

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

ORGANIK KIMYO

fanidan uslubiy qo'llanma

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`lmas darajadadir. Uglerod birikmalarining bog`lanish tartibi, fazoviy tuzilishi, molekulada atomlarning o`zaro ta`sirlashuvi hamda moddalarning reaksiya qobiliyatini organik kimyo o`rganadi.

Organik kimyoni hozirgi paytdagi vazifasi talab qilingan xossalari 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 organik 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 kislota: sirka, chumoli, benzoy 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 xisoblansada, bu kurash organik sintez va organik analiz yo`nalishlarini rivojlanishiga turtki bo`ldi.

Organik moddalarni birinchi bo`lib nemis kimyogari F. Vyoler amalga oshirdi. 1824 yilda u ditsiandan oksalat kislota, 1828 yilda esa ammoniy tsianatdan mochevina sintez qilinganini kuzatdi. Organik moddalarni elementar analizi uslublari ishlab chiqildi: J. Dyuma azotni miqdoriy aniqlashni, Yu. Libix esa vodorod va

uglerodni miqdoriy aniqlashni ishlab chiqdilar. XIX asr o'rtalarida organik sintez juda keng tarqaldi. 1845 yilda G. Kolbe sirka 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 metilenyodiddan 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'ysunishini aniqladilar. Ammo kimyoni organik va anorganikka bo'linishi saqlanib qoldi. Bo'linish kriteriysi 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 almashtirish natijasida ularni hosilalari hosil bo'ladi. Shunga mos holda uglerod atomlarini boshqa atomlarga (geteroatomlarga) almashtirib yangi moddalar va geterotsikllar olish mumkin. Organik moddalarni tuzilish printsipli 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 sistemalaydi. 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. Yuqorida aytilganlarni organik kimyoni rivojlanish tarixida ko'rish mumkin.

Birinchi davr – kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratilishigacha boʻlgan davr (1820-1860) – tabiiy organik moddalarni sintez qilishga boʻlgan intensiv urinishlar. Tadqiqotlar yigʻilmagan va bogʻliqliklar aniqlanmagan. Bu davrni F. Vyoler oʻzini Y. Bertseliusga xatida juda yaxshi ifodalagan: «Organik kimyo hozir xohlagan odamni aqldan ozdirishi mumkin. Men uni gʻaroyib narsalar va hodisalarga boy oʻrmon sifatida tasavvur qilaman, unga kirishga odam choʻchiydi». Bu davr tuzilish nazariyasi paydo boʻlishi bilan tugab, bu nazariya asosida son-sanoqsiz yangi gʻoyalar tugʻildi.

Elektron nazariya paydo boʻlishigacha boʻlgan 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 boʻyoqlar sintez qilindi. Sintetik boʻyoqlar kimyosi rivojlandi, birinchi sintetik dorivor moddalar yaratildi. Stereokimyo asoslari paydo boʻldi (1874).

XX asrning birinchi oʻn yilligida organik kimyoga tahlilni yangi – fizik usullari, elektron nazariyalar kirib keldi, sunʼiy 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 qoʻllanilmoqda, uning yordamida birikmalarni strukturasini va reaksiya mexanizmlarini aniqlash oson kechmoqda. Zamonaviy organik kimyo organik moddalarga maʼlum guruhlarni kiritish boʻyicha oʻziga xos usullarga ega, moddalarni tozalash va ajratishni ilgʻor yoʻllarini qoʻllamoqda. 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 strukturali tabiiy moddalar sintez qilingan: strixinin va morfin alkaloidlari, oʻsimliklarni yashil pigmenti xlorofill, vitamin B₁₂ (R. Vudvord), 30 dan ortiq aminokislota qoldigʻiga ega polipeptidlar: masalan, 51 ta aminokislota qoldigʻiga 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 oraliq mahsulotlar va komplekslarni reaksiya qobiliyati va strukturasini aniqlashda kvant mexanikasini qoʻllash. Reaksiya mexanizmlariga yangi qarashlarni vujudga keltirish.

2. Kvant-mexanik hisoblar, konformatsion taxlil, “tuzilish – xossa” korrelyatsiyalarini aniqlash, reaksiya yoʻnalishini 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, rentgenostruktur 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. Oʻsimlik va hayvonlar organizmlarida boradigan fotokimyoviy va katalitik jarayonlarni modellashtirish, 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 hodisalari 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 sohalarda qattiq jism fizikasi bilan bog`langan bo`ladi. Qattiq holatida yarim o`tkazgich va metallar (organik yarimo`tkazgichlar va «organik metallar») xossalari 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`mirni quruq haydash mahsulotlarini o`rganishidan, benzolni sintez qilinishidan vujudga kelgan. Arzon xom ashyodan ko`p miqdorda benzol olinishi uning kimyoviy xossalari 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`rmini egalladi.

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

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

Organik kimyoni nazariy asoslari sifatida organik birikmalarning tuzilish nazariyasi va reaksiyon qobiliyati nazariyalarini, ya`ni molekulada atomlarni bog`lanishi, molekuladagi 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) molekulada atomlarni tutib turuvchi kuch tabiatini (kimyoviy bog` tabiatini) tushuntirishi;
- v) borayotgan kimyoviy reaksiyalar, moddalarni kimyoviy va fizikaviy xossalari tushuntirib bilish qobiliyati;

g) kimyoviy reaksiyalarni va kimyoviy moddalarni yangi turlarini bashorat qila bilishi qabul qilinadi.

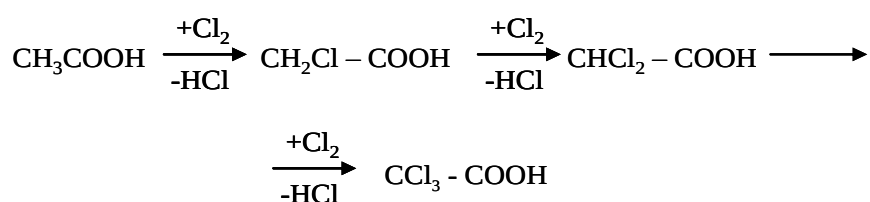
Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi.

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'zgarish holda o'tadi deb qabul qilindi. Bunday birinchi radikal benzoil radikali bo'ldi (Yu. Libix, F. Vyoler). Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib tarkibida benzoil radikali – $C_6H_5CO\cdot$ bo'lgan benzoil aldegidini C_6H_5CHO ; benzoy kislotani - C_6H_5COOH benzoil xloridni C_6H_5COCl va boshqalarni ajratib oldi.

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

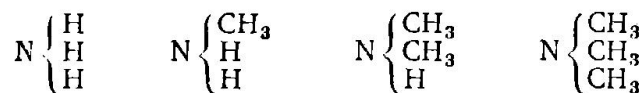
Ammo radikallarni doimiyligi haqida tasavvur mag'lubiyatga uchradi. J. Dyuma uglevodorodlardagi vodorod atomlari xlorga oson almashinishi mumkinligini ko'rsatdi (metalepsiya hodisasi). Shunda: qanday qilib musbat zaryadlangan vodorod atomi manfiy zaryadlangan xlor atomiga almashinishi mumkin degan, radikallar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

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

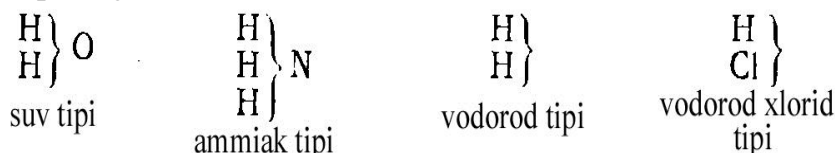


Shundan so'ng radikallar nazariyasining o'rnini ko'proq takomillashgan hamda katta tajriba natijalariga asoslangan tiplar nazariyasi egallaydi.

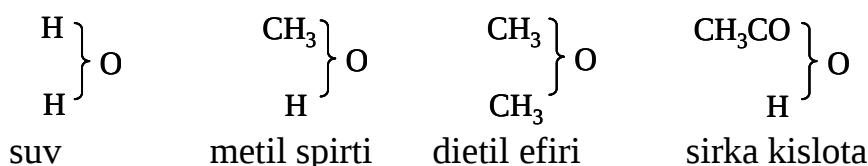
Tiplar nazariyasi: Tiplar nazariyasi J. Dyuma tomonidan radikallar nazariyasi asosida atomlar guruhlari – radikallar tushunchasi saqlanib qolgan holda yaratildi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Jerar, Loran, Dyuma)ning fikriga ko'ra, noorganik birikmalar bilan organik birikmalarni tuzilishlari o'rtasida muayyan o'xshashlik bor. Bu o'xshashlik ularning kimyoviy xossalarida 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 printsiplari** yotadi. Barcha organik birikmalar ma'lum tiplardan ulardagi vodorod atomlarini organik (uglevodorod) guruhlar – radikallar bilan o'rnini 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.

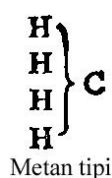


Unitar nazariya yordamida birikmalarni ko'pgina yangi sinflari aniqlandi va sintez qilindi, masalan, kislotalar anhidridlari va ko'p atomli spirtlar. Bu nazariya molekulada atomlarni joylashishini aniqlab bo'lmaydi deb hisobladi. U izomeriya hodisasining ayrim holatlarini tushuntira olmadi, masalan,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

A. M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi.

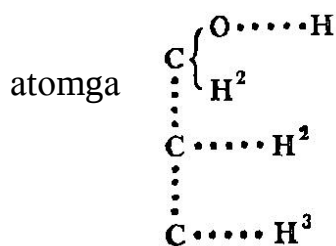
Organik kimyo rivojlanishi bilan unitar nazariya tushuntira olmaydigan yangi birikmalar sintez qilindi. Frankland ishlari asosida **elementlarning valentligi**, ya'ni bir element ikkinchi elementning faqat ma'lum sondagi elektronlarini biriktira olishi

haqidagi tushuncha paydo bo'ldi. A. Kekule uglerodni to'rt valentlilik printsiplini ilgari surdi va uglerod atomlari o'zaro birikib uzun zanjirlar hosil qila olishini isbotladi. A. Kekule birikmalarning yangi tipi – metan tipini taklif qildi.



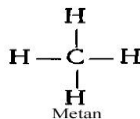
XIX asrning 50-yillarida organik kimyoda ayrim printsiplar qonun kuchiga ega bo'ldi: reaksiyalarda turli guruhlar bir birikmadan ikkinchisiga o'tishi mumkin, bir atomni ikkinchi almashtirish mumkin, atomlar o'zaro faqat ma'lum proporsiyalarda birika oladi. Ammo, modda xossasi va molekulasi tuzilishi orasida bog'liqlik haqida, atomlarni molekulada ma'lum izchillikda joylashishi haqida 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 Shpeynerni 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 – **strukturani** 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_5H_{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.

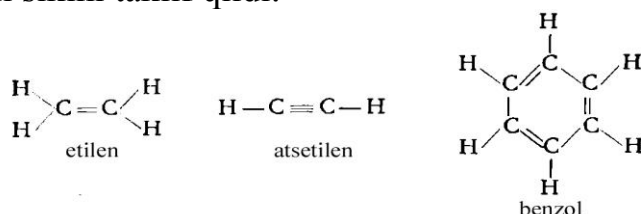
5. Molekula atomlarini kimyoviy tabiati (reaksion qobiliyati) uni qurshab turgan atomlarga bog`liq holda o`zgaradi.

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

Ammo tuzilish nazariyasi ham mavjud moddalarning barchasini tuzilishini tushuntira olmadi. Masalan, toshko`mir smolasidan ajratilgan benzol, uning gomologlari, to`yinmagan uglevodorodlarni tuzilishini yozishda ancha qiyinchilikga uchraldi.

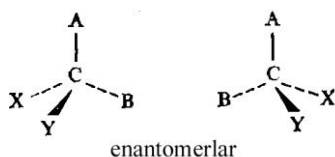
Bu erda A. M. Butlerovning: «Mavjud nazariyalar tushuntira olmaydigan hodisalar fan uchun juda qimmatdir. Chunki ular yaqin kelajakda fanda progressga olib keladi» degan so`zlarini esga olish o`rinlidir.

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



Ya Vant-Goff va undan mustaqil holda J. Le Bel to`yingan uglerod atomini fazoviy tuzilishi – o`rinbosarlarning 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'yingan uglerod atomi atrofida to'rtta turli o'rinbosar joylashsa (assimetrik uglerod atomi), ular fazoda ikki xil holatda bo'lishi mumkin, bu holatlar o'zaro ko'zgudagi aks kabi bo'ladi (ko'zgu izomerlar, enantiomerlar). Shu vaqtni qator ilgor kimyogarlari tomonidan tanqidga uchasada, bu gipoteza qabul qilindi va yangi fan – **stereokimyoni** asosi bo'ldi.



Ammo, nega atomlar molekulada birgalikda bo'ladi va molekulalar o'ziga xos fazoviy tuzilishga ega degan savolga hech kim javob bera olmadi. Faqat atom tuzilishi kashf qilingach 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.

Radikallar nazariyasi davrida organik moddalarga ular tarkibiga kiruvchi radikallarga asosan nom berganlar. Unitar nazariya ularni tiplarga ajratishga imkon berdi, masalan, ammiak tipidagi birikmalar aminlar, suv tipidagilar spirtlar va efirlar, metan tipidagilar esa to'yingan uglevodorodlar deb nomlandi.

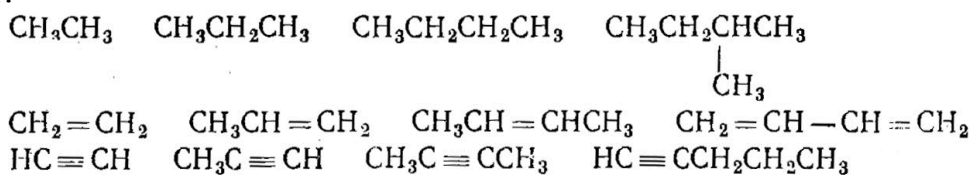
Tuzilish nazariyasi organik moddalarni nomlashga juda mustahkam asos bo'ldi. Ma'lum struktur elementlar va atomlarni molekulada joylashishi bo'yicha ularni klassifikatsiyalash imkoniyati tug'ildi. Ikkita asosiy printsiptilgari surildi: molekulada uglerod atomlarini joylashishi bo'yicha va xarakterli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

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

- a) nofunktsional o'rinbosarlar (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.

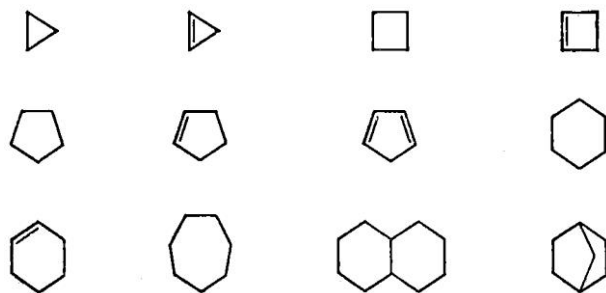
1. Uglerod atomlarini ochiq zanjiriga ega birikmalar – atsiklik yoki alifatik birikmalar:



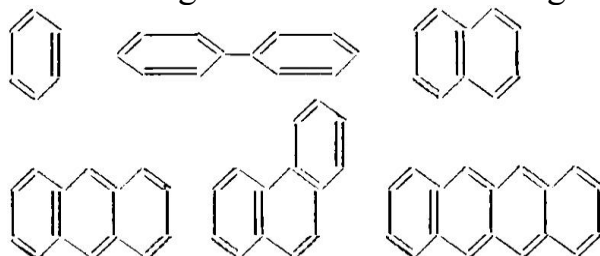
va ularning turli funktsional guruh tutgan hosilalari.

2. Uglerod atomlaridan tashkil topgan sikllardan iborat karbotsiklik birikmalar:

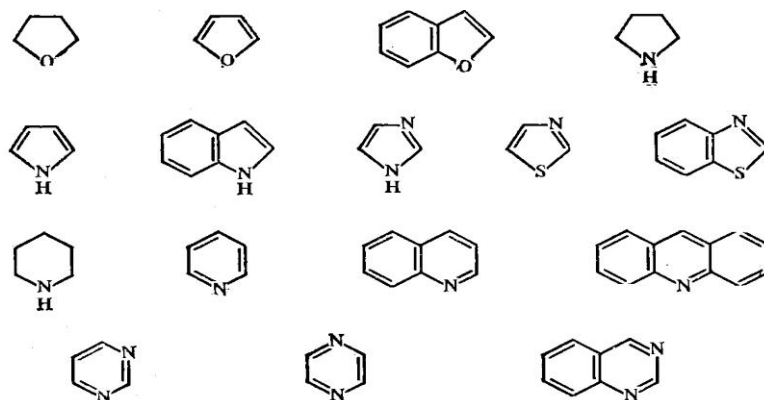
a) alitsiklik birikmalar – uchta qo'sh bog'li olti a'zoli siklli birikmalardan tashqari, turli sondagi va kattalikdagi sikllarga va qo'sh bog'larga ega siklik uglevodorodlar:



b) aromatik birikmalar yoki arenlar va ularning hosilalari: uchta qo'sh bog'li olti a'zoli sikllardan 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 printsipti – funktsional guruhlar bo'yicha ajratish. Molekula tarkibidagi funktsional 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 guruhlar) ga almashinishi natijasida shu qator birikmalarining ma'lum sinflari hosil bo'ladi.

Ma'lum bir o'rinbosarli yoki funktsional guruh uglevodorodlar va ularning hosilalari gomologik qator hosil qiladi. Gomologik qator deb tuzilishi va xossalari o'xshash, keyingi hadi oldingi hadidan $-\text{CH}_2-$ guruhga farq qiladigan birikmalar qatoriga aytiladi.

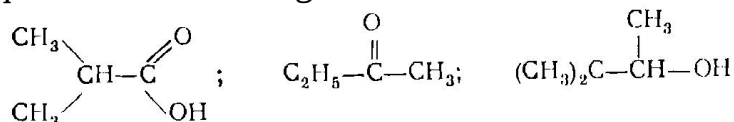
Organik birikmalarning muhim sinflariga quyidagilar kiradi:

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 qatorni eng oddiy a'zosi asos qilib olinadi va uning nomi o'rinbosarlar bilan to'ldiriladi. Masalan:

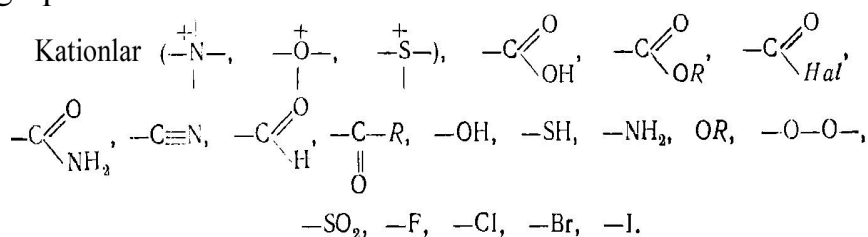


dimetilsirka kislota metiletilketon metilizopropil karbinol

XIX asr oxirlarida o'rinbosarlar 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 qisqartilgani) nomenklaturasidan foydalaniladi, u o'zida trivial, sistematik (o'rinbosar), radikal-funksional, biriktiruvchi va b. larni umumlashtirdi.

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

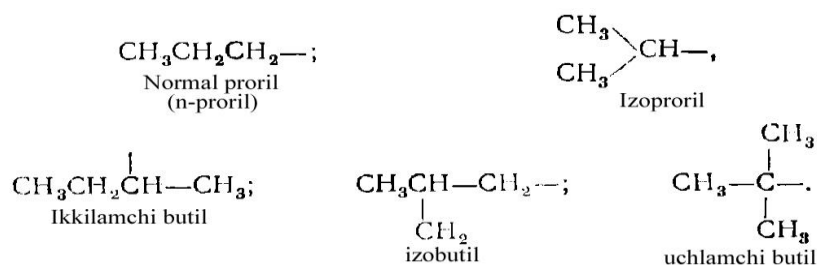


Har bir funksional guruh nomlanishda old yoki orqa qo'shimchalari bilan belgilanadi.

IYUPAK nomenklaturasiga ko'ra birikma nomini asosini 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.

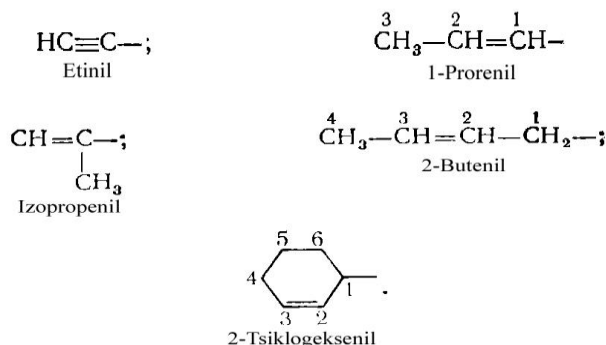
To'yinmaganlik darajasi alkanlarda –an qo'shimchasini –en (alkenlarda) va –in (alkinlarda) qo'shimchalariga o'zgartirib ko'rsatiladi. Siklik sistemalarda ayrim hollarda digidro-, tetragidro- kabi old qo'shimchalar ishlatiladi.

O'rinbosarlar 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:

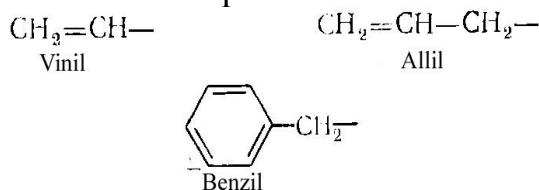


Bitta alkil radikali bilan bog'langan uglerod atomi birlamchi deyiladi. Ikkilamchi uglerod atomi ikki, uchlamchisi – uch, to'rtlamchisi – to'rt alkil radikallari bilan bog'langan bo'ladi.

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



Ayrim trivial nomlanishlar ham qo'llaniladi:



Organik birikmalardagi izomeriya va tautomeriya

Izomeriya hodisaning kimyogarlariga ma'lum bo'lganiga qariyb 300 yil bo'di. 1822 yil F.Vyoler sian kislotasini kashf qildi va uning empirik formulasini (CHNO) adniqladi. 1823 yilga kelib yana bir kimyogar Yu.Libix qaldiraq kislotani sintez qildi va uning tarkibi F.Vyoler topgan sian kislotasi bilan bir xil bo'lib chiqdi. Ushbu moddalarning tarkibi bir xil bo'lishiga qaramasdan xossalari bir-biridan keskin farq qilar edi. O'sha davrning taniqli kimyogarlaridan 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 aniqladi. Y.Berselius bunday moddalarni 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 berolmadilar. Rus olimi A.M.Butlerov 1861 yilda “Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi” ni yaratdi. U o'z nazariyasida izomeriya hodisasini ilmiy asosda tushuntirib berdi.

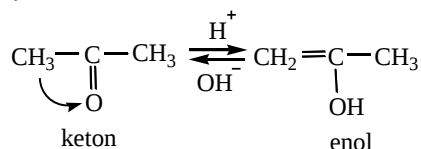
Tautomeriya. Biror atom yoki guruhning molekulaning bir qismidan ikkinchi qismiga siljishi tufayli bir-biriga o'tib turuvchi izomerlarning hosil bo'lishi va unda elektronlarning qayta taqsimlanishiga tautomeriya deyiladi. Bunday izomerlar esa tautomerlar deb ataladi. Siljuvchi atom vodorod bo'lsa, bu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

“Izomeriya” va “tautomeriya” oʻrtasiga keskin chegara qoʻyib boʻlmaydi. Aslida “dinamik izomeriya” atamasi “tautomeriya” atamasiga nisbatan ushbu hodisaning mohiyatini toʻgʻriroq ifodalaydi. Lekin “tautomeriya” atamasi umum eʼtirof etilgan.

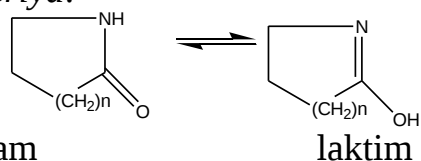
“Tautomeriya” va “konformatsiya” ning farqiga kelsak, konformerlar muvozanatdagi fazoviy izomerlar boʻlsa, tautomerlar muvozanat holatidagi struktura izomerlar hisoblanadi.

