) va nitrat (III), pikrat hosil qiladi:

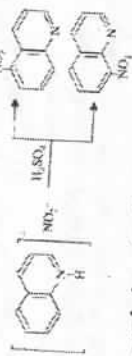


Xinolin uchlamchi aminlar kabi to'rtlamchi ammoniy tuzlari, N-oksid va boshqalarni hosil qiladi:

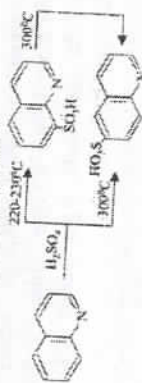


Xinolin va uning hosilalari benzol hamda piridin uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Bunda ikkinchi halqa o'rinbosar vazifasini o'taydi. Bunda hujum asosan 5 va 8 holatlarga yo'naladi.

Xinolin nitritning sulfat kislotadagi aralashmasi bir soat mobaynida qizdirilmasdan qoldirilganda 5 va 8-nitroxinolin aralashmasi hosil bo'ladi:

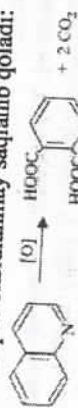


Sulfolashda ham reaksiya xinolinidagi benzol halqasi hisobiga boradi. Konsentrlangan sulfat kislotasi ta'sirida 220 - 230°C da 8-xinolinsulfokislota, 300°C da 6-xinolinsulfokislota izomerlanadi:



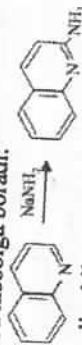
Xinolin atsilash reaksiyasiga kirishmaydi. Agar 8-holatda elektrodning o'rtnbosar bo'lsa atsilash 5-holatdagi vodorod hisobiga boradi.

Xinolin ishqoriy muhitda kaliy permanganat bilan oksidlanganda 2,3-piridin karbon (xinolin) kislotani hosil qiladi. Agar benzol halqasida nitroguruh bo'lganda ham piridin halqasi oksidlanmay saqlanib qoladi:

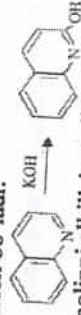


Nukleofil reagentlar bilan xinolinidagi piridin halqasi reaksiyaga kirishadi.

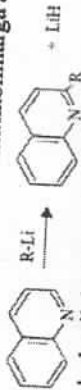
1. Xinolining natriy amidi bilan ta'sir etilganda almashinish piridinidagi kabi α -holatdagi vodorod hisobiga boradi:



2. O'yuvechi kaliy bilan 250-260°C da qizdirilganda karbostiril deb ataluvchi α -oksixinolin hosil bo'ladi:



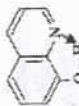
3. Litiy alkillar xinolinli alkillar α -alkixinolinlarga aylantiradi:



Xinolinning ko'p hosilalari dori-darmonlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Xinolin hosilalari orasida 8-oksixinolin (oksil)ning ahamiyati katta. U Skraup reaksiyasi yordamida o-aminofenol va akroleindan olinadi:

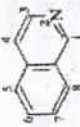


8-Oksixinolin ichki molekulyar vodorod bog' hosil qiladi. Shuning uchun u past suyuqlanish (75-76°C) haroratga va suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qilish xususiyatiga ega:



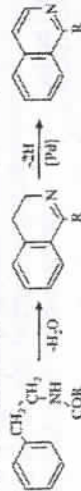
8-Oksixinolin bir qator metallar bilan suvda erimaydigan komplekslar «xelatlar»ni hosil qiladi. Shuning uchun 8-oksixinolin ko'pchilik metallarni aniqlashda ishlatiladi.

Izoxinolin.



Izoxinolin ham xinolin kabi jipslashgan piridin va benzol halqalaridan tashkil topgan. Izoxinolini naftalin halqasining β -holatidagi-CH-guruhi azot atomi bilan almashinishidan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin.

Izoxinolin - β -feniletilaminning atsil hosilalarini fosfor (V)-oksid bilan qizdirib olinadi. Bu Bishler-Napirolovskiy reaksiyasi deyiladi.



Izoxinolin oksidlanganda benzol va piridin halqalari ham oksidlanadi. Bunda sinxomeron va flal kislotalari aralashmasi hosil bo'ladi.

47-mavzu. Olti a'zoli bir nechta geteroatomli geterotsikliklik birikmalar

Olti a'zoli bir nechta geteroatomli geterotsikliklik birikmalar kimyoviy xossalari, olinish usullari bo'yicha tushuncha hosil qilish

47-mavzu. Uglevodlar va monosaxaridlar

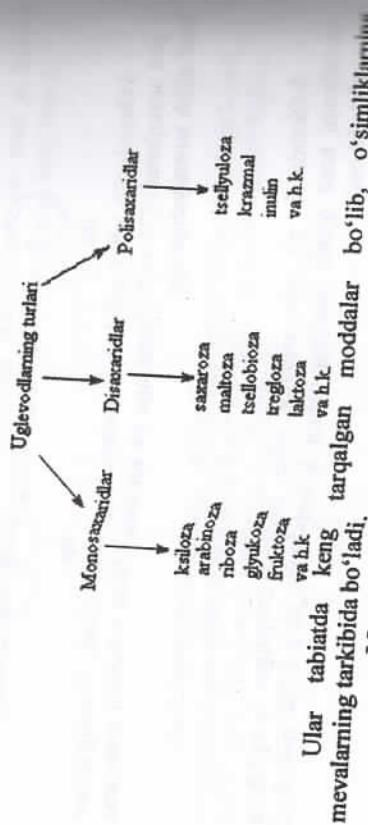
Uglevodlarning sinflanishi

Tabiatda organik birikmalarning shunday katta bir guruhi mavjudki, ularning tarkibida uglerod atomi bilan suv ma'lum bir nisbatda bo'ladi, ya'ni $C_n(H_2O)_m$. Bular oksialdegidlar yoki oksiketonlarga o'z xususiyatlari bilan yaqin turadilar.