Tautomeriyaga quyidagilarni misol qilib keltirish mumkin:

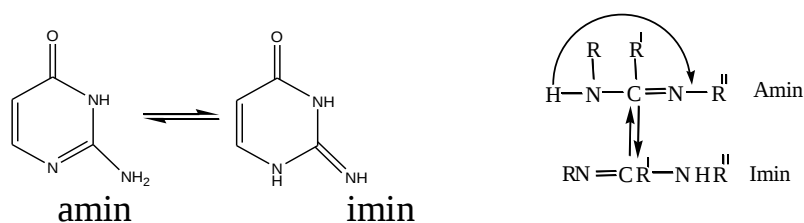
1. Keto-yenol tautomeriya:



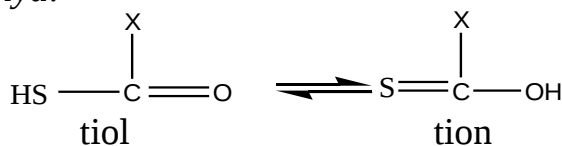
2. Laktam-laktim tautomeriya:



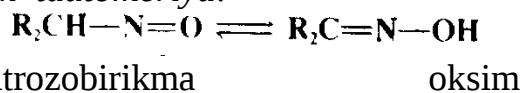
3. Amin-imin tautomeriya:



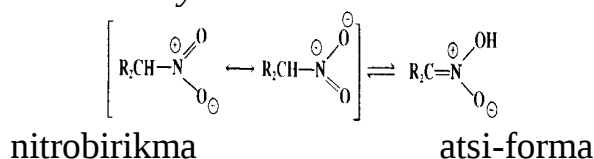
4. Tion-tiol tautomeriya:



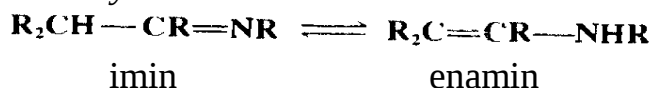
5. Nitrozobirikma- oksim tautomeriya:



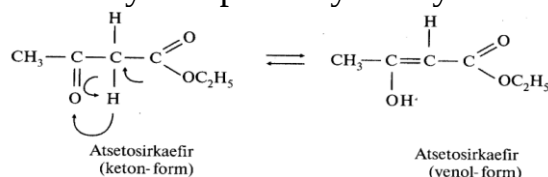
6. Nitrobirikma- atsi tautomeriya:



7. Imin-enamin tautomeriya.



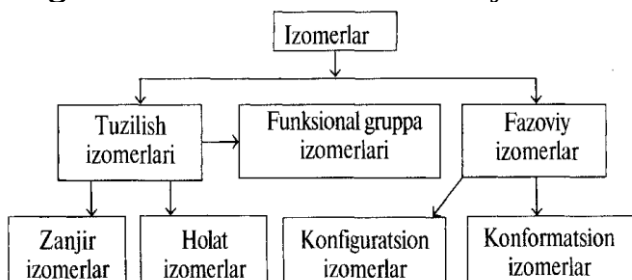
Ulardan keto-yenol tautomeriya koʻp uchraydi va yaxshi oʻrganilgan.



Atsetosirkaefir keton hamda yenol xossalariga ega. Tadqiqotlar u keton (92,5%) va yenol (7,5%) shakllardagi ikkita izomerlar aralashmasidan iborat ekanligini koʻrsatdi. Keto-yenol muvozanatning qaysi tomonga koʻproq siljishi

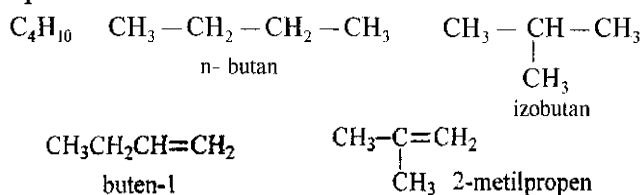
temperatura hamda erituvchiga ham bog`liq. Keto-yenol tautomerlar juda past temperatura barqaror va amalda bir-biriga o`tmaydi. Odatdagi sharoitlarda esa tautomer o`tishlar juda oson amalga oshadi.

Organik birikmalarda izomeriya turlari.



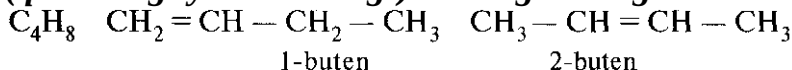
1. Zanjir izomeriya(C skeletining izomeriyasi)

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

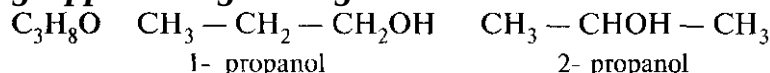


2. Holat izomeriyalar.

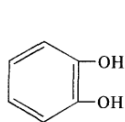
a) *karrali bog` (qo`sh bog` yoki uch bog`) larning holatiga ko`ra*



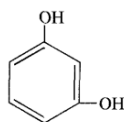
b) *funksional gruppalarining holatiga ko`ra*



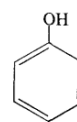
**O`zaro holat izomeriyasi** ham holat izomeriyaga o`xshash bo`lib, funksional guruhlarining o`zaro joylashishi turlichadir.



Pirokatexin



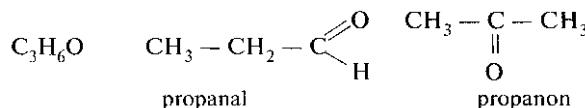
Rezorsin



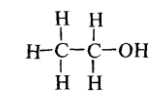
Gidroxinon

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

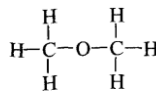
Bu izomeriya funksional guruhlar xarekteri bilan farqlanadi. Aldegidlar bilan ketonlar o`zaro izomer hisoblanadi.



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



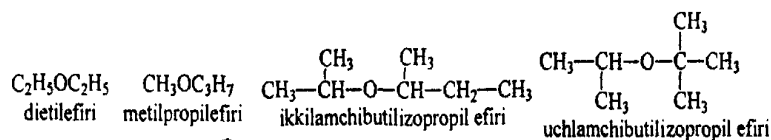
Etil spirti



Dimetil efiri

4. Metameriya

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



Fazoviy izomeriya. Konformatsion izomeriya

Kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lgan molekulalar bir-biridan atomlarining fazoda joylashishi bilan o'zaro farq qiladigan birikmalar fazoviy izomerlar (stereoizomerlar) 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 σ -bog' atrofida erkin aylanishi yoki halqasimon birikmalardagi barcha atomlarning bitta tekislikda 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. Biror konformatsiyaning boshqasiga o'tishida molekuladagi valent bog'lar uzilmaydi. Konformatsiyalarning energiyalari turlicha bo'lsada bir-biridan katta farq qilmaydi. Odatda oddiy bog' atrofida erkin aylanish natijasida energiya to'liqinsimon o'zgaradi: maksimumlar minimumlar bilan ketma-ket keladi. Energiya egri chizig'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 xossalarini o'rganish konformatsion analiz deb ataladi.

Alitsiklik birikmalar konformatsiyasi

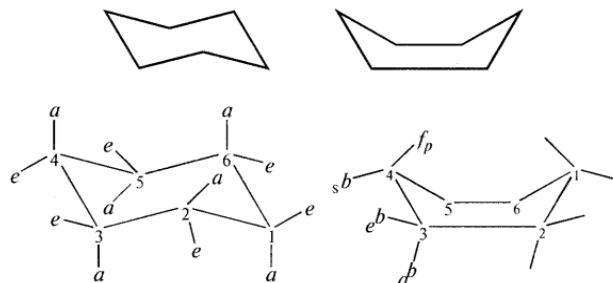
Halqali birikmalar tuzilishini tushintiruvchi A.Bayerning kuchlanish nazariyasi (1886-yil) bu tip birikmalar yassi tuzilishli deb qaragan. Bu nazariyaga ko'ra eng barqarori besh a'zoli halqa bolib, undan kichiklari va kattalarida Bayer kuchlanishi yuqori bo'ladi.

Siklopropan	+24°44'	Siklogeksan	-5°16'
Siklobutan	+9°44'	Siklogeptan	-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 siklogeptan 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" shakllidagi konformatsiya deyildi.

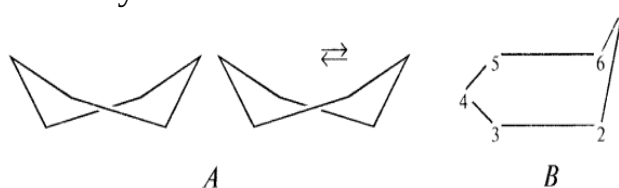


Kreslo- konformatsiya

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.

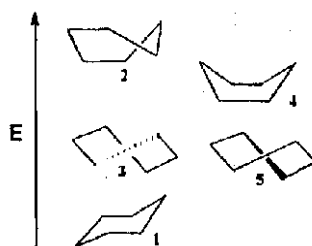
Keyinchalik siklogeksan "buralgan vanna" (A), "konvert" (B) konformatsiyalarda bo'lishi ham mumkinligi aniqlandi. Buralgan konformatsiyani "tvist" konformatsiya ham deyiladi.



A

B

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



Siklogeksan konformerlarining energiyasi bo'yicha joylashishi:

1-"kreslo"; 3,5-"tvist"-konformatsiya; 4-"vanna"; 2-"yarim-kreslo" yoki "konvert"

Konfiguratsion izomerlar. Geometrik va optik izomeriya

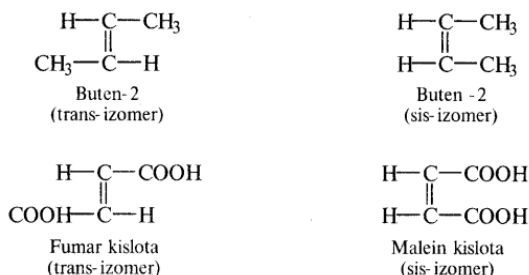
Konfiguratsiya – bu berilgan molekula atomlarining fazoda ma'lum holatda joylashishidan hosil bo'ladigan fazoviy izomerlardir. Konfiguratsion izomerlarga geometrik va optik izomerlar misol bo'la oladi.

Geometrik izomeriya

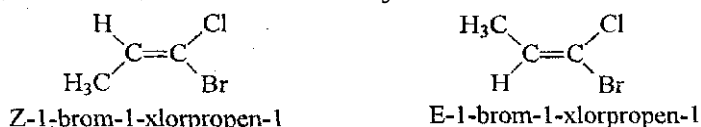
Ma'lumki, geometrik izomeriya qo'sh bog' tutuvchi atomlar - C=C, C=N, N=N o'rtasida odatdagi sharoitda erkin aylanishning bo'lmasligi tufayli kelib chiqadi.

Geometrik izomeriya qo'sh bog' uglerodlari bilan bog'langan o'rinbosarlarning fazoda turlicha joylashishi tufayli vujudga keladi. O'xshash o'rinbosarlar qo'sh bog'

tekisligining bir tomonida joylashganda *sis-*, qarama-qarshi taraflarida bo'lsa, *trans-* izomer hosil bo'ladi. Masalan:

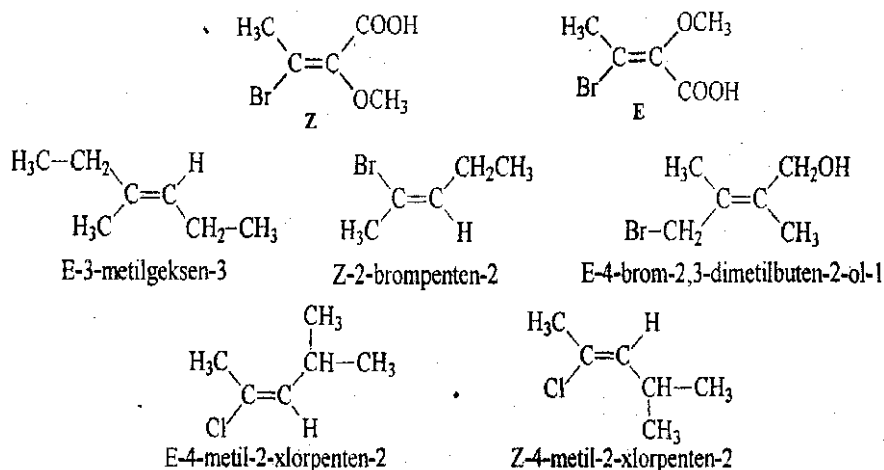


Agar alkenning C=C bog'idagi 1 ta uglerod atomida ikkita bir xil o'rinbosar mavjud bo'lsa, geometrik izomeriya kuzatilmaydi. Etilendagi uglerod atomlari 4 xil guruh tutgan bo'lsa, ularni *Z*, *E*-izomerlar deyiladi. Masalan:

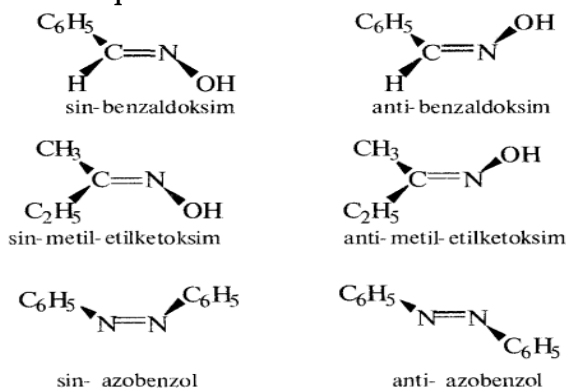


Bunday fazoviy izomerlarni **sis** – izomerlar uchun *Z* (nemischa *zusammen* – birgalikda) harfi bilan va **trans** izomerlar uchun *E* (nemischa *entgegen* – qarama – qarshi) harfi bilan ham ifodalanadi.

Masalan:



Geometrik izomeriya nafaqat C=C, balki C=N va N=N bog'lar tutadigan oksimlar, azoksi, gidrazon va azobirikmalarda ham uchraydi. Ularda *sis*-o'rniga “*sint*”, *trans*- o'rniga “*anti*” terminlari qo'llaniladi.



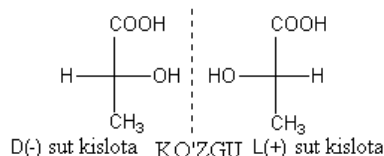
Optik izomeriya

Optik izomeriya organik birikmalarning fazoviy izomeriyasi turlaridan biridir.

Assimetrik uglerod – to'rtta har xil o'rinbosarga ega bo'lgan C atomidir. Bitta assimetrik C atomiga ega bo'lgan molekulada bir-birining ko'zgudagi aksi bo'lgan

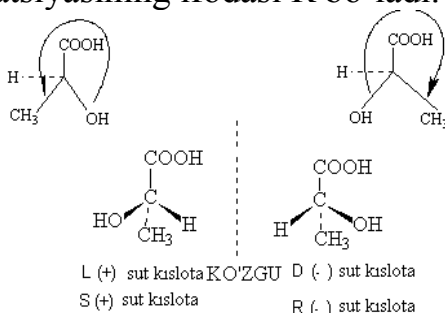
ikkita izomer mavjud. Bu izomerlar fazoda bir-biriga ustma-ust tushmaydi (xuddi o'ng va chap qo'l kabi). Ularni optik izomerlar (enantiomerlar, optik antipodlar) deb ataladi. To'rtta har xil o'rinbosari bo'lgan molekulada simmetriya elementlari (simmetriya tekisligi, o'qi va markazi) bo'lmaydi va u xiral molekula deyiladi. Xirallikning asosiy sharti ko'zgudagi aks bilan ustma-ust tushmaslikdir. Molekula ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushmasa –xiral, ko'zgudagi aksi bilan ustma-ust tushadigan molekulalar esa axiral deyiladi. Masalan:

Quyida formulalari keltirilgan sut kislotalarining chapga buruvchisi (-) D qatorga, o'nga buruvchisi (+) L qatorga mansubdir.

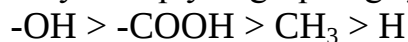


Optik faol birikmalarning absolyut konfiguratsiyasi ifodalarini (R, S) fanga Kan, Ingold va Preloglar kiritgan. Bu ifodalar soat strelkasi bo'yicha (R) yoki soat strelkasiga teskari (S) ma'nolarini anglatadi. Optik faol moddaning absolyut konfiguratsiyasining ifodasini aniqlash uchun asimmetrik uglerod atomiga birikkan atomlar yoki atomlar guruhi ularning atom massalari kamayib boruvchi tartibda joylanadi.

Tetraedrga eng kichik atom massaga ega bo'lgan guruhga teskari tomondan qarab, atom massasi katta guruhdan atom massasi kichik guruhga tomon aylanma yuriladi. Bunda L(+) sut kislotasi absolyut konfiguratsiyasining ifodasi S, D (-) sut kislotasi absolyut konfiguratsiyasining ifodasi R bo'ladi.



Sut kislota tarkibidagi asimmetrik uglerod atomi bilan birikkan guruhlar atom massalarining kamayib borishi bo'yicha quyidagi qatorga joylashadi:



2-mavzu. Organik birikmalarda kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi

Organik birikmalarda kimyoviy bog' tabiati

Kvant-mexanik tasavvurlar shakllanishigacha bog'lar nazariyasida lokallashgan elektron juftlar metodi ustuvorlik qilib, u bog'larni ion, kovalent va koordinatsion (semipolyar) larga ajratgan (V. Kossel, G. Lyuis). Lyuis nazariyasiga muvofiq elementlar tashqi pog'onasi to'lib, mustahkam oktet shakllanganicha bog'lar hosil qiladi. Ammo, bu qoida bordan ftorgacha bo'lgan elementlarda kuzatiladi. Kremniy, fosfor va oltingugurt tashqi pog'onasida 12 gacha elektron tutishi mumkin (SF_6 , PCl_5 , SiF_6^{2-}).

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

Ma'lumki elektron bir vaqtda ham to'liq, ham zarracha xossalariga ega. V. Geyzenbergning mavhumlik printsipligiga asosan elektronni ayni vaqtdagi o'rnini aniqlab bo'lmaydi. Faqat atomni ma'lum hajmida bo'lish ehtimolligi haqida fikr yuritish mumkin. Bu hajm elektron bulut yoki atom orbital (AO) deb nomlanadi. Agar elektronni to'liq funksiya $\pm\psi$ 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 lokallashtirgan kimyoviy bog' nazariyasining ayrim xossalarini o'zida saqlab qolgan. Bu metodga asosan, molekulani tashkil qiluvchi atomlar o'z individualligini saqlab qoladi, bog'lar esa ularning valent elektronlari, ya'ni atom orbitallari 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 funksiya har bir strukturani 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 orbitallarni gibrirlanishi kontseptsiyasi yengillashtirdi.

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

Molekulyar orbitallar 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 orbitallar (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 ikkidandan 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 molekulani tavsiflashda farq qilsalarda, bir-birini yaxshi to'ldiradilar. Ko'p hollarda ular bir xil natijaga olib keladilar.

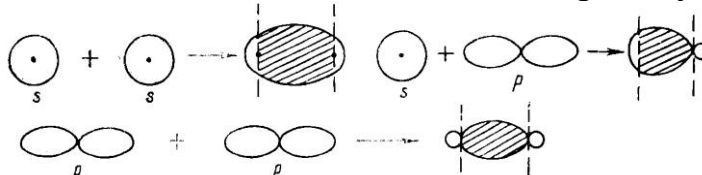
MO usuli ko'proq molekulani spektral xossalarini va fotokimyoviy jarayonlarni, tutash va aromatik birikmalarning tuzilishi va xossalarini aniqlashda qo'llaniladi. MO usuli yordamida kislorodni paramagnit xossalarini, uch markazli orbitallarni, metallarni turli ligandlar bilan komplekslarini oson tushuntirish mumkin.

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

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.

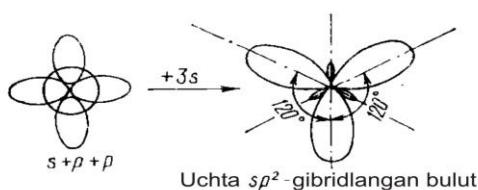
Organik moddalarda uglerod atomi $1s^2 2s^2 p_x^2 p_y^2 p_z^2$ holatda bo'ladi va bir nechta valent holatlarda bo'lishi mumkin. To'yingan uglevodorodlarda u turli shakl va energiyali AO (bir s va 3 ta p-orbitallar) dan iborat bo'lsada, to'g'ri tetraedr uchlariga yo'nalgan to'rtta ekvivalent yoki unga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



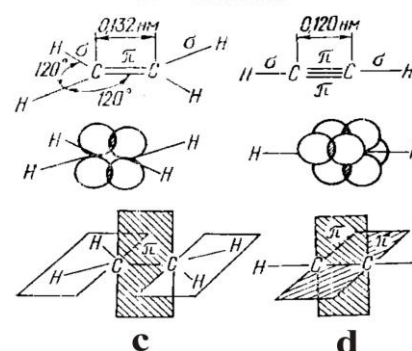
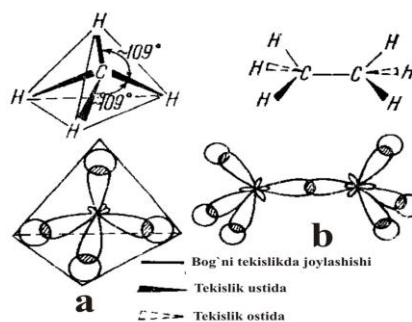
2-rasm. Atom orbitallar qoplanishi natijasida molekulyar orbitallar hosil bo'lishi

Alkenlar yoki karbonil guruhdagi qo'sh bog' bilan bog'langan uglerod atomi sp^2 -gidribdanish holatida trigonal konfiguratsiyaga ega bo'ladi. Bu holatda gibrid orbitallar 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-elektroni bilan yon (lateral) qoplanish natijasida π -bog' hosil qiladi.

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



3-rasm. Etilen molekulasida uglerod atomining boshqa atomlar bilan bitta s- va ikkita p-elektronlar hisobiga bog'lanishida molekulyar orbitallar tenglashishi



4-rasm. Metan (a), etan (b), etilen (c) va atsetilen (d) molekulasidagi bog'lar

AO gibridlanishi 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 uchun tetraedrik geometriyasi kabi hodisalarni tushuntirish uchun zarur edi. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra metan molekulasi uchun 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.

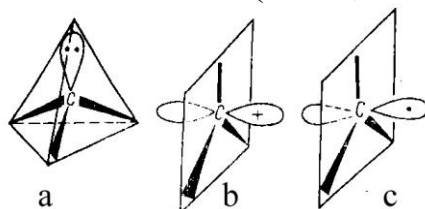
sp^2 -gibridlangan uglerod atomi karbkation va radikallarda uchrasa, sp^3 -holat karbanionlarda bo'ladi (5-rasm).

AO gibridlanishi faqat uglerod uchun xos emas. sp^3 -gibridlanish NH_4^+ , BH_4^- , shuningdek molekulaning markaziy atomi hosil qilgan bog'lar soni to'rttdan 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 bulut elektrmanfiylikli katta atom tomon siljiydi (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.

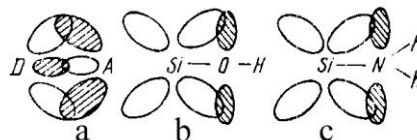
Farq yuqori bo'lgan holatlarda elektron bulut elektrmanfiyroq element tomon to'la siljiydi va ion bog'lanish hosil qiladi (Na^+Br^- , $NH_4^+Cl^-$). Bunda atomlar o'zaro elektrostatik ta'sir yordamida bog'lanadi.

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



5 rasm. Organik reaksiyalarning ayrim oraliq zarrachalarida uglerod atomining sp^3 va sp^2 holatlarining modifikatsiyasi:

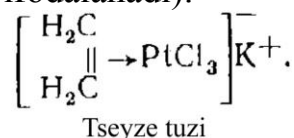
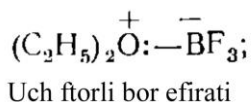
a – karbanion ($-C^-$); b – karbkation ($-C^+$);
c – radikal ($-C\cdot$)



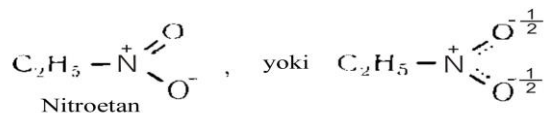
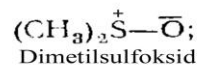
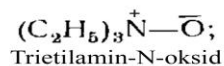
6-rasm. Dativ ta'sir:

a – umumiy sxema; b, c – kremniy kislorod va azot bilan birikmalarida.

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



Ayrim hollarda alohida atomning valent orbitali ishtirokida donor – aktseptor ta'sir mexanizmi bo'yicha hosil bo'ladigan semipolyar bog' hosil bo'ladi:



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

Donor – aktseptor 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 – aktseptor bilan tutash bo'ladi, umumiy holda – kovalent bog' hosil qilishi bilan. Ularni asosiy farqi, dativ bog'lanishda π – bog', jonor – aktseptorda esa σ – bog' hosil bo'ladi. Masalan, xlor molekulasida 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 kremniyni vakant 3d – orbitallari bilan qoplanishi mumkin, natijada OH va NH₂ guruhlar asosiligi pasayadi, protonlar harakatchanligi oshadi.