Uglevodlar 3 katta guruhga bo'linadilar:

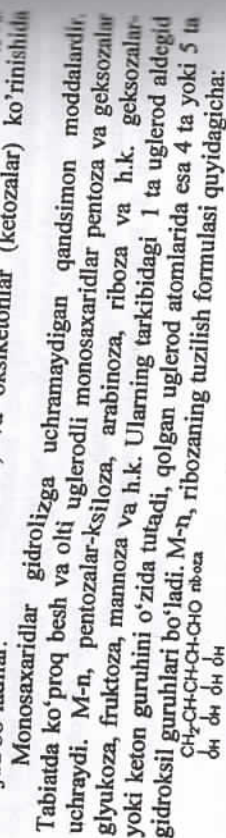
- 1) Monosaxaridlar (monozalar)
- 2) Disaxaridlar (oligosaxaridlar).

3) Polisaxaridlar



Monosaxaridlarning (monozalar) sinflanishi.

Tabiatda ko'proq besh va olti uglerodli monosaxaridlar qandimon moddalaridir. Uchraydi. M-n, pentozalar-ksuloza, arabinoza, riboza va h.k. geksozalar yoki keton guruhini o'zida tutadi, qolgan uglerod atomlarida esa 4 ta yoki 5 ta gidroksil guruhilari bo'ladi. M-n, ribozaning tuzilish formulasi quyidagicha:



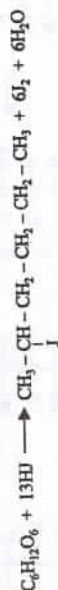
Keltirilgan birikmalarning ichida riboza, 2-dez-oksiriboza, glyukoza va shirin mevalarda ko'p bo'ladi.

Geksozalarning tabiatda ikki turi - glyukoza va fruktoza keng tarqalgan. Glyukoza oksialdegid, fruktoza esa oksiketol hisoblanadi.

Monozalarning tuzilishini isbotlovchi reaksiyalar.

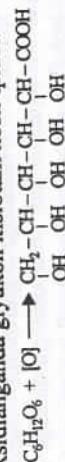
Glyukoza va fruktoza tuzilishini quyidagi reaksiyalar yordamida isbotlangan:

1. Glyukoza va fruktoza vodorod yodid bilan qaytarilganda 2-yodgeksan hosil bo'ladi:

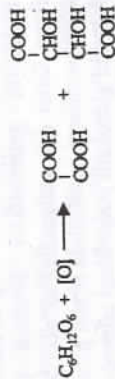


Bu glyukoza va fruktoza molekulasining to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilganligini ko'rsatadi.

2. Glyukoza oksidlanganda glyukon kislotani hosil qiladi:



Bu reaksiya glyukozaning tuzilishida aldegid guruhini borligini isbotlaydi. Fruktoza oksidlanganda vino va shavel kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:

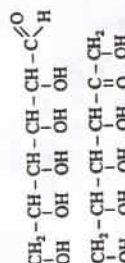


Bu fruktozaning tuzilishida keton guruhini borligini isbotlaydi.

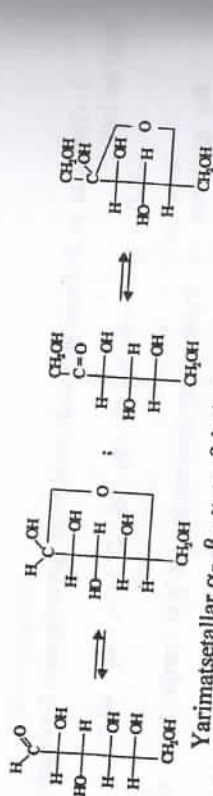
Glyukoza va fruktoza 5 molekula sirka ангидриди bilan ta'sir etib pentasetil fruktozani va pentasetil glyukozani hosil qiladi. Bu ularning molekulasida 5 ta gidroksil guruhini borligidan dalolat beradi.

Glyukoza va fruktozani ochiq va yopiq zanjirli shakli.

Yuqoridagilarga asoslanib, glyukoza va fruktoza uchun quyidagi tuzilish formulalarini yozish mumkin:

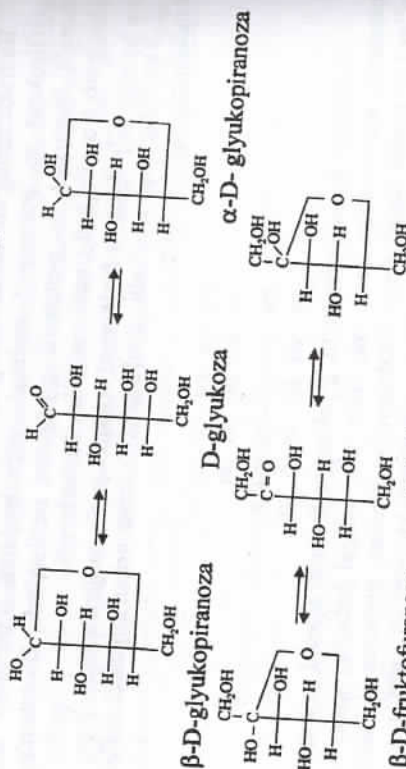


Yuqoridagi formulalarga ko'ra, glyukoza va fruktoza aldegid va ketonlar xossalari takrorlashlari kerak edi, lekin ular aldegid ketonlar uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, glyukoza va fruktoza NaHSO₃, fuksinsulfit kislotasi bilan reaksiyaga kirishmaydi. glyukoza va fruktozadagi 5 ta -OH guruhini bir xil xususiyatga ega bo'lishi kerak edi. Lekin ularning bitta -OH guruhini qolgan 4 tasidan farq qiladi. Glyukoza CH₂OH va Ag₂O ta'sir etirilganda pentametilglyukoza hosil bo'ladi. glyukoza va fruktoza etirilganda monometilglyukoza hosil bo'ladi. glyukoza va fruktoza alkallanganda ularning aldegid va ketonlarga xos xususiyatlar yo'qoladi. Yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslanib glyukoza va fruktoza molekularini yarim atsetallar ko'rinishida yozish mumkin bo'ladi:

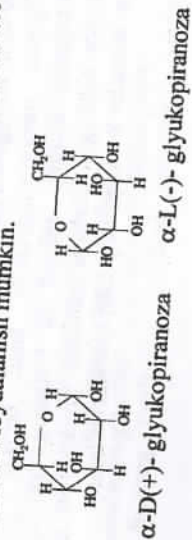


Yarimatsetallar α -, β -, γ - va δ -holatlardagi gidroksil guruhi hisobiga hosil bo'lishlari mumkin. δ -holatdagi gidroksillar hisobiga hosil bo'lgan yarimatsetallar barqaror bo'ladi. Karbonil guruhi hisobiga hosil bo'lgan atomidagi gidroksil vodorodi hisobiga hosil bo'lgan gidroksil kislorod va 5-uglerod gidroksili deyiladi. Agar glyukozaning ochiq zanjirli tuzilishida 4 ta simmetrik uglerod atomi bo'lib, u 16 ta optik izomer hosil qila olsa, yarimatsetal shaklida 6-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma piran, 5-a'zoli kislorodli bo'lgan siklik yarimatsetallarni nomlashda ularni piran yoki furanning hosilalari deb qaraladi. Glyukozid gidroksili yuqoridagi tetraedring o'ng tomonida bo'lsa α , chap tomonida bo'lsa β harflari bilan ko'rsatiladi.

6-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma piran, 5-a'zoli kislorodli bo'lgan siklik yarimatsetallarni nomlashda ularni piran yoki furanning hosilalari deb qaraladi. Glyukozid gidroksili yuqoridagi tetraedring o'ng tomonida bo'lsa α , chap tomonida bo'lsa β harflari bilan ko'rsatiladi.



D va L harflari bu yerda konfiguratsiyani belgilaydi. + va - ishoralari esa burishni ifodalaydi. Monosaharidlar molekulasini ifodalashda Xeours taklif etgan perspektiv formulalardan foydalanish mumkin.

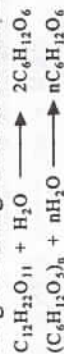


α -D-(+)- fruktofuranoza

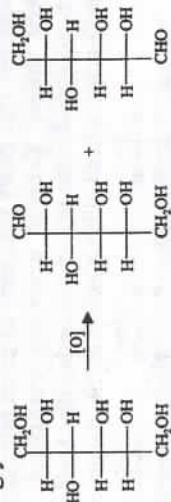
Monosaxaridlarning olinish usullari.

Monosaxaridlar asosan tabiiy xomashyolardan olinadi.

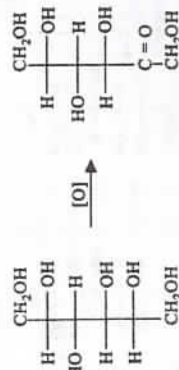
1. Di- va polisaxaridlar gidrolizlanganda monosaxaridlar hosil bo'ladi:



2. Ko'p atomli spirtlarni oksidlaganda monosaxaridlar hosil bo'ladi. Masalan, D-sorbit oksidlanganda qaysi CH_2OH - ni oksidlanishiga qarab D-glyukoza yoki L-glyukoza hosil bo'ladi:



3. D-sorbitni enzimlar ishtirokida oksidlanganda ketosorboza hosil bo'ladi:



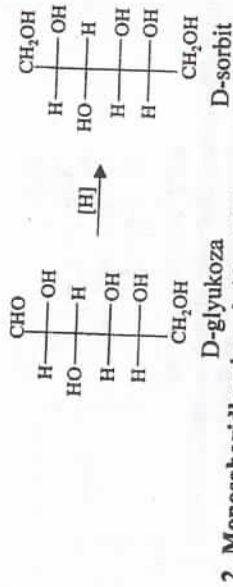
Bulardan tashqari, monosaharidlarni oksinitril sintezi yordamida hosil qilish mumkin. Buni biz monosaharidlarning kimyoviy xossalari ko'rib o'tamiz.

Monosaxaridlarning fizik va kimyoviy xossalari.

Fizik xossalari. Monosaharidlar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi shirin ta'mga ega. Optik jihatdan faol.

Kimyoviy xossalari. Monosaharidlar spirtlarni, karbonilli birikmalarni va yarimatsetallarni xossalarni takrorlaydilar.

1. Monosaharidlarning qaytarilishi. Monosaharidlar vodorod, lityi aluminiiy gidrid, natriy bor gidrid ta'sirida qaytarilganda ko'p atomli spirtga aylanadilar.



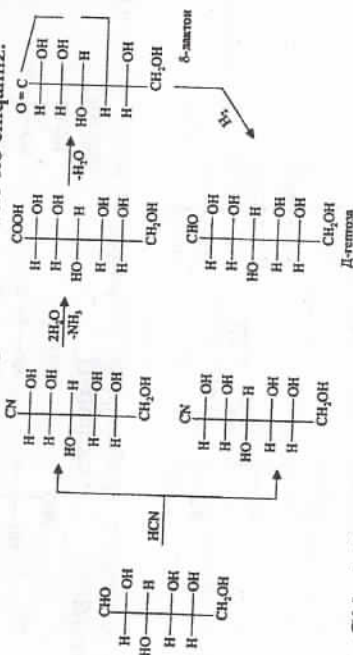
2. Monosaharidlarning oksidlanishi. Monosaharidlari oksidlanganda bir yoki ikki asosli oksikislotalarni hosil qiladilar.



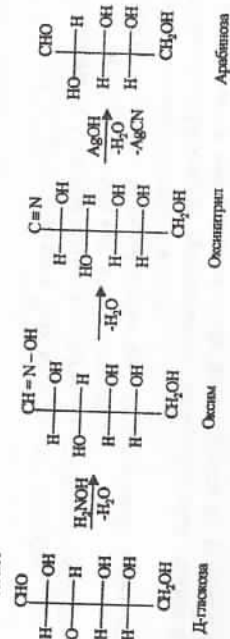
Oksidlovchi sifatida gipoxlorid yoki gipobromid kislotalardan foydalaniladi:

Ajralib chiqadigan HBr kalsiy yoki bariy karbonat bilan neytrallanadi.

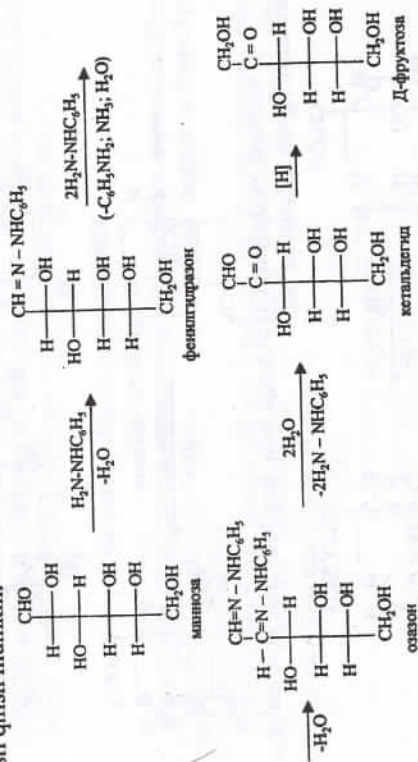
3. Oksinitril sintezi. Zanjirni uzaytirish reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida quyi monosaharidlardan yuqori monosaharidlari hosil qilish mumkin. Buni glyukozadan D-glyukoza hosil qilish misolida ko'rib chiqamiz:



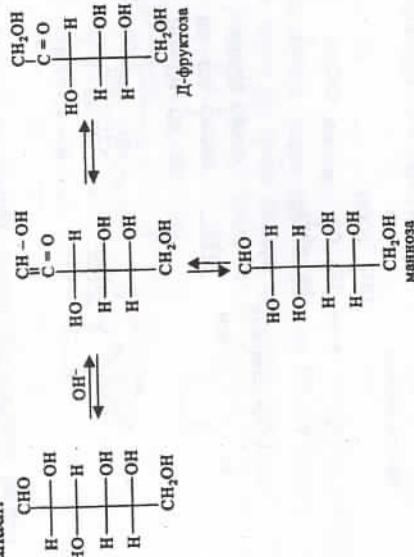
4. Gidrokislaminning ta'siri. Zanjirni qisqartirish reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida yuqori monosaharidlardan quyi monosaharidlarga o'tish mumkin bo'ladi:



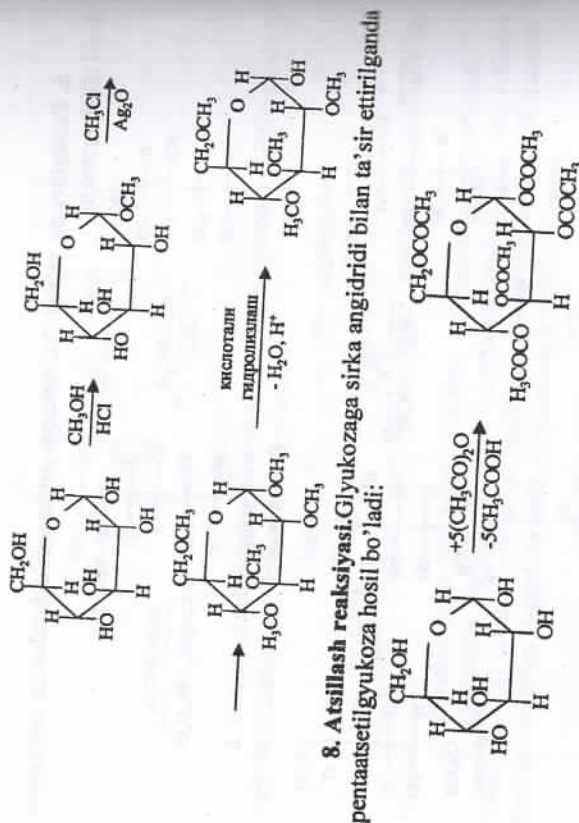
5. Fenilgidrazin ta'siri. Bu reaksiya yordamida aldotalardan ketozalarni hosil qilish mumkin:



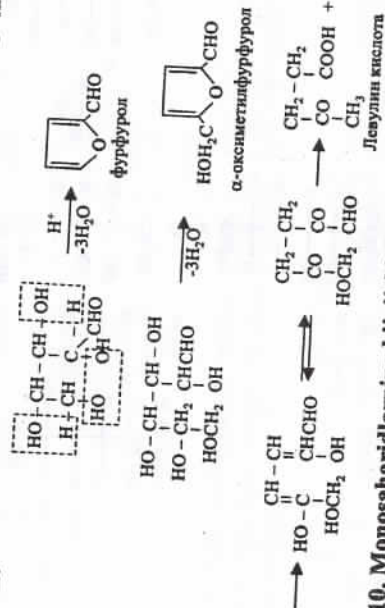
6. Ishqorlar ta'siri. Monosaharidlarga ishqorlar ta'sir etirilganda izomerlanadilar. Masalan, glyukoza ishqor ta'sirida fruktoza va mannozga izomerlanadi:



7. Alkillash reaksiyasi. Monosaharidlari alkallanganda ular yarimatsetallar shaklida reaksiyaga kirishadilar, ularga metil spirti bilan xlorid kislotasi aralashmasi ta'sir etirilganda alkallash glyukozid gidrokislili hisobiga boradi. Metil xlorid bilan kumush oksidi aralashmasi ta'sir etirilganda esa qolgan 4 ta gidrokislil guruhi alkallanadi va pentametil-D-glyukozani hosil qiladi.



9. **Degidratlash reaksiyasi.** Pentozalarga suyutilirilgan sulfat kislotada oksimetilfurfural hosil bo'ladi. Oksimetilfurfural beqaror bo'lganligi sababli gidrolizlanib lavulin kislotaga aylanadi:



10. **Monosaharidlarning bijg'ishi.** Monosaharidlar fermentlar ishtirokida etil spirti, sut kislotasi, moy kislotasi, atseton, glitserin va boshqa mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:



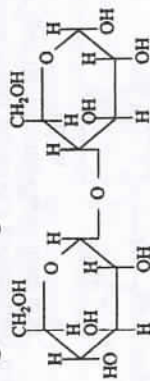
Glyukoza, fruktoza, ksiloza va ularning ishtirokchiligi.

Glyukoza va fruktoza uzum va boshqa shirin mevalar tarkibida, mannoza esa arpada va apelsin po'chog'ida bo'ladi. Glyukoza va fruktoza muhim oziq-ovqat mahsulotlari. Monosaharidlar oziq-ovqat sanoatida ahamiyatga ega.

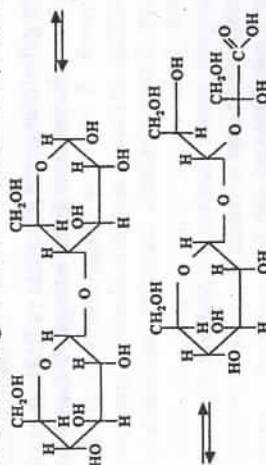
48-mavzu. Di- va polisaxaridlar

Disaxaridlar (biozlar) gidrolizlanganda ikki molekula monosaxaridlarni hosil qiladilar. Disaxaridlar ikkiga - qaytariladigan va qaytarilmaydigan disaxaridlarga bo'linadilar.

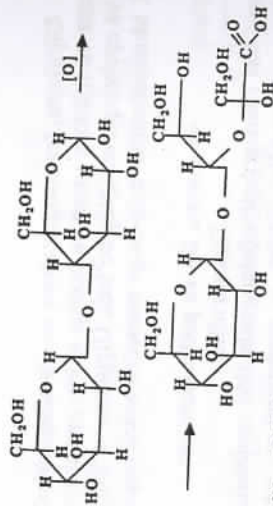
Qaytarilmaydigan disaxaridlarga tregaloza (qo'ziqorin shakari) misol bo'ladi. Bu disaxarid tautomeriyaga uchramaydi. Chunki efir bog'i ikkita glyukozid gidroksili hisobiga hosil bo'lgan.



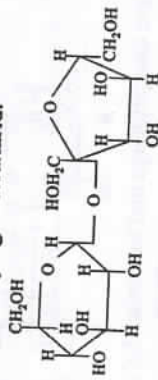
Qaytariladigan disaxaridlarga mal'toza misol bo'ladi (solod shakari):



Maltoza tautomeriyaga uchray oladi. Chunki efir bog' hosil bo'lishida faqat bitta glyukozid gidroksili ishtirok etadi. U ochiq aldegid guruhini saqlaydi. Shuning uchun karbonil guruhi uchun xos bo'lgan reaksiyalarni barchasiga kirisha oladi.