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 qilishida qatnashuvchi valent orbitallarining umumiy soni *kovalentlik* deyiladi. Ko'rinib turibdiki, kovalentlik valentlikdan farqli ravishda bog' hosil qilishda qatnashgan elektron juftlar soniga emas balki, orbitallarni miqdori va tabiatiga e'tibor beradi.

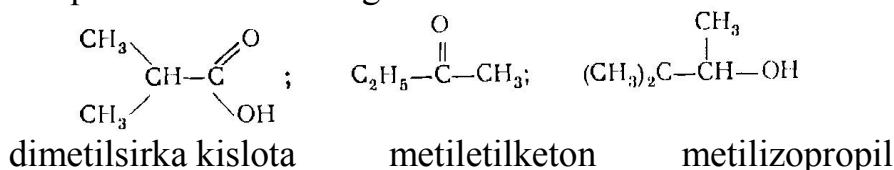
“Kovalentlik” tushunchasi ayrim hollarda foydalibroq bo'ladi, masalan, elementorganik va koordinatsion birikmalarni ko'rishda. Tashqi valent qavatida to'rtta orbitalga ega ikkinchi davr elementlarini (S, N, O ni ham) maksimal kovalentligi to'rtga teng (7 – rasm).

Bog' hosil qilishda bitta s, uchta p va oltita d – orbitallni ishlatadigan uchinchi davr elementlarida kovalentlik oltiga teng bo'ladi. Fosfor va oltingugurtni elektron tuzilishini o'ziga xosligi shundaki, ularda valent orbitallar ularni yaqin analoglari azot va kisloroddagi kabi ikkinchi (L) qavatda emas, balki uchinchi (M) qavatda joylashadi (8 – rasm). 3p – va 3d – orbitallar energiyalari deyarli teng, shuning uchun 3p – elektronlar vakant d – orbitallarga o'tishi mumkin. Fosfor atomida bitta elektronni 3d – orbitalga o'tishi natijasida fosfor beshkovalent bo'ladi (PCl₅, P(C₆H₅)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 kislota va b. Ratsional nomenklaturada gomologik qatorni eng oddiy a'zosi asos qilib olinadi va uning nomi o'rinbosarlar bilan to'ldiriladi. Masalan:

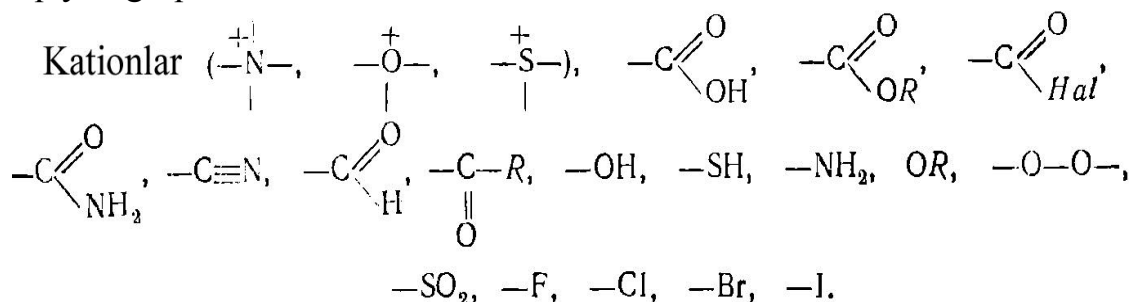


karbinol

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

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

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

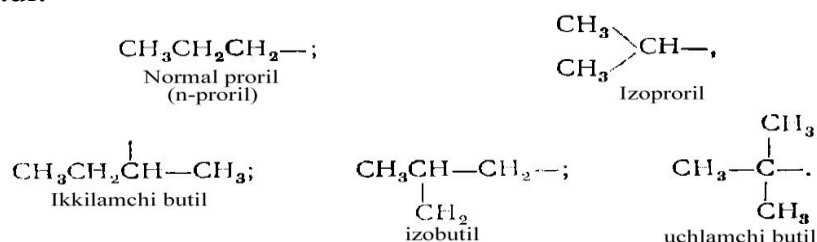


Har bir funksional guruh nomlanishda old yoki orqa qo'shimchalari bilan belgilanadi.

IYUPAK nomenklaturasiga ko'ra birikma nomini asosini 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.

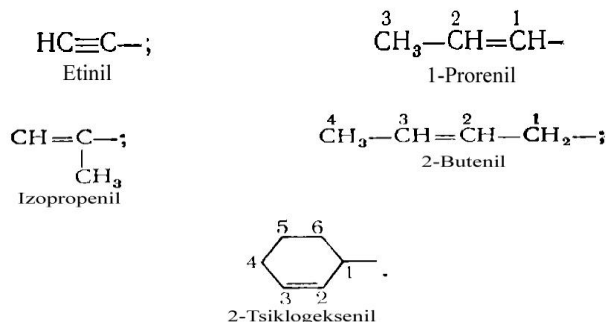
To'yinmaganlik darajasi alkanlarda –an qo'shimchasini –en (alkenlarda) va –in (alkinlarda) qo'shimchalariga o'zgartirib ko'rsatiladi. Siklik sistemalarda ayrim hollarda digidro-, tetragidro- kabi old qo'shimchalar ishlatiladi.

O'rinbosarlar 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:

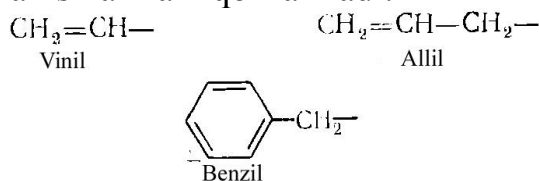


Bitta alkil radikali bilan bog'langan uglerod atomi birlamchi deyiladi. Ikkilamchi uglerod atomi ikki, uchlamchisi – uch, to'rtlamchisi – to'rt alkil radikallari bilan bog'langan bo'ladi.

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



Ayrim trivial nomlanishlar ham qo'llaniladi:



Alkanlarning gomologik qatori.

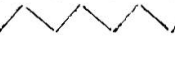
Uglevodorodlar eng oddiy organik birikmalar hisoblanadi, chunki ularning molekulasida faqat uglerod va vodoroddan iborat bo'ladi. Uglevodorodlar molekulasidagi uglerod atomlari soni, oddiy, qo'sh va uch bog'ni bo'lishi va uglerod atomlarini birikish ketma-ketligi (zanjir yoki sikl) bilan bir-biridan 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

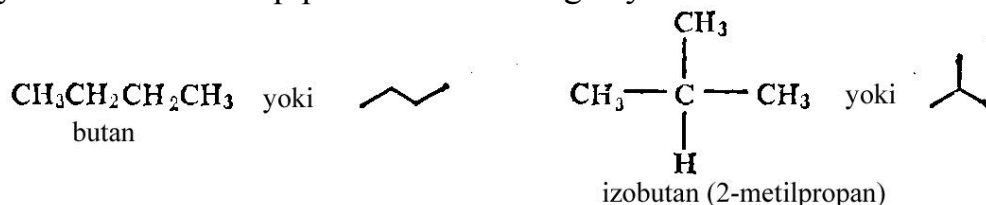
Alkanlar tarmoqlanmagan (normal alkanlar, n-alkanlar) va tarmoqlangan (izoalkanlar, tarmoqlangan alkanlar) uglerod zanjiriga ega bo'lishi mumkin.

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:

CH_4	metan	
CH_3CH_3	etan	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	butan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	pentan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	geksan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	geptan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	oktan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	nonan	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	dekan	

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:

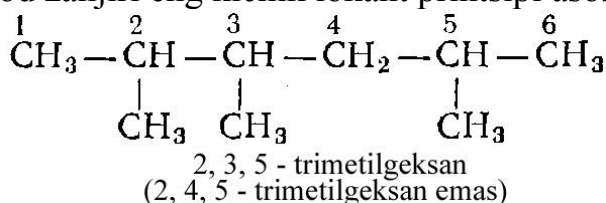


Alkanlarning struktura izomerlari soni ular molekulasidagi uglerod atomlari soni oshishi bilan tez oshadi. Masalan, pentan C_5H_{12} uchta izomerga ega bo'lsa, heptan C_7H_{16} – 9, oktan C_8H_{18} – 18, dekan $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – 75, dodekan $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ – 355, eykozan $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$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

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

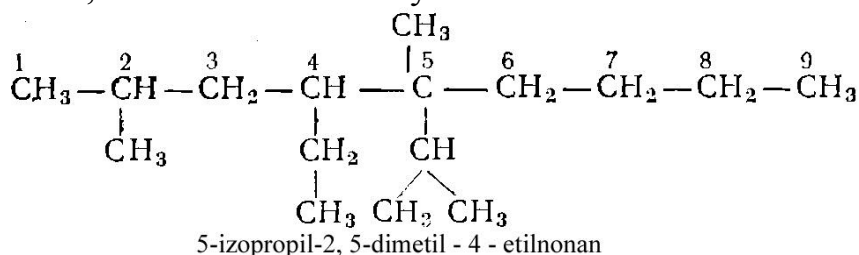
Tarmoqlangan alkanlar nomenklaturasi (IYUPAK) quyidagi qoidalarga asoslanadi:

- 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 nomerlanadi:

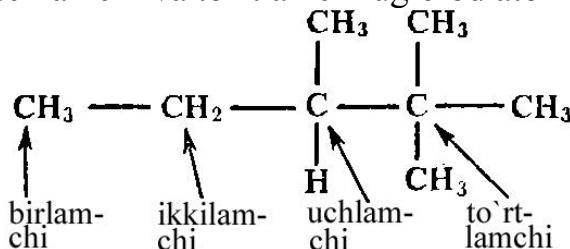


Bir nechta bir xil o'rinbosarlar bo'lishi grekcha sonlar: di-, tri-, tetra-, penta- va h.k. bilan nomlanadi.

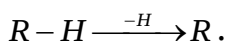
Agar alkan molekulasining tarmoqlarida turli uglerod atomlari tutgan o'rinbosarlar bo'lsa, ular alfavit tartibida yoziladi:



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

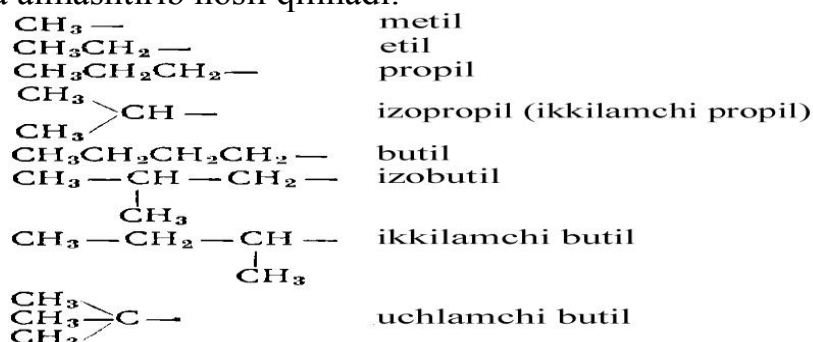


Alkan molekulasidan bitta vodorod atomi ajratilganda alkan qoldig'i olinadi:

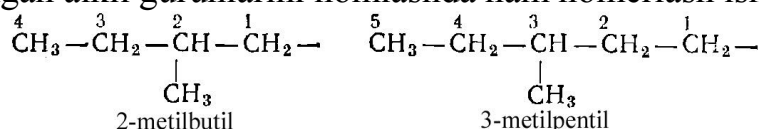


Odatda u **alkil guruh** (alkil o'rinbosar) deyiladi, **alkil radikal** nomi ham uchraydi. Uni ko'pincha aktiv zarrachalarga kiruvchi **erkin alkil radikal** bilan almashtiradi.

Alkil qoldiqlar nomlari mos alkanlar nomlaridagi *-an* qo'shimchasini *-il* qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:



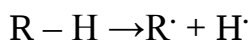
Tarmoqlangan alkil guruhlarini nomlashda ham nomerlash ishlatiladi:



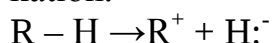
Uglevodorodlar nomi nafaqat alkil guruhlar nomi asosida, balki reaksiyada hosil bo'ladigan turli zarrachalar – ionlar va erkin radikallar nomi asosida ham yotadi.

Alkan molekulasidan vodorodni ajratishni uchta yo'li mavjud:

1. C – H bog'ni gomolitik parchalashda odatda alkil radikali yoki alkil deb nomlanuvchi juftlashmagan elektronli zarracha erkin alkil radikali hosil bo'ladi. Masalan, $\text{CH}_3\cdot$ – metil radikali yoki metil:



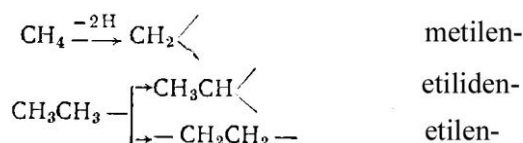
2. C – H bog'ni geterolitik parchalanishida kation hosil bo'lib, vodorod gidrid-ion holida ajraladi. Karbkation yoki alkil-kation hosil bo'ladi, masalan, CH_3^+ - metil-kation.

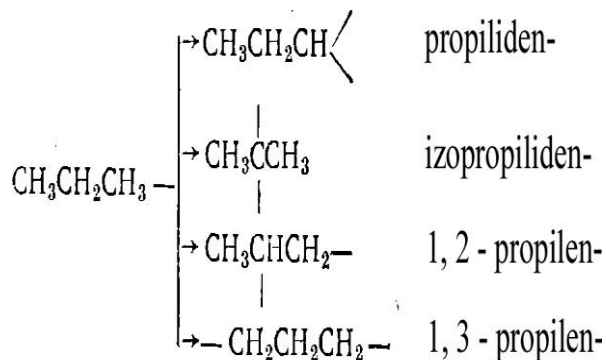


3. C – H bog'ni geterolitik parchalanishida anion hosil bo'lishi mumkin, bunda vodorod proton holida ajraladi $R-H \rightarrow R^- + H^+$. Karbanion yoki alkil-anion, alkanid-ion, masalan: $:\text{CH}_3^-$ - metil-anion.

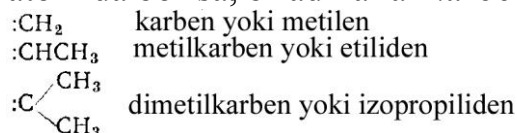
Alkil-kationlar juda kuchli elektrofil reagentlar bo'lsa, alkil-anionlar juda kuchli nukleofil reagentlar hisoblanadi.

Alkanlar molekularidan ikkita vodorod atomi ajratilganda ikki valentli qoldiqlar olinadi. Ularni nomi mos bir valentli radikallar nomiga *-en* yoki *-iden* (agar ikkita erkin bog' ham bir uglerod atomida joylashsa) qo'shimchalari qo'shib hosil qilinadi.





Ikki valentli qoldiqlarga reaksiyalarda uchraydigan aktiv zarrachalar – *biradikallar* (ikkita juftlashmagan elektronli zarrachalar) mos keladi. Agar ikkala elektron ham bir uglerod atomida bo'lsa, biradikallar *karbenlar* deyiladi:



4-mavzu. To'yingan uglevodorodlar xossalari va ishlatilishi

Alkanlarning fizikaviy xossalari.

Alkanlar rangsiz moddalar bo'lib, normal sharoitda gaz yoki suyuqliklar. Uglerod soni katta bo'lgan alkanlar qattiq moddalar. Ko'pgina suyuq alkanlar o'ziga xos «benzin» hidiga ega. Alkanlar suvdan engil.

Tarmoqlangan zanjirli alkanlarning qaynash harorati shuncha uglerod atomi tutgan n-alkanlarning qaynash haroratiga ko'ra past bo'ladi.

Aksincha, suyuqlanish harorati tarmoqlangan, ayniqsa, sharsimon shaklli (masalan, 2,2 –dimetilpropan, 2,2,3,3 – tetrametilbutan) alkanlarda yuqori bo'ladi.

Alkanlarning kimyoviy xossalari

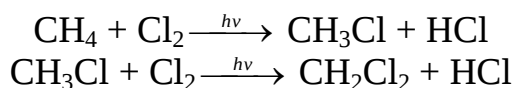
Alkanlarni parafinlar deyilishi ularni inertligidan dalolat beradi (lotinchadan parum – oz, affinis – qardoshlik, moyillik ma'nosini beradi). Ammo alkanlar ma'lum sharoitlarda unchalik inert emaslar. Ularni aktiv erkin radikallar bilan reaksiyalarini, yuqori haroratlar yoki katalizator, shu jumladan o'ta kuchli kislotalar, ishtirokida o'zgarishlarini oson amalga oshirish mumkin. Quyida alkanlar reaksiyalarining oddiy sxemasi keltirilgan:

Alkanlardagi radikal-zanjir almashinish reaksiyasi mexanizmlari haqida umumiy tushunchalar

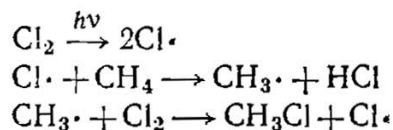
1. Aktiv erkin radikallar bilan ta'sirlashganda alkanlarning vodorod atomlarini o'rinini olish reaksiyalari. Alkanlarni gomolitik reaksiyalari aktiv erkin radikallar bilan initsirlanishi kerak. Bu asosan fotokimyoviy, termik va katalik yo'llar bilan amalga oshiriladi.

a) Alkanlarni galogenlash. Alkanlar fluor bilan yaxshi ta'sirlashadi, xlor bilan reaksiyalari yorug'likda boradi. Brom bilan reaksiyalari yorug'likda va qizdirilganda boradi. Iod alkanlar bilan ta'sirlashmaydi.

Xlor bilan alkanlar (metan, etan, propan va b.) qorong'ida va odatiy haroratda ta'sirlashmaydi, ammo quyosh nurlari yoki UB-nurlar ta'sirida shiddatli reaksiya ketib, portlash bilan tugashi mumkin. Bu reaksiyada metandan turli sondagi xlor atomlari tutgan xlorlangan metanlar hosil bo'ladi:

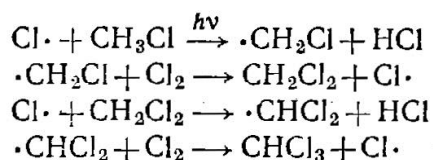


Yorug'lik ta'sirida xlor atomlari aktivlanadi va erkin radikallargacha $\text{Cl}^\cdot$ parchalanadi. Xlor atomlarini elektronga moyilligi yuqori bo'lganligi sababli metandagi vodorod atomlarini uzib olib, erkin alkil radikali hosil qiladilar. Alkil radikali o'z navbatida xlor molekulasidan xlor atomini uzib xloralkan hosil qiladi. Reaksiyon 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».

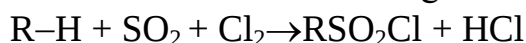
Metanni xlor bilan reaksiyasida di-, tri- va tetraxlorometanlar hosil bo'lishi mumkin:



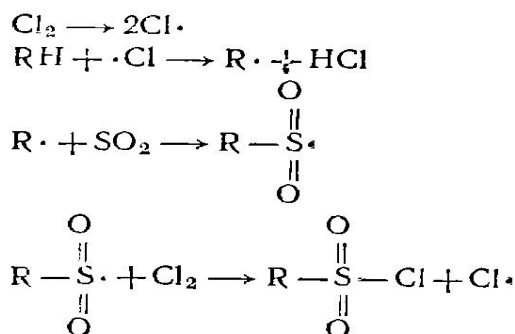
Shunga o'xshash xlorlanish reaksiyalari etan, propan, butan va boshqa alkanlarda ham sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalarda odatda izomer xloralkanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

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.

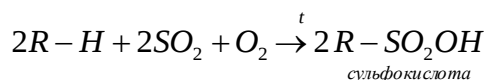


UB-nurlar ta'sirida xlor atomlari va erkin alkil radikallar hosil bo'ladi. Ular SO_2 bilan ta'sirlashadi:

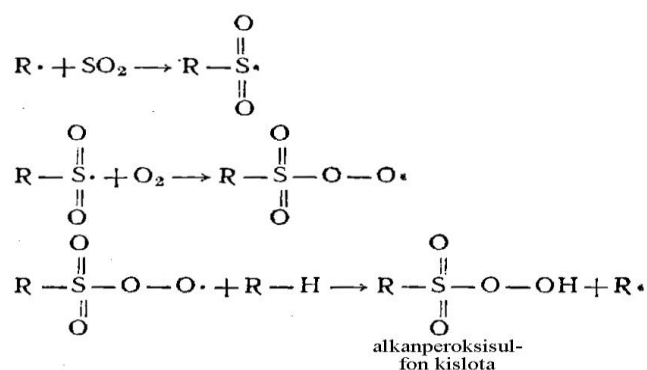


Alkansulfonkislotalarni xlorangidridlari yuvish vositalari ishlab chiqarishda ko'p qo'llaniladi.

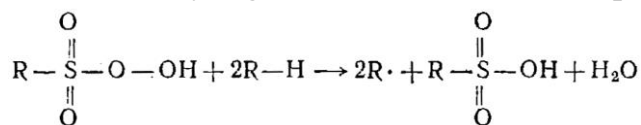
c) Alkanlarni sulfooksidlash. Alkanlar RH UB-nurlar ta'sirida SO_2 bilan O_2 ishtirokida ta'sirlashadilar, bunda alkansulfon kislotalar ya'ni sulfokislotalar RSO_3H hosil bo'ladi.



Reaksiyani amalga oshirish uchun uzluksiz yorug'lik zarur, chunki shundagina alkanlardan erkin alkil radikallar hosil bo'ladi. Keyin erkin alkil radikallar SO₂ va O₂ bilan ta'sirlashadilar:



Alkanperoksisulfon kislota yangi erkin radikallar hosil qilib oson parchalanadi:

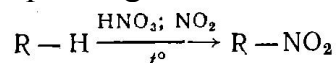


Sulfooksidlanish reaksiyasining oxirgi mahsuloti alkansulfon kislota bo'ladi.

d) Alkanlarni nitrolash. Alkanlarni suyultirilgan nitrat kislota yoki azot oksidlari bilan qizdirib ta'sirlashtirganda vodorod atomlari o'rnini nitroguruh oladi va nitroalkanlar hosil bo'ladi (Konovalov usuli).

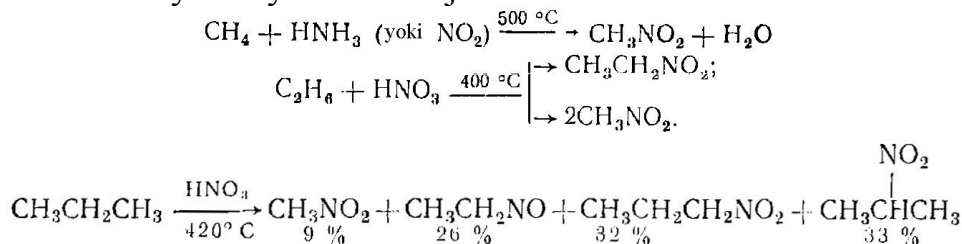
Konovalov usulida nitrolashda suyultirilgan nitrat kislota (140°C) da ishlatiladi. Jarayon yuqori tanlovchanlikka ega. Eng oson uchlamchi ugleroddagi vodorod atomi, eng qiyin birlamchi ugleroddagi vodorod atomi almashinadi. Reaksiya mexanizmi radikal.

Suyuq fazada alkanlarni nitrolashni birinchi bo'lib M. I. Konovalov amalga oshirgan, buning uchun alkanlar 10-25% li nitrat kislota bilan ampulalarga kavsharlangan va 140-150°C da qizdirilgan:

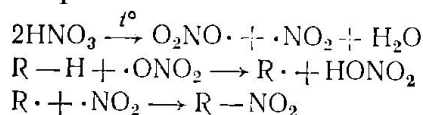


Yonaki mahsulotlar sifatida ketonlar, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Gaz fazada nitrolashni X. Gess (1930) ishlab chiqdi. Alkan va nitrat kislota bug'lari maxsus reaktorlarda qisqa vaqt (0,2-2 s) 420-480°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:

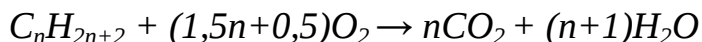


To'g'ri nitrolash reaksiyasi erkin radikal mexanizmi bo'yicha boradi. Erkin radikallar nitrat kislotani termik parchalanishida hosil bo'ladi:

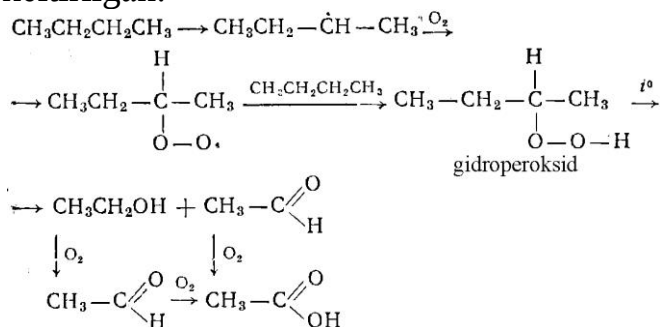


Bu jarayonda $O_2NO\cdot$ aktiv radikal hisoblanadi.