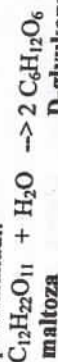
Alohida vakillari. Maltoza, sellobioza, laktoza (sut shakari) saxaroza, Saxaroza. Disaxaridlilar orasida saxaroza (qand lavlagi shakari, shakar-qamish shakari) tabiatda keng tarqalgan. U qand lavlagidan (quruq lavlagidan tarkibida 28% gacha saxaroza bor), shakar-qamishdan olinadi. Saxaroza fruktoza bilan glyukozadagi glyukozid gidroksillari hisobiga suv chiqib ketishi natijasida hosil bo'lgan qaytarilmaydigan disaxarid:



Saxaroza gidrolizlanganda glyukoza va fruktoza hosil qiladi.

O'ngga buruvchi saxaroza gidrolizlanganda burish burchagini o'zgartiradi va chapga buruvchi fruktoza va o'ngga buruvchi glyukoza aralashmasi hosil bo'ladi. Bu hodisaga inversiya deyiladi. Hosil bo'lgan aralashmani esa - sun'iy asal yoki invert shakar deyiladi. Inversiya katalizatori bo'lib fermentlar va kislotalar xizmat qiladi.

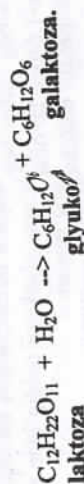
Maltoza yoki solod shakari. Maltoza kraxmalga solod (undirilgan bug/doy mayyasi) tarkibidagi diastoz fermenti ta'sir etirilganda hosil bo'ladi, shuning uchun u solod shakari deb ham yuritiladi. Maltoza gidrolizlanganda ikki molekula glyukozaga parchalanadi:



D-glyukoza
Maltoza qaytaruvchi disaxaridlilar gruppasiga kiradi, chunki feling suyuqligini qaytaradi, "kumush kuzgu" reaksiyasini beradi, fenilgidrazin bilan finilgidrozon hosil qiladi. Bu hol maltoza molekulasida osonlikcha aldegid gruppasiga o'ta oladigan bitta erkin yarimatsetal gidroksil borligini ko'rsatadi. Maltoza tuzilishini aniqlash uchun mukammal metallash usulidan foydalanilgan. Natijada, maltoza molekulasidagi ikki glyukoza qoldigini bog'lovchi kislorod ko'priklari birinchi α -glyukoza qoldigidagi birinchi uglerod atomini ikkinchi α -glyukoza qoldigidagi to'rtinchi uglerod atomi bilan bog'lashi aniqlangan. Hosil bo'lgan bog' 1-, 4-glyukozid bog' deb yuritiladi.

Maltoza suvli eritmada yoki suv va spirt aralashmasidan bir molekula suv bilan kristallanadi: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. Kristalloid sh shakari shirinligining temperaturasiga ega emas. Uning shirinligi qand va pivo ishlab chiqarish taxminan 0, 6 ulushini tashkil etadi. Maltoza viy nomi uni sudan olinishi sanoatda oraliq mahsulot hisoblanadi.

Sut shakari yoki laktoza. Bu saxaridin suvi tarkibida 4-5, 5%, tufayli kelib chiqqan (lotincha lactum-sut) U sig'inganda glyukoza va uning ayollar sutida 5, 5-8, 4% bo'ladi. Laktoza gidroliz izomeri galaktoza hosil bo'ladi:



Laktoza qaytaruvchi disaxaridlarga kiradi, chunki uning molekulasida erkin yarimatsetal gidroksil gruppasi bor. Laktoza boshqa shakarlardan gigroskopik emasligi bilan farqlanadi, shuning uchun shakar bilan oson gidrolizlanuvchi dori saqlovchi biror xil porash katta, chunki u muhim laktoza ishlatiladi. Laktozaning ahamiyati g'oyat hayvonlarning o'sayotgan ozuqa modda bo'lib, odam va sut emizuvchi organizmi uchun ayniqsa zarur.

Polisaxaridlarning sinflanishi. Sellyuloza va kraxmal elementar zvenosining tuzilishi.

Shakarga o'xshagan disaxaridlardan kraxmal va sellyuloza tabiatda keng tarqalgan. Ular glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Polisaxaridlarning molekulasida hosil bo'lgan glyukozid va uglevodlaridagi gidroksil guruhlari ishtirok etadi. Ayrim hollarda oltinchi gidroksil har bir $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ umumiy formula bilan ifodalanadi.

Kraxmal va sellyuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n yoki $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ umumiy formula bilan ifodalanadi.



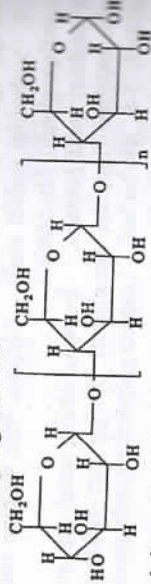
Sellyulozaning

Kraxmalning elementar zvenosi elementar zvenosi

Kraxmal. Kraxmal o'simliklar (kartoshka, don makkun modda. Qaytaruvchanlik yig'ilgan. Texnikada kartoshkadan olinadi. Oq kraxmal eriydigan kraxmal deksinlar xususiyatiga ega emas. Kraxmal gidrolizlanganda fermenti ishlatilsa maltoza, mal'toza hosil bo'ladi. Katalizator sifatida solod sulfat kislotasi ishlatilsa glyukozaga gidrolizlanadi.

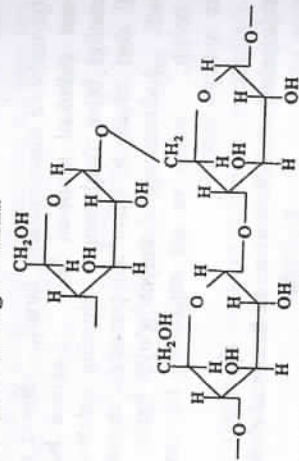
Kraxmal ikkita polisaxarid – amiloza (20 – 30%) va amilopektin (70 – 80%) dan tashkil topgan.

Amiloza 1,4-bog' bilan bog'langan bir necha yuz glyukoza qoldig'idan tashkil topgan va tarmoqlangan emas:



Amilopektin yuksak darajada tarmoqlangan molekula bo'lib, 20 dan 14 tacha α -1,4-bog' bilan bog'langan glyukoza qoldig'idan tashkil topgan, ayrim zanjirlari α -1,6-bog'lar bilan bog'langan.

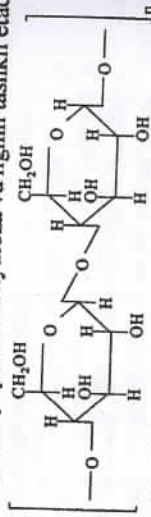
Amilopektin molekulasining tuzilishi.



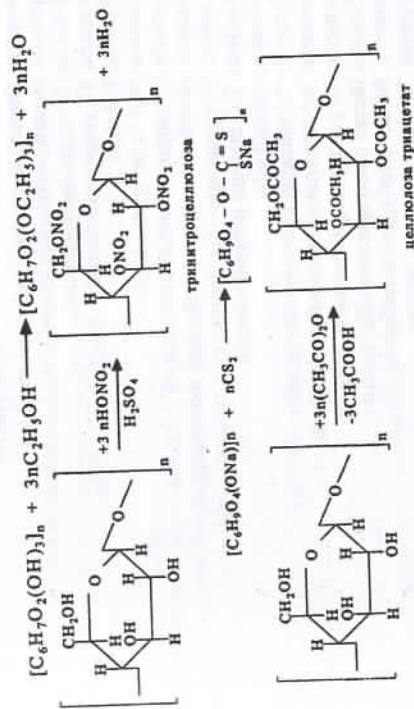
Kraxmal oziq-ovqat mahsulotlari tarkibiga kiradi. yelimlar tayyorlashda, glyukoza olishda ishlatiladi.

Sellyuloza

Sellyuloza. Sellyuloza tabiatda keng tarqalgan. O'simlik to'qimalari sellyulozadan tashkil topgan. Paxta, filtr qog'oz tarkibida 96% gacha sellyuloza bo'ladi. Yog'ochning asosiy qismini sellyuloza va lignin tashkil etadi:



Sellyuloza gidrolizlanganda oraliq mahsulot orqali glyukoza hosil bo'ladi. Sellyuloza Shveyser reaktivi (mis oksidining ammiakdagi eritmasi)da, rux xloridning to'yinmagan eritmasida, konsentrlangan sulfat kislotada eriydi. Sellyulozadagi bir, ikki yoki uch gidroksil guruhini turli funksional guruhlariga almashtirib uning effirlarini, **nitrotsellyuloza**, **atsetat sellyuloza** va sellyuloza ksantogenatini hosil qilish mumkin:



Tirnitrotsellyuloza tutunsiz porox tayyorlashda, dinitro- va nitro sellyulozalar (**koloksilin**) esa nitrolaklar tayyorlashda, koloksilin bilan kanfora aralashmasi (1/3 nisbatda) **selluloid** deb atalib, kinolentalar, qo'g'irchoqlar tayyorlashda ishlatiladi. Shuning uchun sellyuloza xalq xo'jaligida katta ahamiyatga egadir.