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 radikallar va peroksibirikmalar hosil bo'ladi. Tubanda butanni sirka kislota gacha oksidlanish jarayoni keltirilgan:



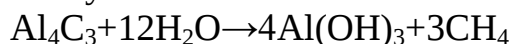
Oraliq mahsulot sifatida aldegid va spirtlar hosil bo'ladi.

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

Alkanlarning olinish usullari.

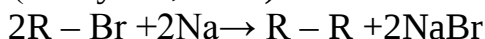
Laboratoriyada olinishi.

1. Metallorganik birikmalarning suv bilan reaksiyasi. Metall – uglerod bog' tutgan birikmalar odatda suv bilan oson ta'sirlashib, uglevodorodlar hosil qiladi. Oddiy misollardan biri karbidlarni suv bilan reaksiyasini ko'ramiz:

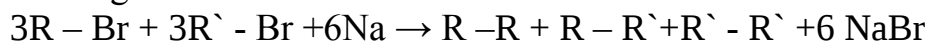


CaC_2 , SrC_2 va BaC_2 suv bilan reaksiyalarida atsetilen hosil qiladi. Fe_3C va Ni_3C kislotalar bilan reaksiyalarida uglevodorodlar aralashmasini hosil qiladi.

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

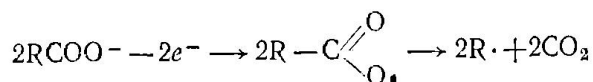


Agar reaksiya uchun har xil tuzilishga ega bo'lgan galoid alkillar olinsa, uch xil uglevodorodlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

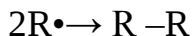


3. Karbon kislotalar tuzlarining elektrolizi: Karbon kislotalar tuzlarini suvli eritmalarini elektroliz qilganda anodda CO_2 ajraladi va alkanlar hosil bo'ladi. Reaksiyani A. Kolbe 1849 yilda kashf qilgan.

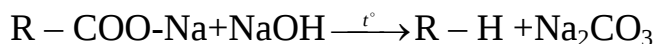
Bu reaksiyada (Kolbe elektrosintezi) karbon kislota anioni erkin radikal hosil qilib, anodda elektronini beradi (oksidlanadi), u esa CO_2 va erkin alkil radikal gacha parchalanadi:



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

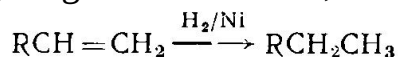


4. Karbon kislotalarni dekarboksillash. Karbon kislotalar tuzlarini ishqorlar ishtirokida 250-300°C gacha qizdirganda ular parchalanadi va alkanlar hosil bo'ladi: (Dyuma usuli)



Bu reaksiyada CO₂ ham hosil bo'ladi, ammo uni ishqor ushlab qoladi. Molekuladan CO₂ ni ajralishi dekarboksillash deyiladi. Reaksiya asosan past alkanlar – metan, etan olish uchun ishlatiladi.

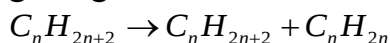
5. Hidrogenlash va organik birikmalarni qaytarish reaksiyalari. Alkanlar alken va alkinlarni katalitik gidrogenlashda olinadi, masalan:



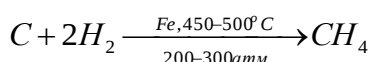
Galogenuglevodorodlar, aldegid va ketonlarni qaytarishda ham alkanlar olinadi.

Sanoatda olinishi.

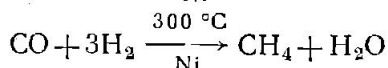
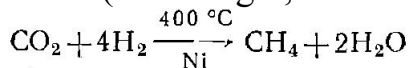
1. Neft va tabiiy gaz. Neft va qo'shimcha sifatida etan, propan, butan tutgan metandan iborat tabiiy gaz alkanlarning asosiy manbai hisoblanadi. Neftni qayta ishlash mahsulotlaridan alkanlarni turli aralashmalari olinadi. Neftni benzin fraksiyasini fraksion haydash orqali alkanlar olish mumkin. Neft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



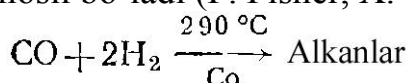
2. Ko'mirni gidrogenlash. Tosh yoki qo'ng'ir ko'mirni gidrogenlash vodorod ta'sirida faqat katalizator ishtirokida (molibden, volfram va nikel oksidlari yoki sulfidlari) va yuqori haroratlarda (450-470°C) sodir bo'ladi. Jarayon 30 Mpa (300 atm) bosimga chidamli maxsus reaktorlar – avtoklavlarda olib boriladi. Ko'mir va katalizator kukun holida aralashtiriladi 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'isi sifatida ishlatiladi.



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



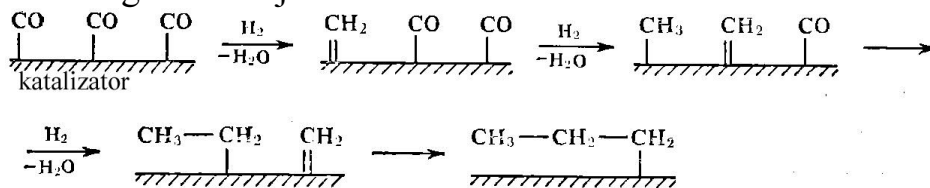
CO ni katalitik gidrogenlash katalizator va haroratga bog'liq holda turlicha borishi mumkin. Kobalt va temir tutgan katalizator ishtirokida 180-300°C da CO va H₂ aralashmasi alkanlar hosil qilib ta'sirlashadi. Asosan tarmoqlanmagan va past molekulyar massali alkanlar hosil bo'ladi (F. Fisher, X. Tropsh, 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 sorbtsiyasi yotadi, bunda sirtida kobalt karbonillari hosil bo'ladi. Vodorod sorbtsiyalangan uglerod oksidiga birikib, katalizator sirti bilan bog'langan karben :CH_2 va metil radikali $\cdot\text{CH}_3$ hosil qiladi. Karben Co-CH_3 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 $40 - 180^\circ\text{C}$, uglevodorodlar $\text{C}_6\text{--C}_{10}$); kerosin (qaynash harorati $180\text{--}230^\circ\text{C}$, uglevodorodlar C_{11} va C_{12}); dizel yoqilg'isi (qaynash harorati $230 - 305^\circ\text{C}$, uglevodorodlar $\text{C}_{13} - \text{C}_{17}$). Qolgan mazut past bosimda suv bug'lari bilan haydalib solyar yog'i ($\text{C}_{18}\text{--C}_{25}$), surkov moylari ($\text{C}_{28}\text{--C}_{38}$), vazelin, qattiq parafin olinadi.

Neftni haydashni yuqori fraksiyalari kreking qilinib yuqori navli benzin olinadi. Bundan tashqari, kimyo sanoati uchun muhim xom ashyo bo'lgan alkenlar – 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 gazi, 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-rasmدا keltirilgan.

5-mavzu. Kokslash.

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

- *O'zbekistonda qidirib topilgan ko'mir zahiralari 2 milliard tonnadan ortiq.*
- *Ko'mirning geologik zahiralari bo'yicha O'zbekiston Markaziy Osiyoda ikkinchi o'rinda turadi.*
- *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.

Koks 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 $25\text{--}79^\circ\text{C}$ gacha

sovutilganda undan toshko'mir smolasi, ammiak suvi, koks gazi deb ataluvchi gazsimon mahsulotlar olinadi.

Toshko'mir smolasi dastlabki vaqtlarda koksokimyo sanoati va gaz sanoati chiqindisi sifatida tashlab yuborilardi, hozir esa undan bir qator organik moddalar olishda manba sifatida foydalaniladi. Buning uchun uni fraksion haydashga berilib, natijada bir necha fraksiyalar: 1) arenlar va ularning hosilalarini (benzol, toluol, kislotalar va b.) tutuvchi, qaynash harorati 170°C gacha bo'lgan *yengil moy*; 2) fenol, naftalin tutuvchi, qaynash harorati $170-230^{\circ}\text{C}$ oralig'ida bo'lgan *o'rta moy*; 3) naftalin va uning gomologlarini tutuvchi, qaynash harorati $230-270^{\circ}\text{C}$ oralig'ida bo'lgan *og'ir moy*; 4) antratsen, fenantren va boshqalarni tutuvchi,

qaynash harorati $270-350^{\circ}\text{C}$ oralig'ida bo'lgan *antratsen moyi*; 5) pek (kuyindi) 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 gazi tarkibiga benzol, toluol, ksilollar, fenol, ammiak, vodorod sulfid, sian birikmalari va boshqa moddalar kiradi. Koks gazidan ammiak, vodorod sulfid, sian birikmalari alohida ajratilgandan so'ng benzol va boshqa qimmatbaho moddalar olinadi.

Toshko'mirni 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 moddalarini ajratib olib foydalanishdir. Hozirgi vaqtda ko'mirlarni suyuq yoqilg'i-benzin, dizel yoqilg'isi, mazut holida qayta ishlab bera oladigan uskunalar mavjud.

Torf, 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, sof holda emas, balki murakkab aralashmalar holida uchraydi. Alkanlarning ko'pgina aralashmalari o'simliklarda topilgan. Masalan, normal heptan (C_7H_{16}) qararay daraxtidan ajratib olingan. Eykozan ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) petrushka bargida, nonakozan ($\text{C}_{29}\text{H}_{60}$) karam bargida topilgan.

Ba'zi gullarning mumida qattiq uglevodorodlar, masalan geptakozan ($\text{C}_{27}\text{H}_{56}$), oktakozan ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) va triakontan ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) mavjudligi aniqlandi. Olma po'stida, asalari 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 kubometrغا yaqin.*
- *160 dan ortiq neft konlari mavjud.*
- *Neft va gaz mavjud bo'lgan beshta 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'k yumaloqda 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.

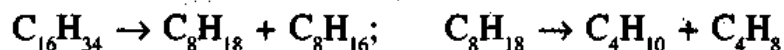
Neftda uglevodorodlardan tashqari bir oz miqdor naften kislotalari, oltingugurt va azot tutgan birikmalar bo'ladi. Turli joylardan qazib olinadigan neftning tarkibi ham har xil bo'ladi. Ichki yonuv dvigatellari uchun suyuq yoqilg'ining asosiy manbai va kimyo sanoati uchun qimmatbaho xomashyo bo'lgan neftdan sintetik kauchuklar, plastmassalar, kimyoviy tolalar va boshqa ko'plab moddalar olinadi. Neftni qayta ishlashda uni gazlardan, suv va oltingugurt birikmalaridan, naften kislotalari va tuzlardan tozalab olinadi. Shundan so'ng uni fraksiyah haydashga beriladi. Bunda bir qator fraksiyalar: 1) C₄-C₁₂ uglevodorod tarkibli birinchi fraksiya (35-195°C)-benzin; 2) C₉-C₁₆ uglevodorod tarkibli ikkinchi fraksiya (200-300°C)-*егаял; 3) 300°C dan yuqori haroratda qaynovchi uglevodorodlar *fxaksiyasi-mazut* olinadi.

Benzin va kerosinni ikkilamchi fraksiyali haydashga berilganda turli markadagi maxsus yoqilg'ilar, turli navdagi aviatsiya va avtomobil yoqilg'ilari, yorituvchi, 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 olishda 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 krekingi benzinning chiqish unumini 65-70 % gacha orttirishga 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, *yo'ldosh gazlar* uchrab turadi. Ularda metan kamroq, asosan, etan, propan, butan va boshqa uglevodorodlar bo'ladi.

Neftekimyo korxonalari (neft haydash zavodlari, neftni qayta ishlash zavodlari, organik sintez zavodlari) atrof-muhitning zararli moddalar bilan ifloslanishida, inson organizmi uchun zaharli moddalar havoga tarqalishida salbiy o'rin tutadi. Shuning uchun atrof-muhitni himoya qilish va tozalikni saqlash yo'lida chiqindisiz texnologiyalar, xomashyoni kompleks qayta ishlash imkoniyatini beruvchi konstruksiya-tuzilmalarni loyihalashtirish hozirgi kunning dolzarb masalalaridandir.

Tabiiy gazlar. Tabiiy gaz tarkibi ham qazib olinadigan joyiga bog'liq ravishda 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.

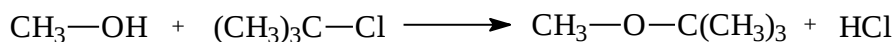
Hozirgi kunda insoniyat oldida organik yoqilg'ilarai energetik maqsadlarda qo'llashning o'sishini oldini olish, uning o'rniga quyosh, shamol, daryo va dengiz, okean suv kuchlari, atom yadrosi, biologik chiqindilar kabilardan foydalanish, ozod etilgan organik yoqilg'larni esa kimyoviy xomashyo sifatida ishlatish muammosi turibdi, ko'plab olimlar shu muammo ustida izlanishlar olib bormoqdalar.

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

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

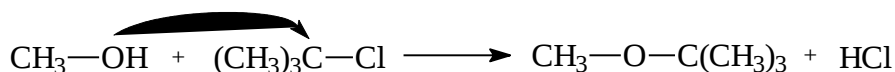
K. Ingoldning taklifiga ko'ra nukleofil almashinish reaksiyalari S_N (S_{N1} , S_{N2}), elektrofil almashinish reaksiyalar S_E (S_{E1} , S_{E2}), tortib olish(elimirlanish) reaksiyalari E ($E1$, $E2$), radikal almashinish reaksiyalari S_R , birikish reaksiyalari Ad (Ad_E , Ad_N , Ad_R) belgilar bilan ifodalanadi.

SHuni 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:



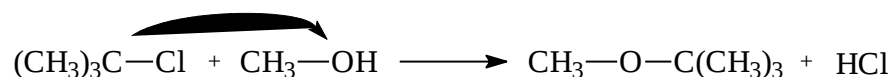
Agar bu reaksiya uchlamchi butilxloriddagi xlarning metoksi-guruhga almashinishi deb qaralsa u nukleofil almashinish bo'ladi.

Nukleofil almashinish:

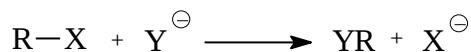


Reaksiya metil spirtidagi vodorodning uchlamchi butil guruhiga almashinishi deb qaralsa, bu reaksiya elektrofil almashinish reaksiyasi bo'ladi.

Elektrofil almashinish:



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

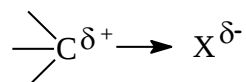


Sxemadagi nukleofil reagent Y^- sifatida quyidagi anionlar yoki neytral molekularlar qo'llanilishi mumkin:

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

Neytral molekularlar: H-Hal, H-OH, RO-H, R₃N, R₃P, (RO)₃P, RS-H, >C=C<,

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

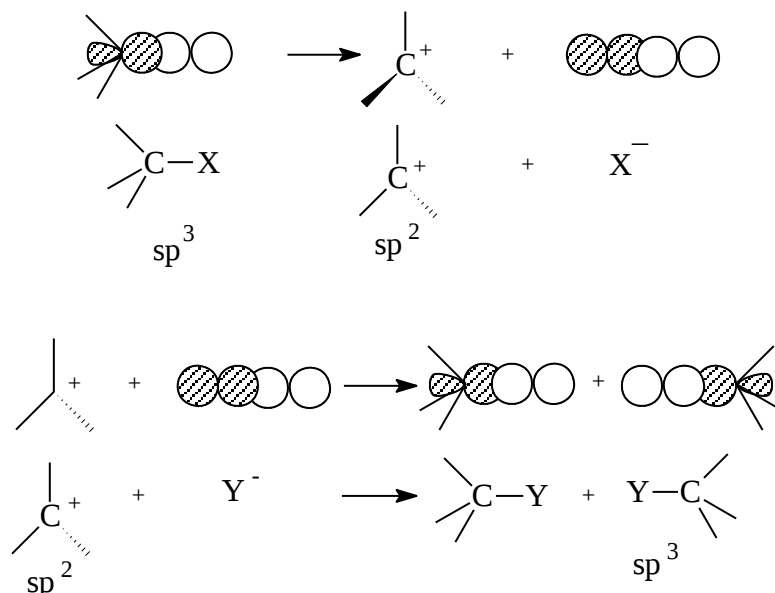


Nukleofil reagent Y⁻ mana shu qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga hujum qiladi. Almashinadigan X guruh zaryadsiz yoki musbat zaryadli o'rinbosar bo'lishi mumkin.

Masalan, X: -Hal, -OH, -OR, -OCOR, -OSO₂R, -⁺OH₂, -⁺OR₂, -⁺NR₃, -⁺SR₂, -⁺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, karbokationli mexanizm, monomolekulyar nukleofil almashinish, S_N1 mexanizm. Bu mexanizm "tortib olinish-birikish" mexanizmi deb ham ataladi.

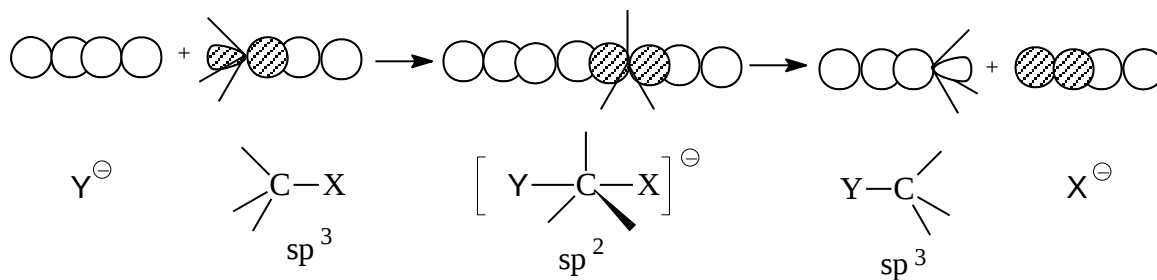


R-X bog'ining uzilishi nukleofil reagentning ishtirokisiz sodir bo'ladi. R-X avval R⁺ va X⁻ ionlarga dissosialanadi, keyin R⁺ nukleofil U⁻ bilan reaksiyaga kirishadi.

SHuni aytish kerakki, Y⁻ yoki X⁻ anionlarni 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 karbokation hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda esa karbokation nukleofil reagent bilan reaksiyaga kirishadi.

S_N1 reaksiyasi quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega:

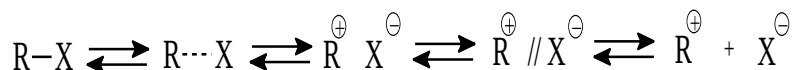
1. Reaksiya tezligini belgilovchi oraliq holatda faqat bitta modda R-X ishtirok etadi va uning hosil bo'lishida U⁻ ning ishtiroki bo'lmaydi. Dastlab reaksiya tezligi birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasiga bo'ysunadi:

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

X⁻ anionining (nukleofilning) konsentratsiyasi ortishi bilan teskari reaksiya tezligi (K₋₁) ham orta boradi va to'g'ri reaksiya sekinlashadi. Bu xolda reaksiya tezligi quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi:

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

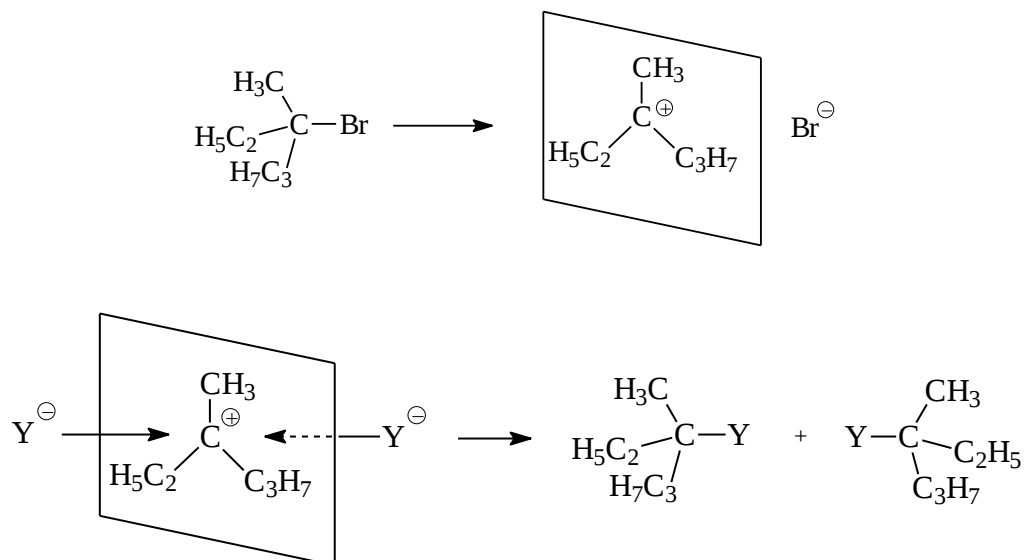
Reaksiya tezligining X⁻ ta'siridagi bunday sekinlashishi umumiy ionning ta'siri deb ataladi. Karbokation amalda quyidagi bosqichlar orqali hosil bo'ladi:



Shuning uchun "ionlanish" va "dissosialanish" tushunchalari boshqa-boshqa tushunchalardir. Faqat erkin yoki erituvchi bilan ajratilgan ion juftlarga 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. Karbokationni reaksiyaga kirishuvchan, faolligi yuqori bo'lgan nukleofillar, masalan, N₃⁻, SCN⁻, Hal⁻ va b. ni qo'shish bilan aniqlash mumkin, chunki karbokation mana shu nukleofillar bilan reaksiyaga kirishib tegishli mahsulotlar hosil qiladi.

3. Reaksion markazdagi uglerod atomi optik faollikka ega bo'lgan birikmalar 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 karbokation ikki tomondan ham barobar ehtimollikda nukleofil bilan reaksiyaga kirishadi. Buni quyidagicha tasvirlash mumkin:

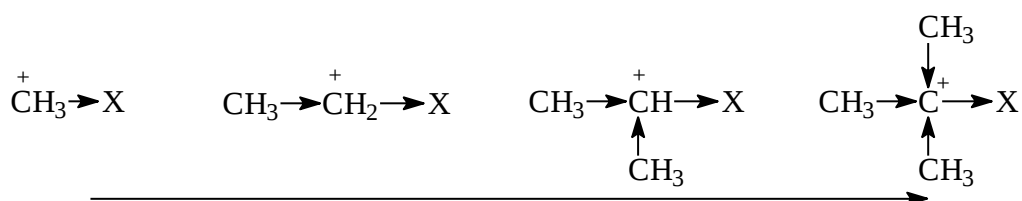


Qarama-qarshi ishoraga ega bo'lgan optik faol mahsulotlarning teng miqdorda hosil bo'lishi (rasematning hosil bo'lishi) natijasida optik faollik yo'qoladi.

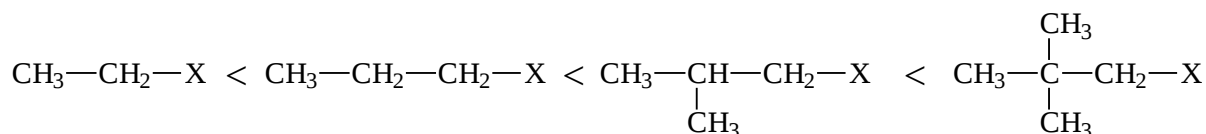
4. S_N1 reaksiyasining tezligi karbokationning qarorliligi ortishi bilan ortadi. Karbokationning qarorliligi ichki (o'rinbosarlarning qutblantiruvchi ta'siri) yoki tashqi (erituvchining ta'siri) ta'sir tufayli ortishi mumkin.

Gammet va Taft tenglamalaridagi reaksiya kostantasi ρ manfiy qiymatga ega bo'lib miqdoran kattadir ($\rho = -3$ to -5). Bu ma'lumot ham reaksiya vaqtida elektrofil zarracha - karbokation hosil bo'lishini ko'rsatadi.