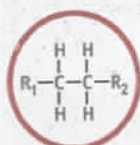
Mundarija

1-mavzu. Organik kimyoning predmeti va vazifalari.....	1
2-mavzu. Organik birikmalarda kimyoviy bog' larning hosil bo'lishi.....	31
3-mavzu. To'yingan uglevodorodlar.....	31
4-mavzu. To'yingan uglevodorodlar xossalari va islatilishi.....	36
5-mavzu. Koksizlash.....	36
6-mavzu. Neft va uni qayta ishlash.....	37
7-mavzu. To'yingan uglerod atomida nukleofil o'rin olish va elimirlanish reaksiyalari.....	38
8-mavzu. Alifatik qator uglevodorodlarning monogalogenli hosilalari.....	40
9-mavzu. To'yingan uglevodorodlarning ko'p galogenli hosilalari.....	51
10-mavzu. To'yingan galogenbirikmalar.....	56
11-mavzu. Sikloalkanlar.....	58
12-mavzu. To'yinmagan uglevodorodlar (alkanlar, olefinlar).....	59
13-mavzu. To'yinmagan uglevodorodlar. Alkadienlar.....	68
14-mavzu. To'yinmagan uglevodorodlar. Alkinlar.....	80
15-mavzu. Benzol qatori uglevodorodlari tuzilishi.....	88
16-mavzu. Benzol qatori uglevodorodlarning xossalari.....	99
17-mavzu. To'yingan bir atomli spirtlar.....	108
18-mavzu. Ko'p atomli spirtlar.....	117
19-mavzu. Uch va ko'p atomli spirtlar. To'yinmagan spirtlar.....	123
20-mavzu. Bir atomli fenollar.....	126
21-mavzu. Ikki va ko'p atomli fenollar. Ikki atomli fenollar.....	130
22-mavzu. Oddiy efirlar.....	137
23-mavzu. Alifatik - aldegid va ketonlar.....	140
24-mavzu. Aromatik aldegid va ketonlar.....	144
25-mavzu. To'yingan bir asosli karbon kislotalar.....	153
26-mavzu. To'yinmagan bir asosli karbon kislotalar.....	161
27-mavzu. Aromatik bir asosli karbon kislotalar.....	169
28-mavzu. Ikki asosli to'yingan kislotalar.....	171
29-mavzu. To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar.....	174
30-mavzu. Aromatik ikki asosli karbon kislotalar.....	177
31-mavzu. Yog'lar va moylar, ularning tuzilishi va xossalari.....	178
32-mavzu. Nitrobirikmalar.....	180
33-mavzu. Alifatik aminlar.....	184
34-mavzu. Aromatik aminlar.....	191
35-mavzu. Diazo- va azobirikmalar.....	194
36-mavzu. Ko'p xalqli aromatik uglevodorodlar.....	200
37-mavzu. Metallorganik birikmalar.....	208
38-mavzu. Bir asosli oksikislotalar.....	214
39-mavzu. Ikki va uch asosli oksikislotalar.....	216
40-mavzu. Aromatik oksikislotalar.....	220
41-mavzu. Aminokislotalar.....	222
42-mavzu. Peptidlar va oqsillar.....	225
43-mavzu. Besh a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar.....	230
44-mavzu. Besh a'zoli ikki geteroatomli uch va undan ortiq geteroatomli geterotsiklik birikmalar.....	238
45-mavzu. Olti a'zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar.....	256
46-mavzu. Xinolin, izoxinolin. Tuzilishi, olinishi, xossalari va islatilishi.....	259
47-mavzu. Uglevodorodlar va monosaxaridlar.....	268
48-mavzu. Di- va polisaxaridlar.....	271
	279

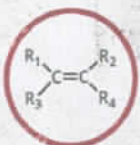
FUNCTIONAL GROUPS IN ORGANIC CHEMISTRY

FUNCTIONAL GROUPS ARE GROUPS OF ATOMS IN ORGANIC MOLECULES THAT ARE RESPONSIBLE FOR THE CHARACTERISTIC CHEMICAL REACTIONS OF THOSE MOLECULES. IN THE GENERAL FORMULAE SHOWN BELOW FOR EACH FUNCTIONAL GROUP, 'R' REPRESENTS THE REST OF THE MOLECULE, AND 'X' REPRESENTS ANY HALOGEN ATOM.

● HYDROCARBONS ● SIMPLE OXYGEN HETEROATOMICS ● HALOGEN HETEROATOMICS ● CARBONYL COMPOUNDS ● NITROGEN-BASED ● SULFUR-BASED ● AROMATIC



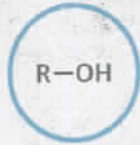
ALKANE
Naming: -ane
e.g. ethane



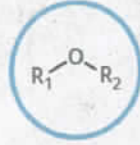
ALKENE
Naming: -ene
e.g. ethene



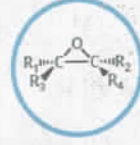
ALKYNE
Naming: -yne
e.g. ethyne



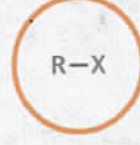
ALCOHOL
Naming: -ol
e.g. ethanol



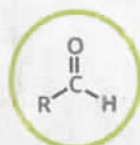
ETHER
Naming: -oxy-ane
e.g. methoxyethane



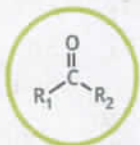
EPOXIDE
Naming: -ene oxide
e.g. ethene oxide



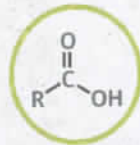
HALOALKANE
Naming: halo-
e.g. chloroethane



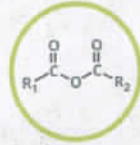
ALDEHYDE
Naming: -al
e.g. ethanal



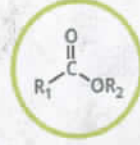
KETONE
Naming: -one
e.g. propanone



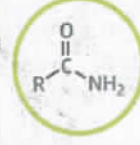
CARBOXYLIC ACID
Naming: -oic acid
e.g. ethanoic acid



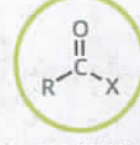
ACID ANHYDRIDE
Naming: -oic anhydride
e.g. ethanoic anhydride



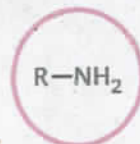
ESTER
Naming: -yl -oate
e.g. ethyl ethanoate



AMIDE
Naming: -amide
e.g. ethanamide



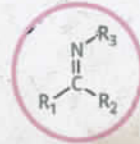
ACYL HALIDE
Naming: -oyl halide
e.g. ethanoyl chloride



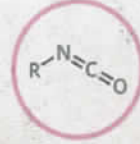
AMINE
Naming: -amine
e.g. ethanamine



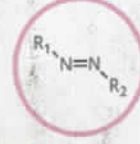
NITRILE
Naming: -nitrile
e.g. ethanenitrile



IMINE
Naming: -imine
e.g. ethanimine



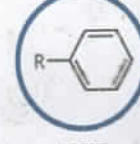
ISOCYANATE
Naming: -yl isocyanate
e.g. ethyl isocyanate



AZO COMPOUND
Naming: -azo-
e.g. azoethane



THIOL
Naming: -thiol
e.g. methanethiol



ARENE
Naming: -yl benzene
e.g. ethyl benzene