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

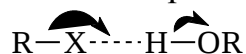


Bu X guruhga nisbatan α -holatdagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlarining metil guruhlariga almashinishining ta'siridir. Agar X guruhga nisbatan β -holatda turgan uglerod atomidagi vodorod atomlari metil guruhlariga almashtirilsa ham S_N1 reaksiyaning tezligi ortib boradi, chunki markaziy uglerod 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 - H₂O, 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" kislota bo'lgani sababli "qattiq" asoslarni barqarorlashtirishidir:



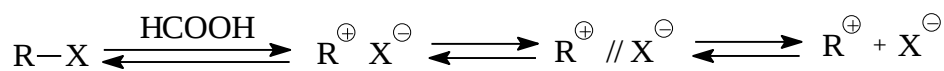
Bunday asoslarga quyidagilar misol bo'lishi mumkin:



Erituvchining kislotaliligi ortishi bilan o'rinbosar Xga bo'lgan moyillik ortadi va R-X ning ionlashishi 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 kislota (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:

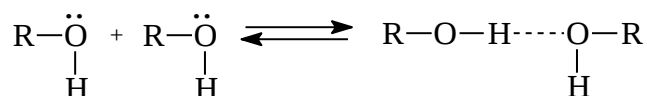


Chumoli kislotasi esa (dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 84) C-X ni dissotsialantiradi:

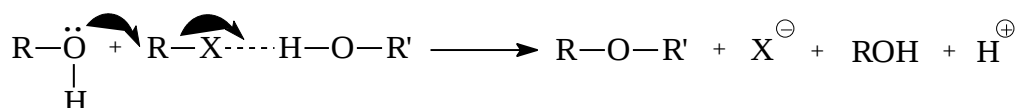


Shunday qilib erituvchi va R-X o'rtasidagi vodorod bog'ining kuchi hamda erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi ortishi bilan reaksiyaning S_N1 mexanizm bo'yicha ketish imkoniyati ortadi.

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, tetrametilensulfon - sulfolan, dimetilsulfoksid - DMSO, etilenkarbonat, geksametil-fosfortriamid - GMTFA) kationlarni yaxshi stabillaydi. Shuning uchun bu erituvchilar S_N2 reaksiyasi uchun qulaydir.

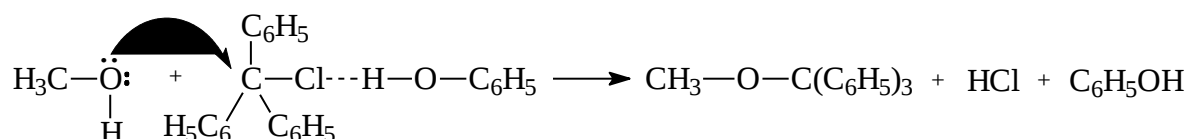
Shunday qilib, erituvchi ta'sirini hisobga olib nukleofil almashinish reaksiyasi mexanizmini S_N1 yoki S_N2 sohaga ko'chirish mumkin. Masalan, aproton erituvchiga

(aseton, asetonitril, dioksan va h.k.) suv qo'shilsa S_N2 reaksiyasining tezligi kamayib, S_N1 reaksiyasining ketishiga sharoit tug'iladi.

Yuqorida sxemasi keltirilgan solvoliz reaksiyasi karbokation 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 mexanizمنىning isboti sifatida trifenilxlormetanning metanoldagi, fenoldagi va metanol-fenol aralashmasidagi reaksiyasini keltirish mumkin.

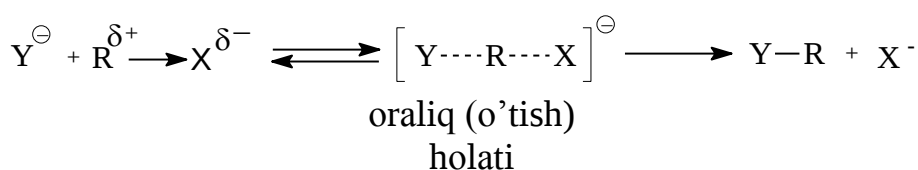
Metanoldagi reaksiya uchinchi tartibli reaksiya bo'lib uning tezligi $v=k[(C_6H_5)_3CCl][CH_3OH]^2$ formula bilan ifodalanadi.

Agar reaksiyaga metanol o'rniga fenol olinsa, tezlik ifodasi saqlanadi, ammo reaksiya sekinlashadi. Reaksiya fenol va metanol aralashmasi bilan o'tkazilsa tezlik ortadi. Bunga sabab fenol metanolga nisbatan kuchli kislota bo'lgani uchun o'zining protoni bilan Cl atomini tortadi. Metanol esa o'zining kislorodi bilan elektron beradi, chunki metanol kislorodining asosiligi katta (fenolning kislorodiga nisbatan), ham fazoviy jihatdan qiyinchilik tug'dirmaydi. Haqiqatan ham trifenilxlormetanning 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

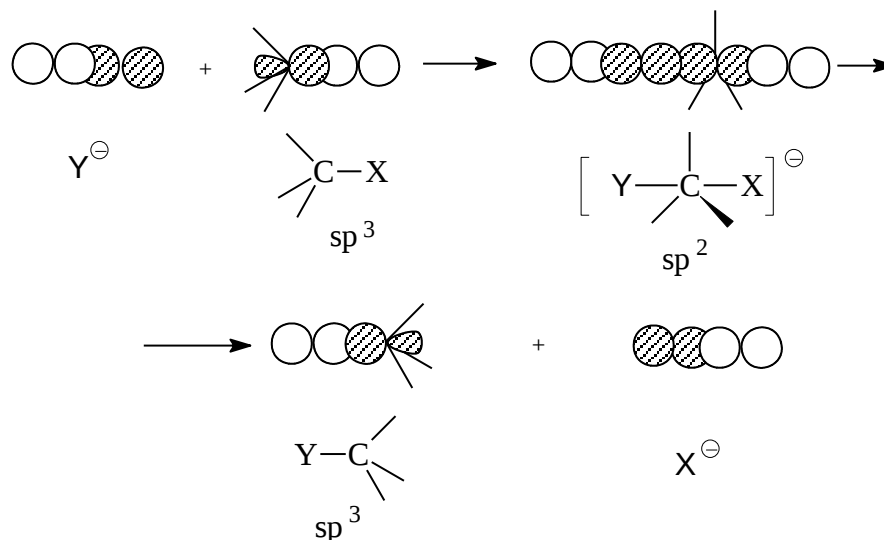
S_N2 nukleofil almashinish reaksiyasi bir bosqichda, sinxron tarzda sodir bo'ladi va substrat ham, reagent ham tezlikni belgilovchi bosqichda ishtirok etadi. Shu bosqichda oraliq (o'tish) holati vujudga keladi:



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:

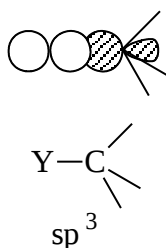
Y^- reagent $\text{R}-\text{X}$ substratga X o'rinbosarga qarama-qarshi tomondan yaqinlashib keladi. Uglerod atomining X o'rinbosar bilan bog' hosil qilishda ishtirok etgan sp^3 - elektronining kichik qismi ($\odot$) katta qismi hisobiga o'sadi va beqaror p-elektron

($\odot$) vujudga keladi. Uglerod atomi esa sp^3 - gibridlangan holatdan sp^2 -gibridlangan holatga o'tadi va tekis, yassi ko'rinishni oladi. Beqaror r-orbital bilan bir vaqtning o'zida ham reagent Y^- va o'rinbosar X elektronlari tutashib kuchsiz bog' hosil qiladi. Y^- reagent ham, X o'rinbosar ham bir to'g'ri chiziqli joylashadi. Buni sxemada quyidagicha ko'rsatish mumkin:



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

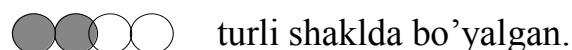
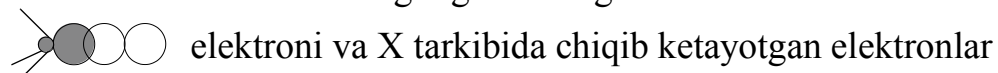
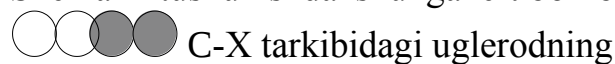
Sxemada keltirilgan Y^- reagentning elektron tuzilishini bunday tushunish kerak: atom yoki atomlar guruhi holidagi Y ga (masalan Br atomiga) bitta elektronning kelib o'tirishi natijasida Y^- anion (Br^- anion) hosil bo'ladi. Uni sxemada ikkita p-elektron shaklida berilgan. Bu bo'yalgan shakldagi r-elektron neytral atom yoki atomlar guruhiga kelib o'tirgan elektrondir. Sxemadan ko'rinib turibdiki, aynan shu elektron substrat $C-X$ dagi uglerodning X o'rinbosar bilan bog' hosil qilishda ishtirok etgan sp^3 -gibrid elektroni o'rnini oladi va U -atomi bilan kimyoviy bog' hosil qiladi:



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



Sxemani tushunishda shunga e'tibor berish kerakki, U^- tarkibidagi elektron bilan



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:

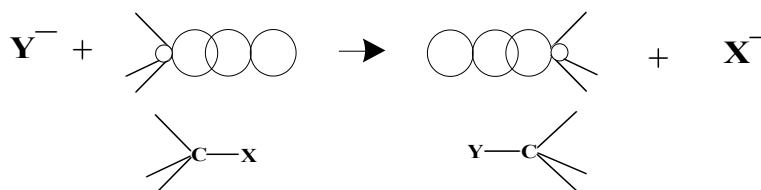
1) Nukleofil reagent Y^- reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda ishtirok etadi. Aynan shu bosqich reaksiya mahsulotining tarkibini aniqlaydi.

Ideal holda reaksiyaning tezligi ikkinchi tartibli reaksiyaning tenglamasi bilan ifodalanadi:

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

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

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



3) Substrat $R-X$ dagi R -ning tarkibiga kiruvchi elektronoakseptor o'rinbosarlar 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. Uchlamchi 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-dimetoksietan, 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 efirlardan 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 $R-X$ substratga ionlantiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Agar bipolyar aproton erituvchining dielektrik o'tkazuvchanlik konstantasi 40 dan katta bo'lsa (tetrametilensulfon, 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 "yumshoq"ligiga bog'liq. Aproton erituvchilarda ularning turg'unlashish darajasi quyidagi qatorda ortib boradi:

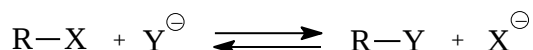


Substrat $R-X$ dagi R metil, etil, izopropil va uchlamchi butil bo'lgan qatorda, ya'ni CH_3-X dagi vodorod atomlari bitta, ikkita va uchta metil guruhlariga almashgan

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 guruhlarga almashishi ham S_N2 reaksiyasini qiyinlashtiradi. Buning sababi ham fazoviy qiyinchilikdir.

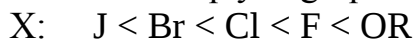
S_N2 reaksiyasiga guruhlarning -J manfiy induktiv ta'siri tufayli qutblanish ham ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

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 nukleofilligiga teskari proporsionaldir.

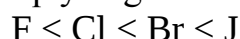
X guruhning chiqib ketishiga erituvchi katta ta'sir ko'rsatadi. Proton erituvchilarda -H...X- vodorod bog'lari hosil bo'lishi mumkin. Uning mustahkamligi o'rinbosar Xning "qattiq"ligi ortishi bilan quyidagi qatorda ortadi:



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

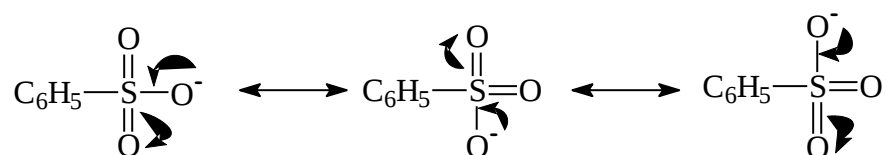


Aproton erituvchilarda esa bu qator quyidagi ko'rinishni oladi:

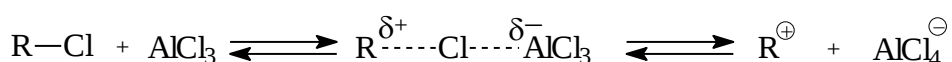


Demak, o'rinbosarlarning qutblanuvchanligi uning chiqib ketishida katta ahamiyatga ega - u qanchalik yuqori qutblanuvchanlikka ega bo'lsa, shunchalik oson chiqib ketadi:

Masalan $^+OH_2$, ^+OHR , $^+SR_2$, $^+NR_3$ kabi kation o'rinbosarlar tegishli neytral guruhlar -OH, -OR, -SR₂, -NR₂ ga nisbatan oson chiqib ketadi. Bu guruhlar esa nukleofilligi juda kattaligi tufayli anionlar shaklida chiqib keta olmaydi. Bu guruhlar faqat kislotali sharoitdagina, kation shaklini olgandan so'nggina 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 guruhni (masalan u NaI bo'lsa) Lyuis kislotalari katalizatorligida oson siqib chiqarish mumkin. Katalizatorning ta'siri quyidagicha tushuntiriladi:

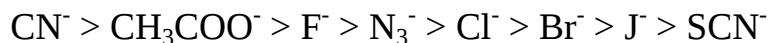


Katalizatorlarning ionlantiruvchi ta'siri uning "qattiqligi" oshib boruvchi quyidagi qatorda ortib boradi:



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.

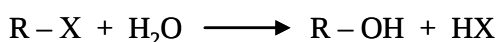
S_N2 reaksiyalarda reagent dissosialangan ion ko'rinishda faol reaksiyaga kirishadi. Ion juftlari faol emas. Erituvchining qutbliligi qancha yuqori bo'lsa u ion juftni shunchalik ionlarga ajratishi oson bo'ladi. Vodorod galogenid kislotalar tuzlarining dissosialanishi galogenid anionning qutblanuvchanligi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

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

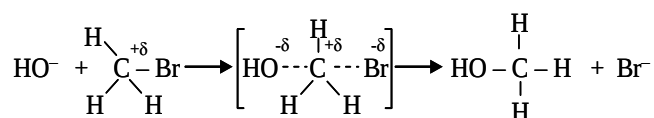
Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Galogen alkillarining gidrolizi.

Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



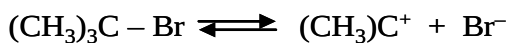
Galogen alkillarining gidrolizlanish jarayonining tezligi galogen alkilning tuzilishiga, galogen atomining tabiatiga, erituvchining tabiatiga va qator omillarga bog'liq bo'lib, turli yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin. Birlamchi galogen alkillarining gidrolizlanishi ikkinchi tartibli nukleofil almashinish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



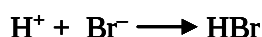
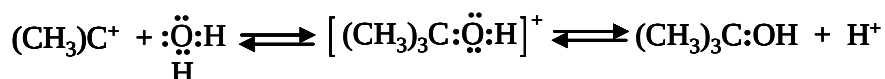
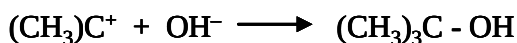
Bunda reaksiyaning tezligi gidroskil ionlari, galogen ionlar va galogen alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni

$$v = K[OH^-][CH_3Br]$$

Uchlamchi galogen alkillarining gidrolizlanish jarayoni birlamchi tartibli nukleofil almashinish (S_{N1}) mexanizmi bo'yicha ikki bosqichda sodir bo'ladi. Jarayonning birinchi bosqichi galogen alkilning 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:



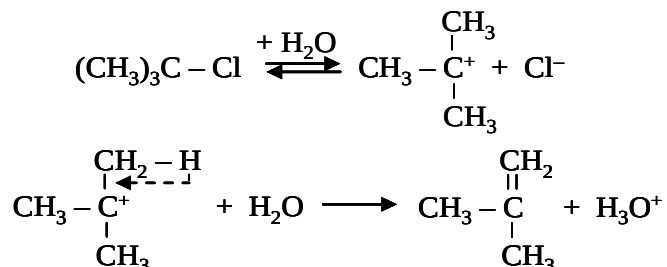
Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi va faqat galogenli alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni

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

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

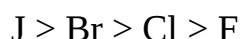
Bunda jarayon galogen alkillardan galogen vodorodlar ajralib chiqishi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayonlar E_1 (monomolekulyar elimirlash, ya'ni ajralib chiqish) yoki E_2 (biomolekulyar) mexanizm orqali sodir bo'ladi.

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:



8-mavzu. Alifatik qator uglevodorodlarining monogalogenli hosilalari,

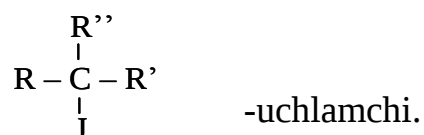
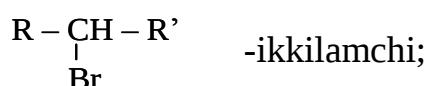
Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomini galogen atomlariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

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 alkillarga bo'linadilar:



Izomeriyasi va nomlanishi. Emperik nomenklatura bo'yicha galogen alkillarning nomini molekuladagi uglerod radikali 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:

$\text{CH}_3\text{-Cl}$ metil xlorid, xlormetan

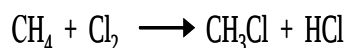
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$ etil bromid, brometan

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-J}$ propil yodid, 1-yodpropan

$\text{CH}_3\text{-CH(J)-CH}_3$ izopropil yodid, 2-yodpropan

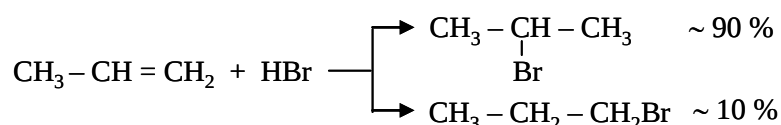
Olinish usullari. Galogen alkillarni to'yingan va to'yinganmagan uglevodorodlardan, to'yingan bir atomli spirtlardan olish mumkin.

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 galogenga almashtirib olish mumkin. Bunda spirtlarga galoid vodorodlar, fosforning galogenli birikmalari yoki tionil xlorid bilan ta'sir ettiriladi:

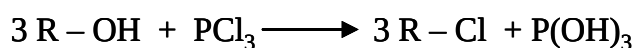
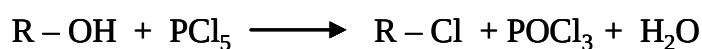
a) galoid vodorodlar ta'siri:



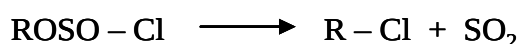
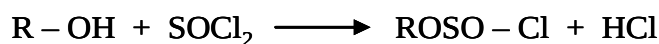
yoki



b) fosforni galogenli hosilalarning ta'siri:



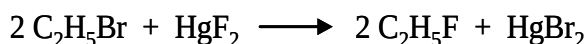
v) spirtlardan galogen alkillar olishda eng qulay usul ularga tionil xlorid bilan ta'sir etish hisoblanadi:



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

Uchlamchi spirtlardagi gidroksil guruhi galogenga juda osonlik bilan almashinadi. Birlamchi spirtlardan galogen alkillar olishda katalizatorlar ishlatiladi. (ZnCl_2 , H_2SO_4 , ...).

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



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

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

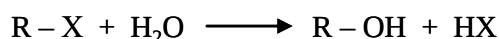
Infraqizil spektrlarda C–F bog'lanishi $1000\text{--}1350\text{cm}^{-1}$, C–C bog'lanishi esa $600\text{--}800\text{cm}^{-1}$ to'lqin uzunligiga mos xarakterli chiziqliq hosil qiladilar.

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

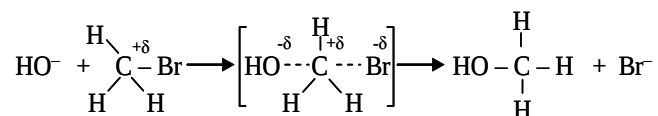
Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Galogen alkillarning gidrolizi.

Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



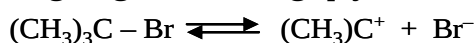
Galogen alkillarning gidrolizlanish jarayonining tezligi galogen alkilning tuzilishiga, galogen atomining tabiatiga, erituvchining tabiatiga va qator omillarga bog'liq bo'lib, turli yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin. Birlamchi galogen alkillarning gidrolizlanishi ikkinchi tartibli nukleofil almashinish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



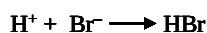
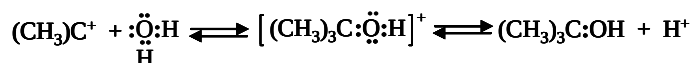
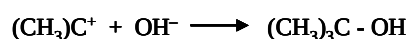
Bunda reaksiyaning tezligi gidroskil ionlari, galogen ionlar va galogen alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni

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

Uchlamchi galogen alkillarning gidrolizlanish jarayoni birlamchi tartibli nukleofil almashinish ($\text{S}_{\text{N}}1$) mexanizmi bo'yicha ikki bosqichda sodir bo'ladi. Jarayonning birinchi bosqichi galogen alkilning qaytar dissotsialanishi hisoblanadi.



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



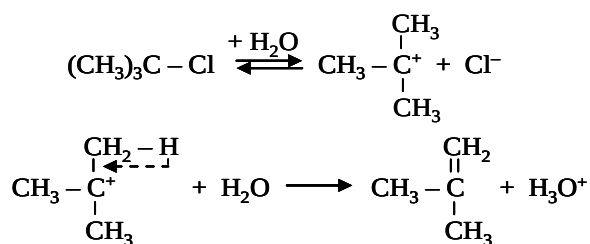
Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi va faqat galogenli alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni

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

Galogenalkillarning 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

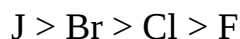
elimirlash, ya'ni ajralib chiqish) yoki E₂ (biomolekulyar) mexanizm orqali sodir bo'ladi.

Jarayon E₁ 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:

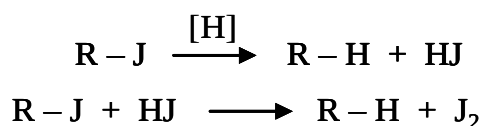


E₁ mexanizm bo'yicha galoidvodorod ajraladigan jarayonlar ko'pincha S_{N1} mexanizm bilan boruvchi nukleofil almashinish jarayonlar bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Alkil guruhining tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lishi, olefin hosil bo'lish unumining ortishiga sabab bo'ladi.

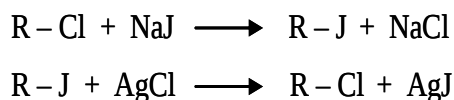
Nukleofil almashinish jarayonida galoidlarning almashinish faolligi quyidagi tartibda o'zgaradi:



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

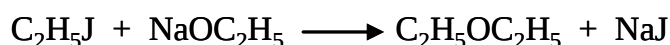


3. Tegishli sharoit yaratilgan taqdirda (erituvchi, harorat va boshqalar) galogen alkillardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomi bilan almashtirish mumkin:



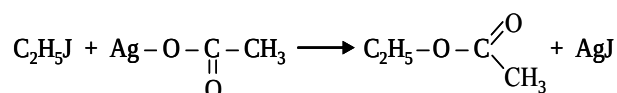
Bunda dastlabki galogen alkil hamda ularga ta'sir etayotgan tuzlar va jarayon natijasida hosil bo'layotgan moddalarning eruvchanligi hisobga olinadi.

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

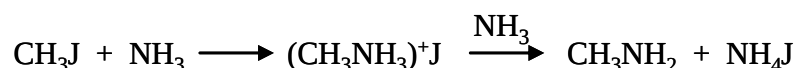


Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorodlar hosil bo'ladi.

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

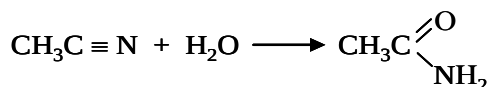
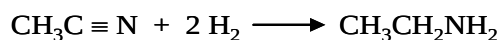
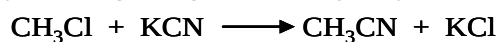


6. Galogen alkillar ammiak va uning hosilalari bilan o'zaro ta'sir etib, aminobirikmalarni hosil qiladilar:

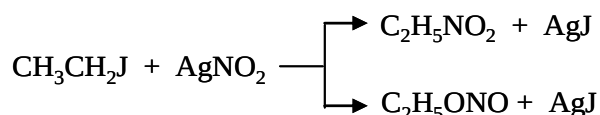


Qo'shimcha mahsulot sifatida bu holda ikkilamchi, uchlamchi aminlar, to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi.

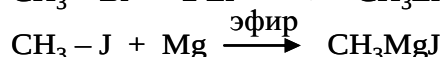
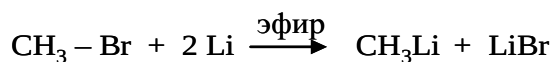
7. Galogen alkillarning sianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siri natijasida nitril va izonitrillar hosil bo'ladi. Nitril va izonitrillar aminobirikmalar, kislota amidlari va kislotalar olishda xom ashyo bo'lganligi sababli jarayon katta ahamiyat kasb etadi:



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

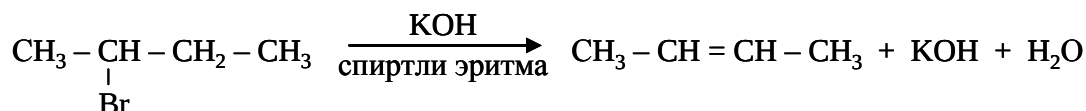


9. Galogen alkillarga metallar bilan quruq efir ishtirokida ta'sir etilganda metallorganik birikmalar hosil bo'ladi. Agar metall sifatida litiy ishlatilsa, sof metallorganik birikma, magniy ishlatilsa, aralash metallorganik birikma hosil bo'ladi.

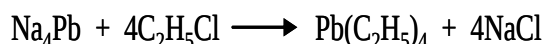


Keyingi jarayoni Grinyar kashf etgan bo'lib, u shu jarayonni kashf etib o'rgangani uchun halqaro Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. SN_3MgJ – Grinyar reaktivi deb yuritiladi.

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



Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Metil va etil xloridlar sanoatda metanga xlor ta'sir ettirib yoki etilenga temir xlorid ta'sirida vodorod xlorid biriktirib 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 hosilalari.

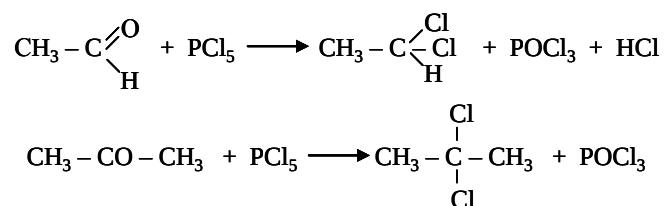
Nomlanishi va izomeriyasi. Agar ikki yoki undan ortiq galogen bitta uglerod atomida joylashgan bo'lsa ularni geminal ko'p galogenli birikma, yonma-yon uglerod atomlarida joylashgan bo'lsa, vitsinal ko'p galogenli birikma deyiladi. Ko'p galogenli hosilalar quyidagicha nomlanadi:

Formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_2Cl_2	Metilen xlorid	Dixlormetan
CHCl_3	Xloroform	Trixlormetan
CCl_4	Uglerod (IV) xlorid	Tetraxlormetan
$\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$	Etiliden bromid	1,1-dibrometan

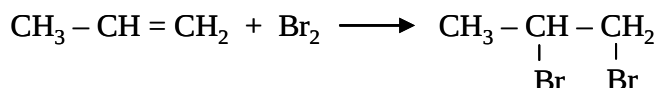
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	Etilen xlorid	1,1-dixloreten
---	---------------	----------------

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

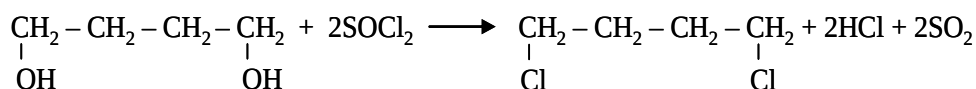
Geminal ikki galogenli hosilalar aldegid va ketonlarga PCl_5 ta'sir ettirib olinadi:



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



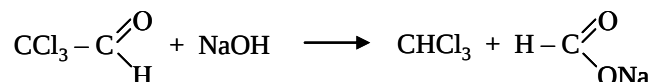
Ikki va ko'p galogenli hosilalarni ko'p atomli spirtlardan olish mumkin:



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



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



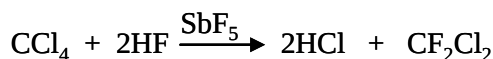
To'yingan uglevodorodlarning ko'p galogenli hosilalari orasida bir vaqtning o'zida xlor hamda fluor saqllovchi birikmalarning ahamiyati kattadir. Ularni freonlar deb ataladi.

CF_2Cl_2 – freon-12, F-12

CHFCl – freon-22, F-22

CClF_2 – CF_2Cl – freon-114, F-114

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

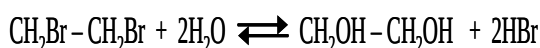


Freonlar sovutuvchi vosita sifatida, ayrimlari narkoz sifatida zaharli ximikatlar olishda ishlatiladi.

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

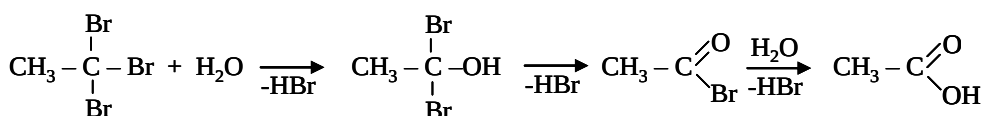
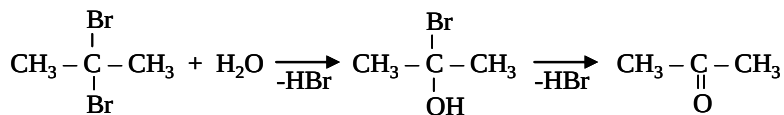
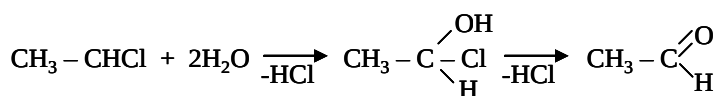
Ular kimyoviy xususiyatlari bo'yicha bir galogenli alkilarning xossalari takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Ikki va ko'p galogenli hosilalarning kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

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:



Ishlatilishi. 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.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ vinil xlorid, xloreten

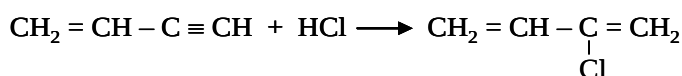
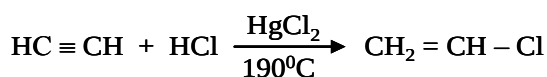
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ viniliden xlorid, 1,1-dixloreten

$\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 1,2-dixloreten

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ allil xlorid, 3-xlorpropen-1

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$ 1-xlorpropen-1

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

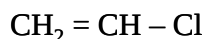


Bu jarayonlarning borish sharoitlari yuqorida to'liq keltirilganligi uchun bu haqda to'xtab o'tirmaymiz.

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

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

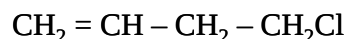
a) galogen qo'shbog'ni yonidagi uglerod atomi bilan bog'langan (I); b) galogen qo'shbog'ga nisbatan α -holatdagi uglerod atomi bilan bog'langan (II) va v) galogen qo'shbog'dan uzoqdagi uglerod atomi bilan bog'langan (III).



I

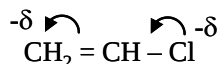


II



III

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



Shuning uchun ularga turli molekulalarning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



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

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

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

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

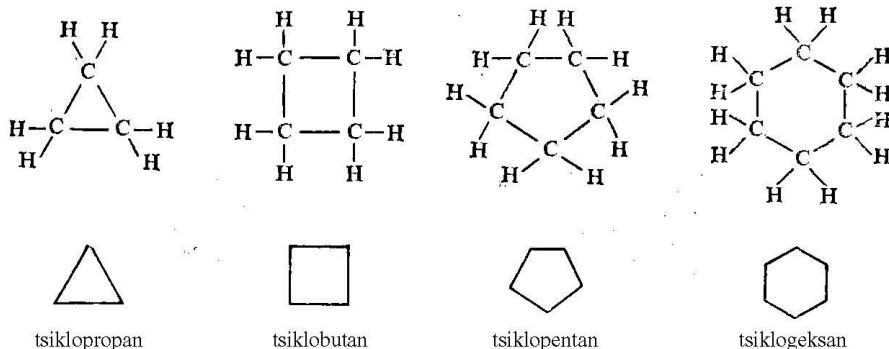
Tetraftoretillenning polimerlari teflon deb ataladi. Ular -70 dan 250°C gacha bo'lgan oraliqda organik erituvchilar, mineral kislotalar va ishqorlar ta'siriga chidamli bo'lganligi uchun metallarni agressiv vositalar ta'siridan himoya qilishda ishlatiladi.

11-mavzu. Sikloalkanlar

Sikloalkanlarning nomlanishi va izomeriyasi

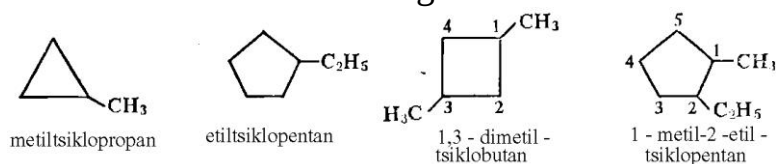
Uglerod atomlari ugleovodorodlarda nafaqat to'ri yoki tarmoqlangan zanjirlar, balki sikllar ham hosil qilishi mumkin. Eng oddiy siklik uglevodorodlar sikloalkanlar bo'lib, ular alkanlardan ikkita vodorod atomi ajralishi va siklni yopilishi tufayli hosil bo'ladilar. Monosiklik sikloalkanlar uchun umumiy 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'sh bog' tutgan siklik uglevodorodlar ham ma'lum bo'lib, ular sikloalkanlar, sikloalkadienlar va sikloalkatrienlar deyiladi.

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



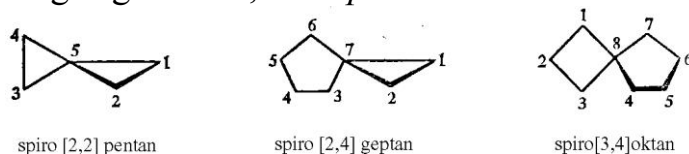
Siklopropan va siklobutan ayrim hollarda kichik siklli sikloalkanlar ham deyiladi. Siklda uglerod atomlari soni olti bilan cheklanmaydi. Uglerod atomlari soni ko'p (14 dan yuqori) sikloalkanlar makrosiklik deyiladi. Sikldagi qo'sh bog'lar alken va alkadiyenlardagi kabi belgilanadi.

Monosiklik sikloalkanlardan almashingan sikloalkanlar hosil bo'ladi:



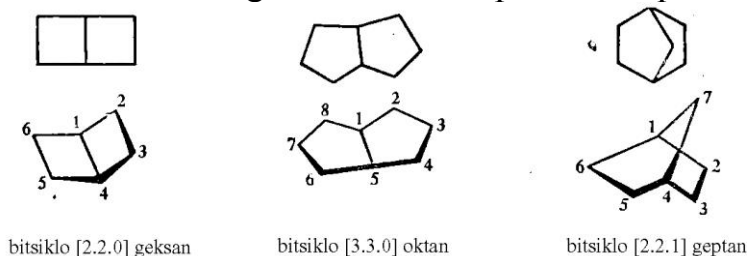
Agar sikloalkan molekulasida o'rinbosarlar soni ikki yoki undan ko'p bo'lsa, moddani nomlaganda uglerod atomlari nomerlanadi.

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

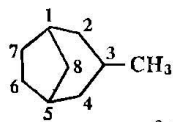


Spiroalkan nomi mos alkan nomidan tuziladi va kvadrat qavslarda umumiy uglerod atomining har bir tomonida nechtdan uglerod atomi joylashgani yoziladi. Spiroalkanlarda sikllar tugundagi uglerod atomining sp^3 -gibridlanishi taqozo qilganidek o'zaro perpendikulyar tekisliklarda joylashadi. Spiroalkanlarni nomerlash kichik sikldan boshlanadi, tugun uglerodi oxirgi qilib nomerlanadi.

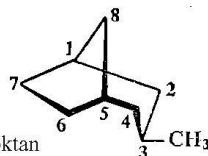
Agar sikl ikki yoki undan ortiq umumiy uglerod atomlariga ega bo'lsalar, ular *bisikloalkanlar* deyiladi. Ayrim hollarda ularni *ko'prik uglerovodorodlar* deb ham ataydilar, chunki bir siklni ikkita uglerod atomi ko'prik hosil qiladi:



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



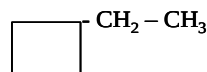
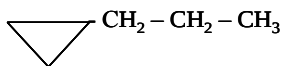
3-metilbitsiklo [3.2.1] oktan



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 mavjudligidadir.

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.

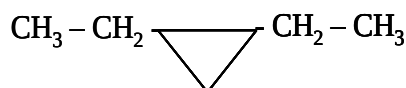
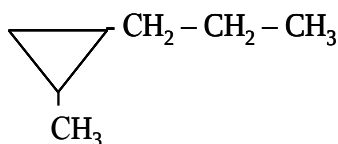
Halqadagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



propilsiklopropan
metilsiklopentan

etilsiklobutan
siklogeksan

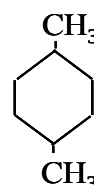
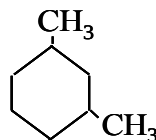
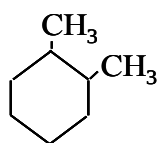
O'rinbosarlardagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



metilpropilsiklopropan

dietilsiklopropan

O'rinbosarlarning halqada tutgan o'rniga nisbatan izomeriya:



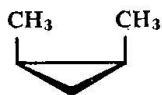
1,2-dimetil-
siklogeksan

1,3-dimetil-
siklogeksan

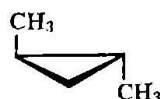
1,4-dimetil-
siklogeksan

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

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



tsis - dimetiltsiklopropan



trans - dimetiltsiklopropan

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

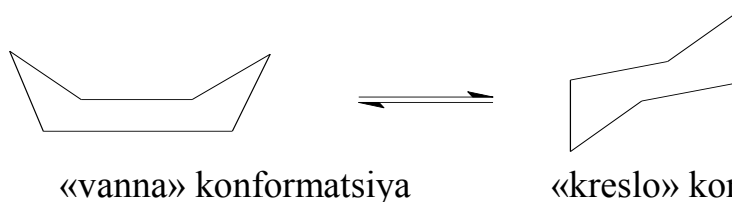
Uch va to'rt a'zoli halqalarning beqarorlik, besh, olti va yuqori a'zoli halqalarning barqarorlik sabablarini Bayer o'zining kuchlanishlar nazariyasida

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

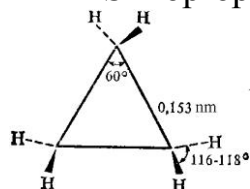


Bunday konformatsiyalarning mavjud bo'lishishining sababi halqadagi uglerod atomlarining bitta tekislikda yotmasligidadir.

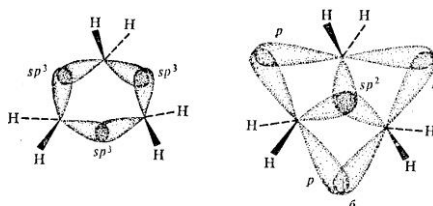
Sikloalkanlar siklidagi uglerod soniga ko'ra bir – birlaridan tuzilishi bo'yicha farq qiladi. Shuning uchun ayrim vakillarini alohida ko'rib chiqamiz.

Siklopropan. Siklopropan molekulasida 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) siklopropanni 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 orbitallar qoplanishidan hosil bo'lishida qisman qoplanish kuzatiladi. Egilgan orbitallar («banan bog'lar», 19 – rasm) hosil bo'lishi mumkin.



19 - rasm. Tsiklopropan molekulasida bog'larni hosil bo'lishi

Agar siklopropanda uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ldi deb taxmin qilsak, bog'lar p-orbitallarni qisman qoplanishidan hosil bo'lishi, sikl markazida esa sp^2 -gibridlangan orbitallar ta'sirlashish kerak edi. Ehtimol, siklopropan bog'larini hosil bo'lishida sof sp^3 - yoki sp^2 -gibridlanishga ega bo'lmagan atom orbitallari ishtirok qilar. p-orbitalni siklopropan bog'lari hosil bo'lishiga xissasi 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 molekulasida C – C bog'i uzun (0,157 nm) bo'lgan kvadrat shaklida bo'ladi. Siklobutanni eng katta o'ziga xosligi shundaki, to'rtta uglerod atomi bir tekislikda joylashmaydi. Bunday tuzilishga vodorod va o'rinbosarlar 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 burchaklar siklopropanga nisbatan kam kuchlangan, atom orbitallarni qoplanishi katta bo'ladi, shuning uchun uning barqarorligi oshadi.

Siklopentan. Siklopentan molekulasida to'g'ri beshburchak hosil qiladi, uning ichki burchagi (108°) tetraedrikka 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 – *mavhum burilish* – bo'ladi:



Siklogeksan. Yassi siklli oltiburchak uchun ichki burchak 120° bo'lib, u tetraedrikdan 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:



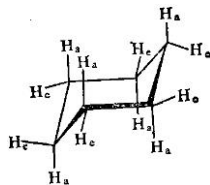
"kreslo" konformasiyasi

"vanna" konformasiyasi

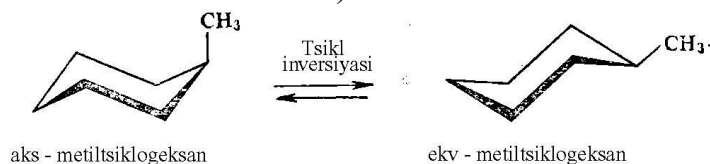
twist - konformasiya

Eng barqarori «kreslo» konformatsiyasi hisoblanadi. Shuningdek, «noto'g'ri vanna» yoki twist-konformatsiya ham mavjud bo'lib, u «vanna»ga nisbatan beqaror.

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



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

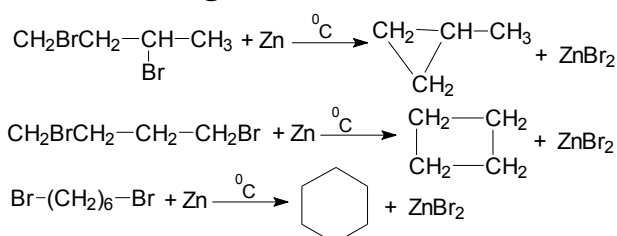


Aksial va ekvatorial konformerlarni bir – biriga o'tishi *sikl inversiyasi* orqali oson bo'ladi.

Sikloalkanlarning olinish usullari

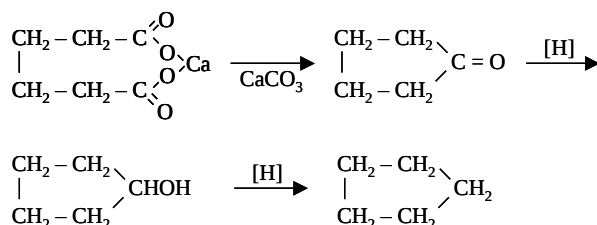
1. Sikloalkanlarlar neft tarkibida bo'ladi. Shu sababli ular neft tarkibidan ajratib olinadi.

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

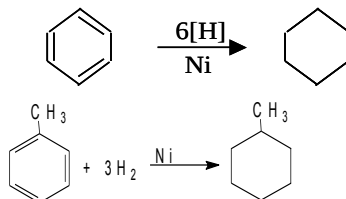


Bu usulda uch atomli sikloalkanlar oson hosil bo'ladi.

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

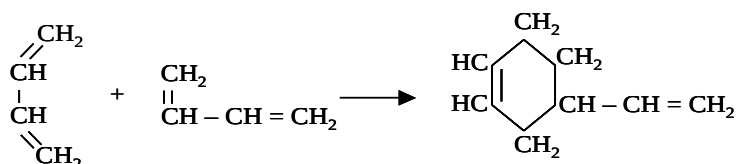


4. Siklogeksan halqasini tutgan birikmalarni benzol va uning gomologlarini gidrogenlab ham olish mumkin. M-n:

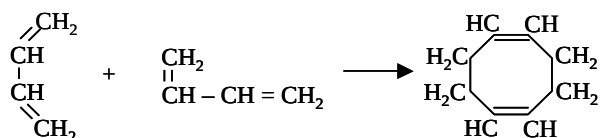


Aromatik uglevodorodlarni qaytarib sikloalkanlar olish jarayoni 200-300 atm bosimi ostida boradi.

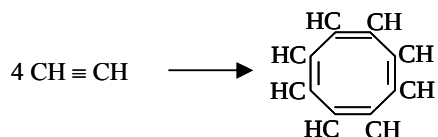
5. Diyen uglevodorodlaridan foydalanib 6 va 8 a'zoli sikloalkanlarni olish mumkin. 6 a'zoli siklik birikmalar diyen sintezi yordamida olinadi:



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.



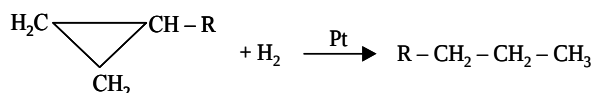
7. Keyingi yillarda polshalik olimi Rujechka ikki asosli karbon kislotalarning toriyli tuzlarini quruq haydash orqali halqasida 30 va undan ortiq uglerod atomi saqlagan yopiq zanjirli birikmalarni sintez qilib oldi.

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.

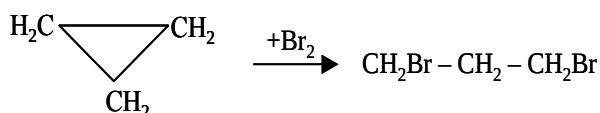
Kimyoviy xossalari. 3-a'zoli sikloalkanlar galogenlash, gidrogalogenlash, gipogalogenlash kabi kimyoviy jarayonlarga oson kirisha oladilar. Reaksiya vaqtida C-C bog'i uziladi halqa ochiladi.

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:

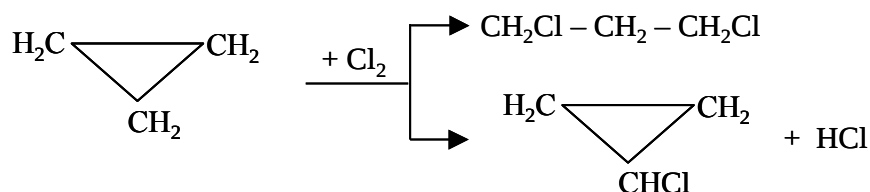


Siklobutanga vodorodning birikishi siklopropanga nisbatan yuqori haroratda boradi. Yana ham yuqori haroratda vodorod siklopentanga ham birikishi mumkin. Siklogeksanga vodorod birikmaydi.

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

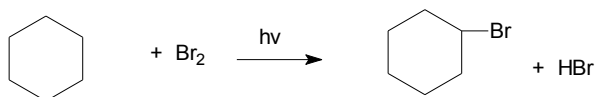


Siklopropanni xlorlash reaksiyasida 1,3-dixloropropan bilan birga xlor siklopropan ham hosil bo'ladi:

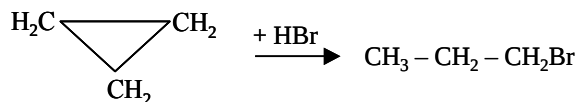


Siklobutan va uning gomologlari brom bilan qiyinchilik bilan yuqori haroratda reaksiyaga kirishadilar.

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

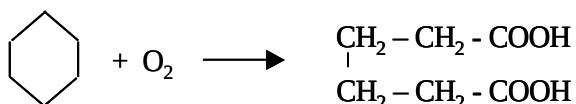


3.Vodorod galogenidlar ta'siri. Siklopropan va siklobutanga vodorod galogenid bilan ta'sir etilganda birikish reaksiyasi sodir bo'ladi va halqa ochiladi:



Siklopentan va siklogeksan halqasi vodorod galogenid bilan reaksiyaga kirishmaydilar.

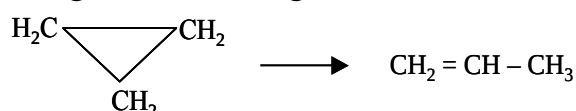
4.Oksidlovchilar ta'siri. Oksidlash reaksiyasi yordamida sikloparafinlarni tegishli etilen uglevodorodlaridan farqlash mumkin. siklopropan va uning gomologlari odatdagi haroratda ishqoriy muhitda kaliypermanganat ishtirokida juda sekin oksidlanadilar. siklobutan va yuqori sikllar kaliypermanganat ishtirokida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



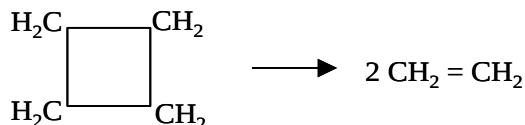
Bu reaksiya yordamida neft tarkibida uchraydigan siklogeksandan foydalanib kaprolaktam, naylon-4,6 va geksametilendiamin uchun zarur bo'lgan adipin kislota olinadi.

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

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

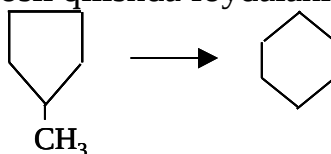


To'rt a'zoli sikllar etilen uglevodorodlari hosil qilib parchalanadilar:

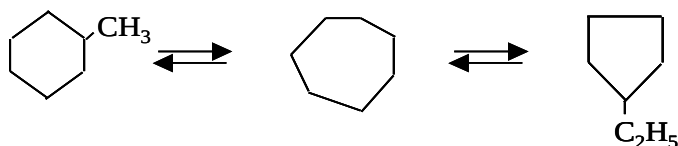


Sakkiz va undan yuqori a'zoli sikllar yuqori haroratda besh va olti a'zoli sikllar hosil qilib izomerlanadilar. Besh va olti a'zoli sikllar eng barqaror hisoblanadilar.

Siklopentanning alkilalmashgan 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:



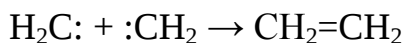
Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. sikloalkanlar orasida metilsiklopentan va siklogeksanning ahamiyati kattadir. Metilsiklopentan katalizator, bosim va harorat ta'sirida siklogeksanga aylantiriladi. siklogeksandan esa siklogeksanon va adipin kislota olinadi. siklogeksanon va adipin kislotalar asosida geksametilendiamin, kaprolaktam, kapron va neylon-4,6 tolalari olinadi.

12-mavzu. To'yinmagan uglevodorodlar (alkenlar, olefinlar).

Alkenlarning gomologik qatori.

Alkan molekulasidan ikkita vodorod atomini ajratsak umumiy formulasi C_nH_{2n} bo'lgan boshqa tur uglevodorodlar hosil bo'ladi. Bu turdagi uglevodorodlarni eng oddiysi CH_2 bo'lishi kerak edi. Ammo bunday uglevodorodni sintez qilib bo'lmadi. Keyinchalik, bu birikma beqaror bo'lib, o'zini aktiv biradikal (ikkita juftlashmagan elektronli zarracha) birikma kabi tutishi aniqlandi va u **karben** deb nomlandi.

Etilen eng oddiy alken hisoblanadi. Uning struktura formulasida uglerod atomlari orasida qo'sh bog' yoziladi:

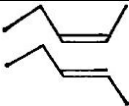
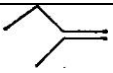
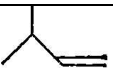


C_nH_{2n} tipladig uglevodorodlar etilen hosilalari hisoblanadi. Ushbu qo'sh bog' tutgan birikmalarni tarixiy nomi olefinlar («yog' hosil qiluvchilar», chunki xlor va brom bilan yog'simon birikmalar hosil qilgan) bo'lgan. Ularni shuningdek to'yinmagan uglevodorodlar ham deb nomlaydilar, chunki ular turli reagentlarni biriktirishi mumkin.

Shu bilan birga C_nH_{2n} umumiy formulaga umuman o'zgacha xossalarga ega bo'lgan siklik birikmalar –sikloalkanlar ham mos keladi.

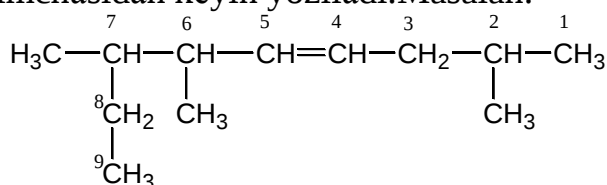
2-jadval. Alkenlarni gomologik qatori

Umumiy	Formula	Nomenklatura	Formulani qisqacha tasvirlash
	Struktura		
C_2H_4	$CH_2=CH_2$	Etilen (qoldiq va hosilalarni nomlashda ayrim hollarda «eten» ishlatiladi)	
C_3H_6	$CH_3CH=CH_2$	Propen (shuningdek «propilen» ham ishlatiladi)	
C_4H_8	$CH_3CH_2CH=CH_2$	Buten-1	
	$CH_3CH=CHCH_3$	Buten-2, sis (yoki Z), trans (yoki E)	
	$\begin{array}{c} CH_3-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-metilpropen-1 («izobutilen» ham ishlatiladi)	
C_5H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	Penten-1	

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	Penten-2 sis (yoki Z), trans (yoki E)	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	2-metilbuten-1	
$\text{CH}_3\text{CHCH}=\text{CH}_2$ CH_3	3-metilbuten-1	
$\text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_3$ CH_3	2-metilbuten-2	

Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi

IYUPAK nomenklaturasi bo'yicha qo'sh bog' tutgan C_nH_{2n} umumiy formulaga ega birikmalar alkenlar deyiladi. Alkenlarni nomlari mos alkanlar nomlaridagi -an qo'shimchasi o'rniga -en yoki -ilen qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi. -en qo'shimchasi uglerod zanjirida qo'sh bog' borligini ko'rsatadi. Alken nomini hosil qilish uchun qo'sh bog' tutgan eng uzun zanjir tanlanadi va u shunday nomerlanadiki, bunda qo'sh bog' eng kichik raqamga ega bo'lishi kerak. Bu raqam -en qo'shimchasidan keyin yoziladi. Masalan:



2,6,7-trimetilnonen-4

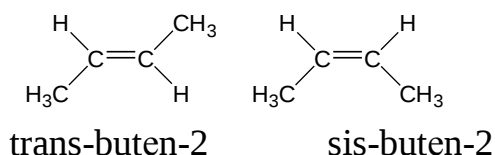
Ratsional nomenklaturada olefinlarning nomi radikallar nomiga etilen so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi.

Masalan:

Formulasi	Ratsional nomenklatura bo'yicha nomlanishi
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etilen
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	β-metiletilen yoki metiletilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	β-etiletilen yoki etiletilen
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	α,β-dimetiletilen yoki simmetrik dimetiletilen
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ CH_3	β,β-dimetiletilen yoki nosimmetrik dimetiletilen

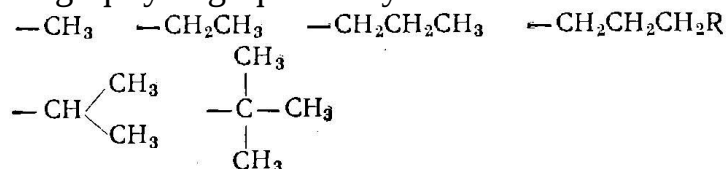
2-jadvalda alkenlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomenklaturasi keltirilgan.

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.

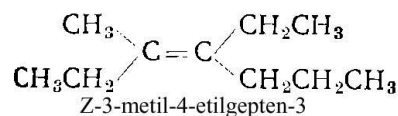


Odatiy sharoitda qo'sh bog'ga erkin burilish mavjud bo'lmaganligi sababli buten-2 da metil guruhlar qo'sh bog'ni bir qismi bo'ylab (sis-izomeriya) yoki turli tomonlarida (trans-izomeriya) kuzatilishi mumkin. Geometrik izomerlarni yozish uchun harflar ham qabul qilingan: sis uchun Z (nemischa zusammen – birgalikda) va trans uchun E (nemischa entgegen – qarama-qarshi).

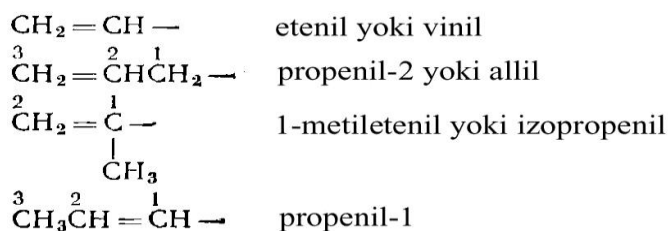
Agar qo'sh bog' yonida uch yoki to'rt o'rinbosar joylashsa, Z yoki E ni tanlash ikkita eng katta guruhni fazoda joylashishiga qarab tanlanadi. Uglevodorod o'rinbosarlarni kattaligi qo'yidagi qator bo'ylab oshib boradi:



Izomerni 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 qatorga 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:

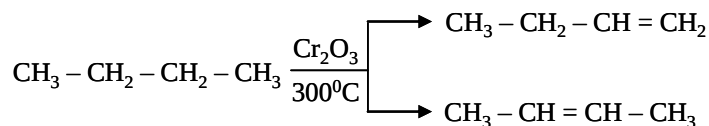


Alkenlarning olinish usullari.

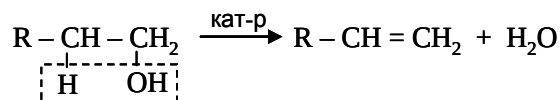
1. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan C_6H_{12} dan $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ gacha bo'lganlari ajratib olinadi.

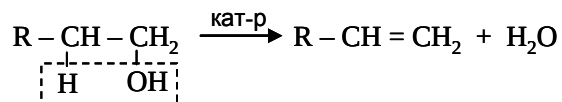
2. Sanoatda etilen uglevodorodlarining dastlabki to'rt vakili neftni qayta ishlash ya'ni kreking mahsulotlari tarkibidan ajratib olinadi. Ularni yana toshko'mirni koksga aylantirish vaqtida hosil bo'ladigan gazlardan ham ajratib olish mumkin.

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

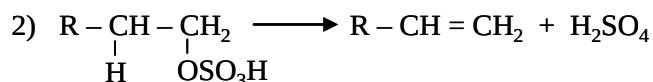
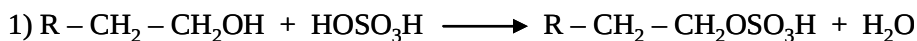


4. Laboratoriya sharoitida etilen uglevodorodlari to'yingan bir atomli spirtlardan suvni tortib olish orqali olinadi.



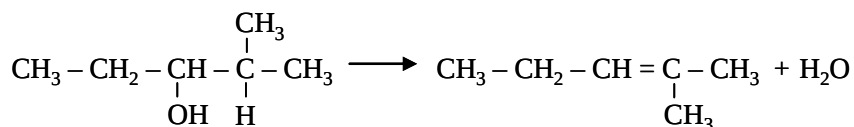


Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat va fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor-(V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug' fazada o'tkaziladigan bo'lsa, katalizator sifatida alyuminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislota katalizatorligida o'tkazilganda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



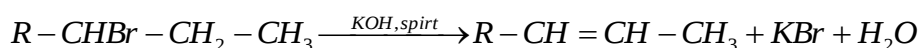
Bu jarayonda suv eng oson uchlamchi, so'ngra ikkilamchi va birlamchi spirtlardan ajralib chiqadi. Uchlamchi spirtlardan suv sulfat kislota bilan qo'shib haydalganda ham ajrala boshlaydi.

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

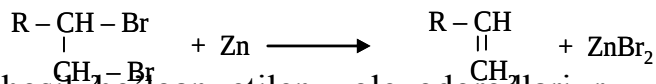


Spirtlardan suvni tortib olish jarayonida hosil bo'ladigan etilen uglevodorodi izomerlanishi mumkin. Shuning uchun bu jarayonni o'tkazilganda bitta uglevodorod emas, balki uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

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 qiynchilik bilan boradi:

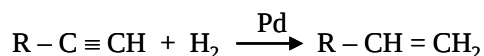


6. Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning ikki galogenli hosilalaridan ham olish mumkin:

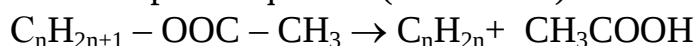


Lekin bunda hosil bo'lgan etilen uglevodorodlari rux galogeni ishtirokida izomerlanishi mumkin. Shuning uchun rux kukuni o'rniga bu jarayonlarda ikki valentli xrom tuzlari, natriy yodid va boshqalardan foydalaniladi.

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

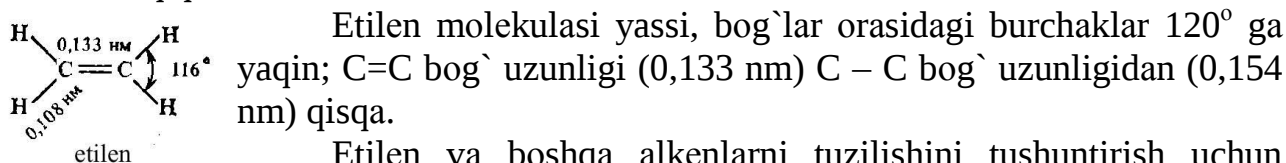


8. Olefinlar olish usullarining laboratoriyada keng qo'llaniladigani sirka kislota efirlarini piroliz qilishdir (400-500°C):



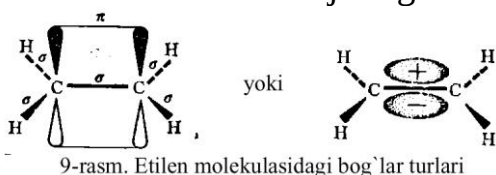
Alkenlarning tuzilishi

Etilenni elektronografik o'rganish molekulani geometriyasi alkanlarnikidan keskin farq qilishini ko'rsatdi.



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

C=C bog'ni burilishi alkenlarda qiyin kechadi, chunki bunda π -orbitallarni parchalanishi sodir bo'ladi, buning uchun esa ma'lum miqdordagi energiya talab qilinadi. Bir-biriga UB-nurlanish yoki yuqori haroratda o'tuvchi barqaror sis- va trans-izomerlarni mavjudligi shu bilan tushuntiriladi.



Alkenlarni yuqori refraktsiyasini, 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

Alken	Etilen	Propilen	2-metilpropen	2,3-dimetilbuten-2
IE, eV	10,5	9,7	9,2	8,3

Ionlanish energiyasi quyidagi jarayon bilan xarakterlanadi:
 $RCH=CHR \rightarrow [RCH \text{---} CHR]^+ + e^-$

Alkenlarni IE si mos uglerod atomli alkanlarnikidan 1-1,5 eV ga past bo'ladi, demak, ularda elektronodonor xossalari 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 guruhlarni yutilishidan tashqari, qo'sh bog'ni $1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ va =C – H bog'ni $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ da valent tebranishlari, shuningdek =C – H bog'ni $890\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ da deformatsion tebranishlari kuzatiladi.

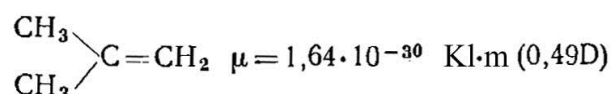
PMR spektrlarida 4,5-6 m.d. (=C – H) signallar xarakterli.

Alkenlarning fizikaviy xossalari

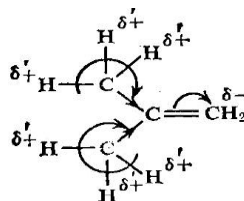
Alkenlarni gomologik qatorini dastlabki aʼzolari (C_2-C_4) normal sharoitda gazlar, qolganlari – rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalar. Etilen va propen kuchsiz hidli. Uglerod soni oshishi va zanjir tarmoqlanishi bilan hid oʻtkirlashib, shilimshik qatlamni yalligʻlantirishi mumkin.

Alkenlarni mos alkanlarga qaraganda zichligi, nur sindirish koeffitsiyenti va molekulyar refraktsiyasi yuqori boʻladi. Bogʻlar refraktsiyalari keskin farq qiladi, masalan: $R_C - C = 1,296$, ammo $R_{C=C} = 4,17$, bu qoʻsh bogʻni qutblanuvchanligi yuqoriligini koʻrsatadi. Qoʻsh bogʻni termokimyoviy energiyasi $E_{C=C} = 615$ kJ/mol, bu oddiy bogʻ energiyasidan yuqori $E_C - C = 344$ kJ/mol, ammo ikkita oddiy bogʻ yigʻindisidan past. Bu bitta qoʻsh bogʻ $C - C$ bogʻga nisbatan oson uzilishini koʻrsatadi.

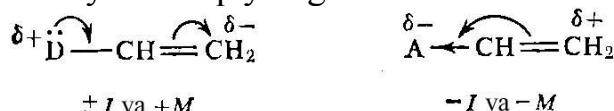
Etilenni dipol momenti noʻlga teng, birikma qutbsiz. Ammo simmetrik almashingan alkenlar, kichik dipol momentga ega, ularni molekulalari qutbli, masalan:



Bu hol metil guruhlar qoʻsh bogʻdagi elektron zichlikni taqsimlanishini oʻzgartirishini koʻrsatadi. Metil guruh elektronodonor guruh sifatida taʼsir qiladi va oʻzini donor induktiv effektini (+I) namoyon qiladi. Shuningdek, $C - H$ bogʻni σ -elektronlarini qoʻsh bogʻni π -elektronlari bilan taʼsiri – oʻta tutashish (σ, π -tutashish) ham muhokama qilinadi:



Elektronodonor (D) yoki elektronoaktseptor (A) oʻrinbosar taʼsirida qoʻsh bogʻni qutblanishini umumiy holda quyidagi shaklda ifodalanishi mumkin:



Qoʻsh bogʻ yoniga alkil guruhlar kiritish alken molekulasini termodinamik jihatdan barqarorlashtiradi. Bir hil tarkibli birikmalarning yonish issiqligi qanchalik kichik boʻlsa, u shunchalik barqaror boʻladi. Masalan, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ uchun $\Delta H_{\text{yonish}} = -2719$ kJ/mol, $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ uchun esa $\Delta H_{\text{yonish}} = -2707$ kJ/mol. Mos holda gidrogenlanish issiqligi ham kamayib boradi.

Alkenlarning kimyoviy xossalari

Alkenlar uchun turli birikish, oligomerlanish, polimerlanish, oksidlanish va xattoki allil holatga oʻrin olish reaksiyalari xos. Etilen uglevodorodlarining tuzilishida qoʻshbogʻlar boʻlganligi sababli ular uchun turli molekulalarni biriktirib olish jarayonlari xosdir. Birikish sp^2 -gibridlangan holadagi uglerod–uglerod orasidagi π -bogʻlanishning uzilishi hisobiga sodir boʻladi. Olefinlar almashinish reaksiyalariga ham kirisha oladilar. Almashinish qoʻshbogʻga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

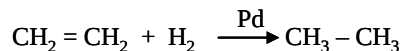


Birikish reaksiyalarida qo'shbog' elektronlarining donori hisoblanganligi sababli, bu reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi.

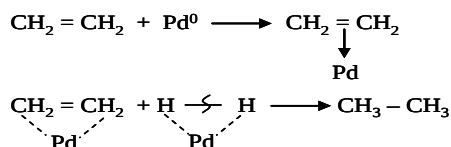
Etilen uglevodorodlarining muhim kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

I. Birikish reaksiyalari.

1. Hidrogenlash. Alkenlar vodorodni foqat Pt, Pd, Ni kabi katalizatorlar ishtirokida biriktirib oladilar:

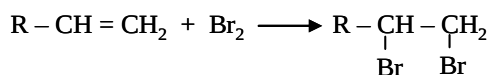


Bunda etilen uglevodorodi katalizator yuzasida yutilib π -bog'larning uzilishi osonlashadi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H-H orasidagi bog'lanish bo'shashadi.



Etilenning gomologlari etilenga qaraganda vodorodni oson biriktirib oladilar.

2. Galogenlash. Olefinlar galogenlarni oson biriktirib oladilar:

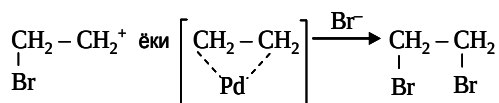
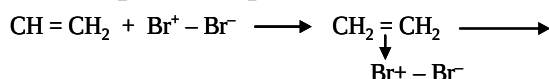


Galogenlash jarayonining tezligi galogenning tabiatiga bog'liq, galogenlash reaksiyasi fluor bilan olib borilganda jarayon portlash, yonish bilan boradi. Galogenlar olefinlarga radikal yoki ionli mexanizm bo'yicha birikishi mumkin.

Etilen uglevodorodlariga galogenlarning birikish reaksiyasi qo'shbog' borligini ko'rsatuvchi sifat reaksiyasi bo'lib xizmat qiladi.

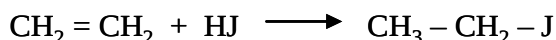
Galogenlarni etilen uglevodorodlariga ionli mexanizm bo'yicha birikishi elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi.

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

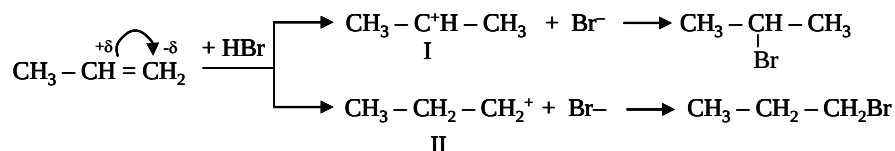


Etilen uglevodorodiga Br^+ ni birikish bosqichining tezligi eng kichik bo'lganligi uchun bu reaksiyani elektrofil birikish bilan boruvchi reaksiya deyiladi.

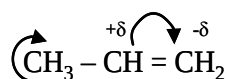
3. Hidrogalogenlash. Etilen uglevodorodlari vodorod galogenidlarni biriktirib olib, alkil galogenidlarni hosil qiladilar. Reaksiya vodorod yodid bilan juda oson boradi.



Nosimmetrik olefinlarga galoid vodorodlarning birikishi V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq boradi. Bunda vodorod ko'p vodorod tutgan uglerod atomiga borib birikadi:

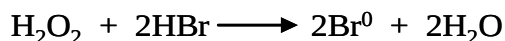


I kationning hosil bo'lishi II kationining hosil bo'lishiga qaraganda oson, chunki nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgan etilen uglevodorodlarida elektron bulutining zichligi quyidagi ko'rinishda siljigan bo'ladi:

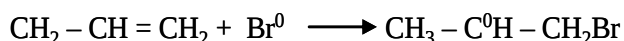


Shuning uchun dastlab vodorod kationlari elektron bulutiga nisbatan zich bo'lgan chekkadagi uglerod atomlariga borib birikadi.

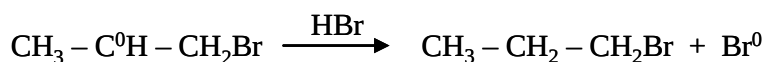
Agar reaksiya peroksidlar ishtirokida olib borilsa, birikish Markovnikov qoidasiga teskari tartibda boradi (Karashning peroksid effekti). Peroksid birikmalar ta'sirida galoid vodorodlardan galogenlarning radikallari hosil bo'ladi:



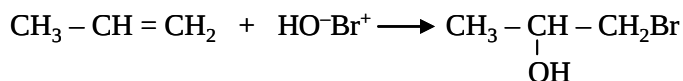
Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



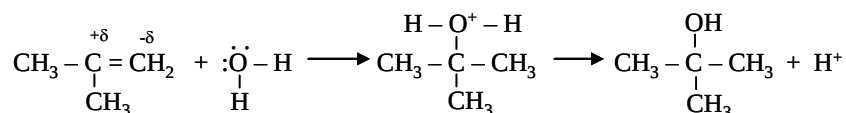
Bu oraliq modda reaksiyani davom ettirib oxirgi moddani hosil qiladi:



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 kislota ishlatilari. Bunda jarayon karbokationli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi, ya'ni



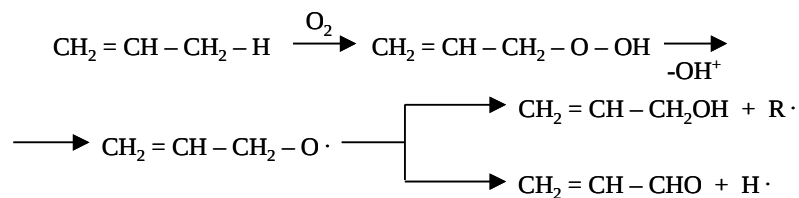
Olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, reaksiya shunchalik oson boradi va sulfat kislota konsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Masalan, etilenga suvni biriktirishda 96 – 98%-ni, propilenga suvni biriktirishda 75-80%-li sulfat kislota ishlatilsa, izobutilen suvni 34-50%-li sulfat kislota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

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

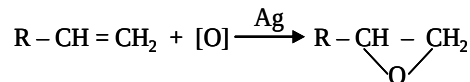
II.Oksidlanish reaksiyalari.

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:

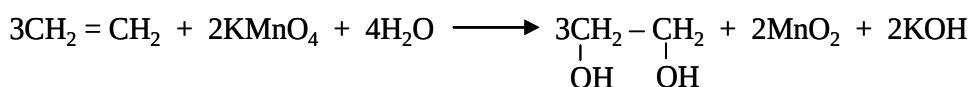


2. Alkenlar kumush katalizatori ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanganda epoksid birikmalar hosil bo'ladi:

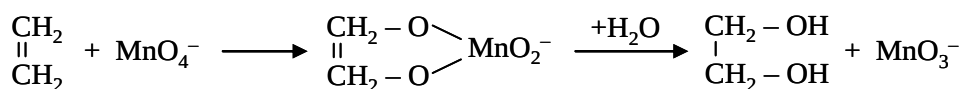


Bu yerda kumush katalizatori molekula holatidagi kislorodni atomar holatga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

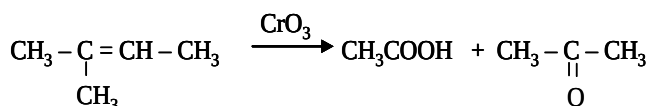
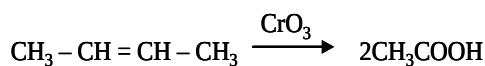
3. Alkenlar KMnO_4 bilan suvli eritmalarida kuchsiz ishqoriy sharoitda oksidlanganda glikollar hosil bo'ladi: Reaksiya E. E. Vagner (1888) tomonidan ochildan.



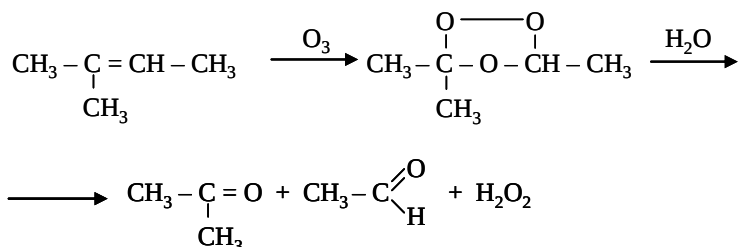
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



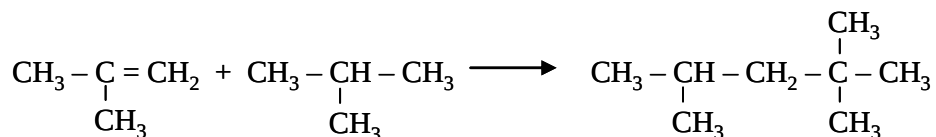
5. Ozonlash reaksiyasi. Bu reaksiya olefinlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega. Olefinlarga ozon bilan ta'sir etilganda ozon qo'shbog'ga borib birikib ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, salgina tashqi ta'sir etishi natijasida portlaydilar. Ularga suv bilan ta'sir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



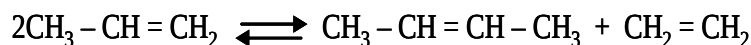
Bu reaksiya vaqtida aldegidlarni hosil bo'lgan vodorod peroksid kislotalargacha oksidlashi mumkin.

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

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

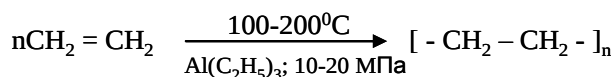


Qayta guruhlanish. Olefinlar katalizator ishtirokida qayta guruhlanish reaksiyalariga kirisha oladilar. Masalan:

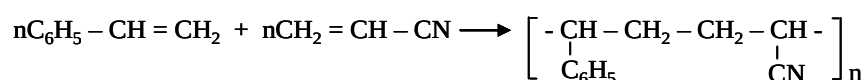


Polimerlanish. Oddiy molekularning o'zaro birikib, yuqori molekularli birikmalar hosil qilishiga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekular ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekular ishtirok etsa sopolimerlanish (kopolimerlanish),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

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



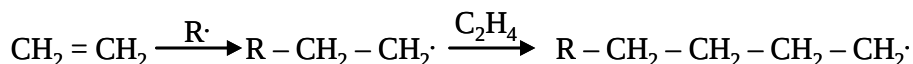
Sopolimerlanishga vinil benzol (stiro) bilan akrilonitrilni polimerlanishi misol bo'ladi.



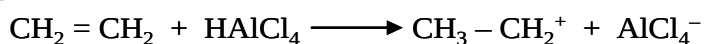
Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin.

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

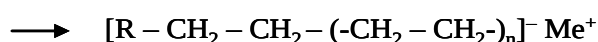
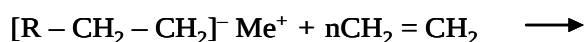
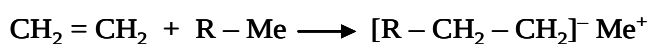
Hosil bo'ladigan radikallar oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



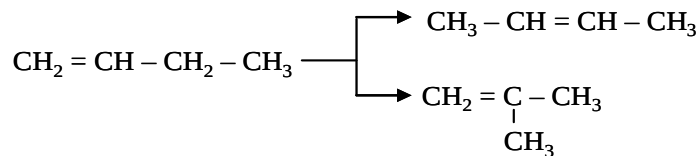
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilennig HCl va AlCl_3 ishtirokidagi polimerlanishni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



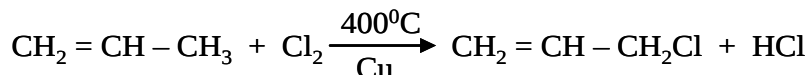
Ishqoriy metallar, metalloorganik birikmalar va boshqalar ishtirokida olefinlar anionli polimerlanadilar:



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

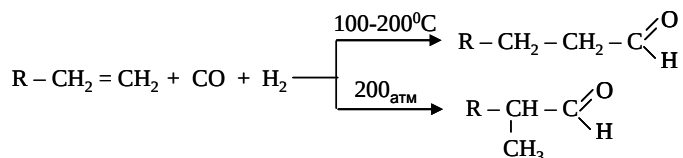


Almashinish reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekulalar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunda almashinish qo'shbo'g'ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

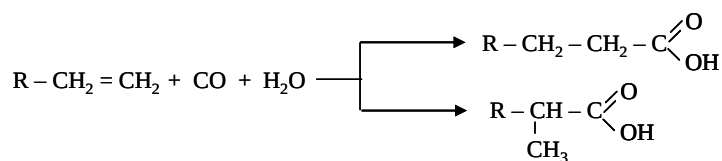


Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

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 atm), harorat (100–500°C) va kobalt karbonili katalizatorligida boradi:



yoki

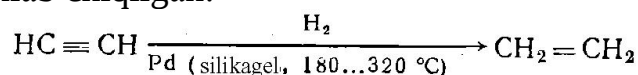


Alkenlarning alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Etilen. Etilen muhim alkenlar qatoriga kiradi, uni ko'p miqdorda ishlab chiqadilar va ishlatadilar.

Etilen kuchsiz hidli rangsiz gaz; uning suyuqlanish harorati – 169,5°C, qaynash harorati – 103,8°C, zichligi (qaynash haroratida) 0,57 g/sm³. Suvda yomon eriydi (1 l da 0,25 l), etil spirtida juda yaxshi eriydi (1 l da 3,59 l), dietil efirda ham yaxshi eriydi.

Sanoatda etilen neftni kreking va piroliz gazlaridan olinadi, bu gazlar tarkibida uning miqdori 17-20% ni tashkil qiladi. Atsetilenni etilengacha selektiv gidrogenlash usuli ishlab chiqilgan:



Etil spirtini katalitik degidratlash 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°C, qaynash harorati – 47,7°C, zichligi (to'yingan bug' bosimida) 0,5139 g/sm³.

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

Butenlar. Butenlar neft mahsulotlari krekingi 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 birikmalar: butil spirtlar, butandiollar olinishi mumkin.

Izobutileni 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 C_nH_{2n-2} . Bu umumiy formulaga bitta uch bog' tutgan alkinlar ham mos keladi.

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

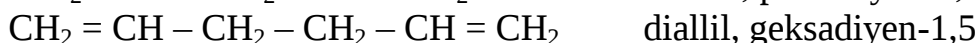
1.Qo'shbog'lari ketma-ket keladigan (qo'shbog'lari yig'ilgan) diyenlar.Ular allen tipidagi yoki *kumulirlangan* qo'shbog'li diyenlar ham deyiladi.Masalan:



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



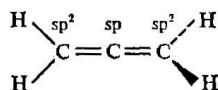
3.Ajratilgan qo'shbog'li diyenlar.Ularda qo'sh bog' 1,4-, 1,5-,1,6- va b. holatlarda bo'ladi:



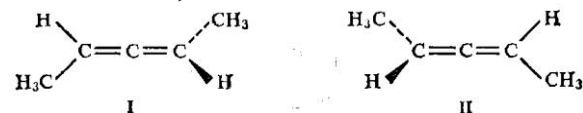
Bu tur birikmalar o'zining xossalari bilan alkenlarga o'xshab ketadi.

Alkadiyenlarning tuzilishi

Allenlar tuzilishi o'ziga xos bo'ladi. Allendagi to'rtta vodorod atomi bir tekislikda yotmasdan, perpendikulyar tekisliklarda yotadi. Allenni uchta uglerod atomi bir chiziqli yotadi:

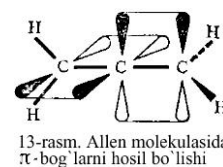


Allen molekulasidagi uglerod atomlari turli gibridlanish holatida bo'ladi: sp^2 , sp , sp^2 (13-rasm). O'rtadagi uglerod atomi ikkita qo'sh bog' hosil qiladi. Ikki almashgan allenlar uchun stereoizomeriya xos bo'ladi, masalan:

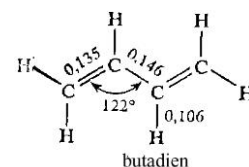


Struktura I struktura II ni ko'zgu aksi bo'ladi. Bu molekulalar xiral.

Butadiyen molekulasini elektronografiya usulida tekshirishlar natijasida uning barcha atomlari bir tekislikda yotishi, qo'sh bog'larni



13-rasm. Allen molekulasida π -bog'larni hosil bo'lishi



butadien

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 delokallashtirilgan 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.

$\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2$ To'liq delokallashtirilgan bog'li formula bog' uzunliklari bir xil emasligini va bog'larni π -tartibi turilishini ko'rsata olmaydi.

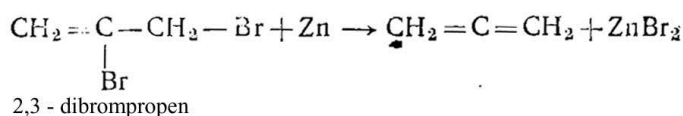
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ π -bog'lar ta'siri ko'rsatilgan

$\overset{\delta+}{\text{CH}_2}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\delta-}{\text{CH}_2}$ Tutash sistemada tashqi qutbllovchi faktorlar ta'sirida elektron zichliklarni siljishi ko'rsatilgan.

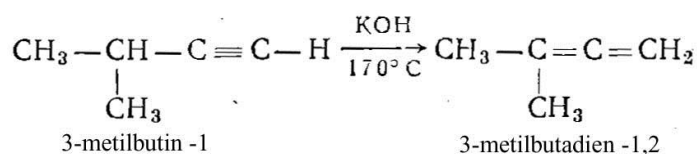
Alkadiyenlarning olinish usullari

1. Allenlarning olinishi.

a) *allenlar digalogenalkanlardan rux bilan galogenini ajratishda hosil bo'ladi:*

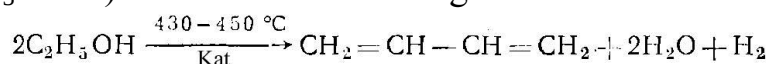


b) *allenlar atsetilen hosilalarini ishqorlar ishtirokida qayta guruhlanishida hosil bo'ladi:*



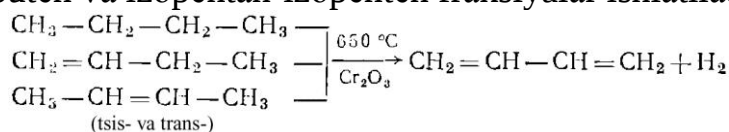
2. **Tutash qo'shbog'li dienlarning olinish usullari.** Alkadiyen –1,3 larning olinishi. Diyen uglevodorodlari orasida tutash qo'shbog'li diyenlarning ahamiyati katta. Ular sintetik kauchuk va boshqa qimmatli birikmalar olishda ishlatiladi. Alkadiyen–1,3 lar sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

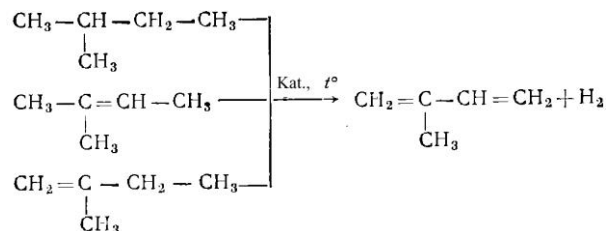
a) **Lebedev reaksiyasi.** Butadiyenni sanoatda olishni birinchi usuli etil spirtni katalizator ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$) ishtirokida termik o'zgarishi hisoblanadi:



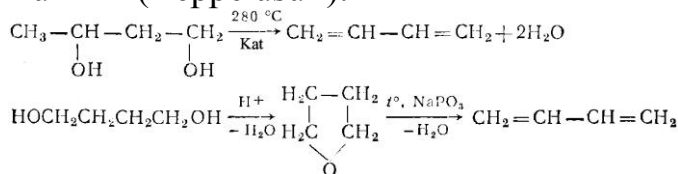
Bu usulni S. V. Lebedev (1927) taklif qilgan. Unumi odatda past bo'ladi. Bu reaksiyada etil spirti katalizatorida sirka aldegidga aylanadi va u aldol kondensatsiyaga uchraydi degan taxmin bor.

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

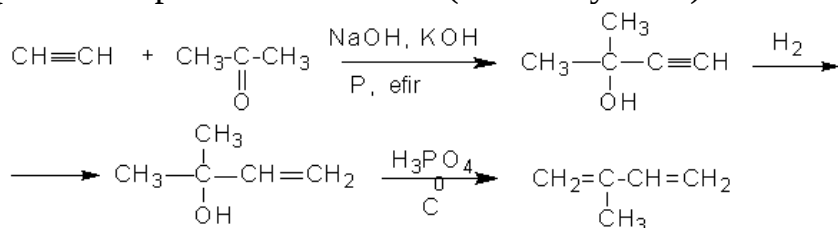




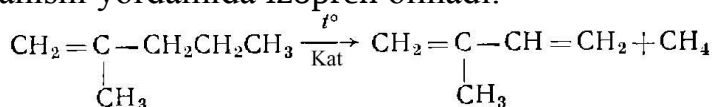
v) **Spirtlar va glikollarni degidratlab olish.** Butandiol –1,3 va butandiol –1,4 dan butadiyen olish mumkin (Reppe usuli):



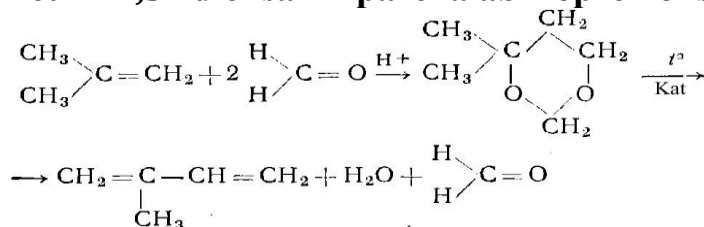
g) **To'yinginmagan spirtarni degidratlab olish.** Atsetilen asosida olingan to'yinginmagan spirtidan izopren olish mumkin (Favorskiy usuli):



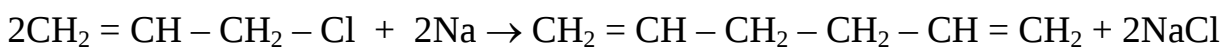
d) **Katalitik parchalanish yordamida olinishi.** 2-metilpenten (propen dimeri) ni katalitik parchalanishi yordamida izopren olinadi:



e) **Izobutilen va formaldegid ta'sirlashishidan olinadigan geterosiklik birikma – 4,4 – dimetil – 1,3 –dioksanni parchalab izopren olish mumkini:**



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



Alkadiyenlarning fizik xossalari

Allenlar kuchsiz hidli rangsiz gazlar yoki suyuqliklar.

Alkadiyen-1,3 lar rangsiz moddalar. Gomologik qatorni 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.

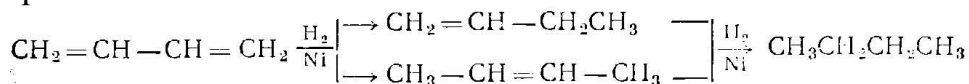
Alkadiyen-1,3 larni hosil bo'lish issiqliklarini amalda topilganlari bilan hisoblab topilganlari taqqoslanganda tajribada topilgani 13-16 kJ/mol gacha katta bo'ladi.

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

Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari

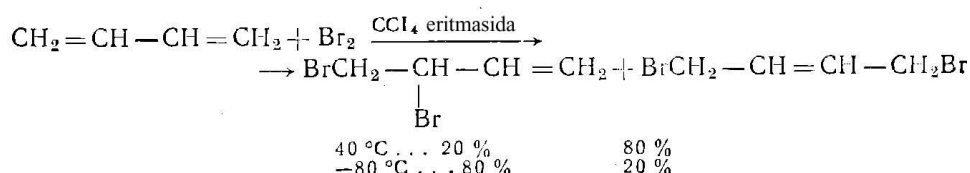
Bularning tuzilishida ikkita qo'shbog' bo'lganligi uchun ular birikish jarayonlariga etilen ugevodorodlariga qaraganda oson kirishadilar. Turli molekulalar 1,2-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri uzulmaydi) yoki 1,4-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri o'rtaga siljiydi) birikishi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

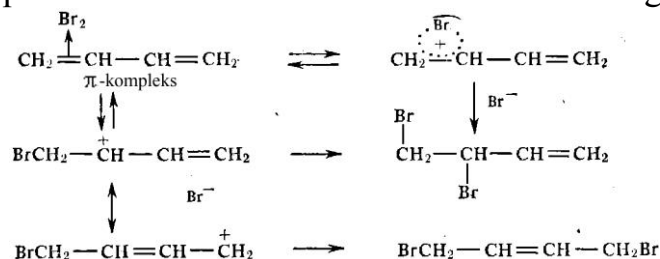
Ma'lumki, butadiyenni bromlashda 3,4 - dibrombuten - 1 va 1,4 - dibrombuten - 2 lar aralashmasi hosil bo'ladi. Ularni nisbati reaksiya harorati bilan belgilanadi:



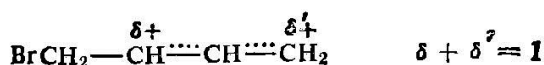
Past haroratda hosil bo'lish tezligi yuqori bo'lgan mahsulot ko'p hosil bo'ladi (reaksiyani kinetik nazorat qilnadigan mahsuloti). Yuqori haroratda esa termodinamik jihatdan barqaror mahsulot hosil bo'ladi (reaksiyani termodinamik nazorat qilinuvchi mahsuloti).

«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.

Birikish 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 karbkationga aylanishi mumkin, u 1,2 - va 1,4 - mahsulotlar berishi mumkin. Oraliq karbkationni yuqori haroratda va qutbli erituvchilarda hosil bo'lish ehtimolligi yuqori:

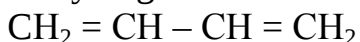


Allil tipidagi oraliq karbkationni tuzilishi rezonans strukturalar bilan ifodalanishi mumkin:



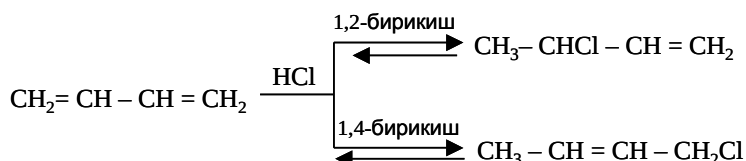
Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarga boshqa o'rinbosarlarning birikishi hozirgi vaqtda elektron nazariya asosida tushuntiriladi. Ma'lumki, konyugirlangan qo'sh bog'lar δ (C-C) va π (C=C) bog'lar bilan bog'langan bo'lib,

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.

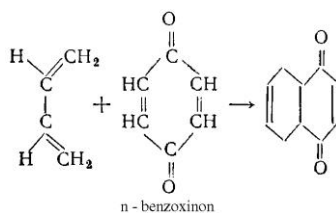


Bu hol esa, birikish reaksiyalari, asosan, 1 va 4- uglerod atomlarida sodir bo'lishini ko'rsatadi, chunki, 1 va 4- uglerodlar reaksiyaga qobiliyatli bo'lib qoladi.

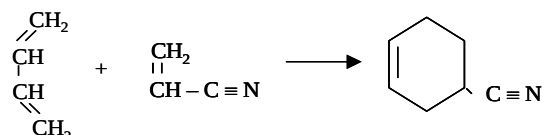
3.Gidrogalogenlash reaksiyasi. Alkadiyen –1,3 larga vodorod galogenidlarning birikishi ham yuqorida eslatib o'tilgan qonuniyatlarga muvofiq boradi:



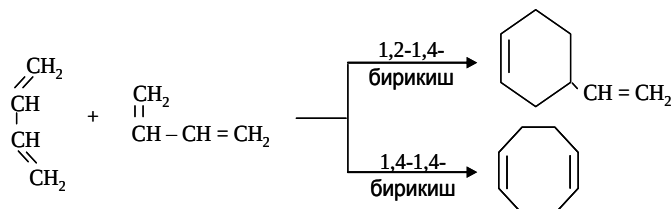
4.Diyen sintezi. Diyenlar tuzilishida kamida bitta qo'shbog' tutgan birikmalar (diyenofillar) bilan o'zaro birikib, yopiq zanjirli birikmalarni hosil qiladilar. Bu reaksiya Dils va Alder reaksiyasi deyiladi. Birinchi bor bunday reaksiyani nemis olimlari O. Dils va K. Alder butadiyenning p-benzoxinon 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.



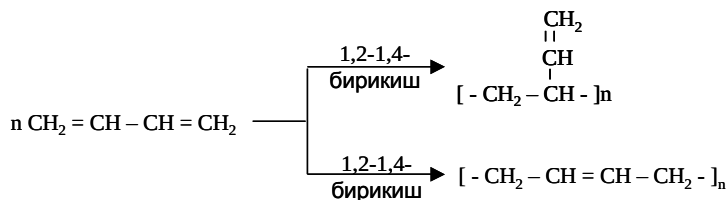
Butadiyenga akrilonitrilning birikishidan esa quyidagi siklik birikma hosil bo'ladi:



5.Dimerlanish reaksiyasi. Diyen uglevodorodlarini qizdirganda o'zaro birikish reaksiyalariga 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 birikmalar ishtirokida polimerlanib yuqori molekulali birikmalar – kauchuk hosil qiladilar. Polimerlanish ham 1,2-1,4 va 1,4-1,4-ko'rinishlarda borishi mumkin:



Alkadiyenlarning ishlatilishi

Alkadiyenlar xalq xo'jaligining turli sohalarida keng ishlatiladi. Alkadiyenlarni ayrim a'zolari tabiatda keng tarqalgan bo'lib, ularsiz kundalik turmushni tasavvur qilib bo'lmaydi. Shunday mahsulotlarga kauchuk va rezinalarni kiritish mumkin.

Kauchuklar

Diyen uglevodorodlarining polimerlanishi natijasida hosil bo'ladigan birikmalar kauchuk deyiladi. Kauchuklar 2 turga – tabiiy va sintetik kauchuklarga bo'linadilar.

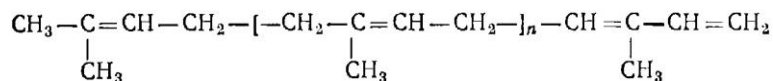
Kauchuk xalq xo'jaligining turli-tuman sohalarida ishlatiladi, u rezinaning asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Kauchukdan rezina tayyorlash uchun unga ma'lum miqdorda oltingugurt qo'shib ishlanadi. Bundan tashqari to'ldirgichlar, stabilizatorlar, aktivatorlar, qotiruvchilar, ba'zan bo'yoqlar ham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

Kauchukka qotiruvchi (oltingugurt) qo'shilganda qattiq holga o'tishi, ya'ni vulkanizatsiyalanishi chizmaqsimon 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. Kolumb bo'ldi. Kauchuk xossalarini birinchi bor batafsil fransuz tadqiqotchisi Sh.Kondamin 1735 yilda ta'riflagan. Kauchukni amaliy ishlatishni birinchi bo'lib K. Makintosh aniqladi – gazlamaga kauchuk eritmasi shimdirilganda u nam o'tmaydigan bo'ladi. Ch. Gudir (1839) kashfiyoti ham katta ahamiyatga ega bo'ldi. U kauchukni oltingugurt yoki oltingugurt tutuvchi birikma 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 molekulalari 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 radikallar ishtirokida suyultirilmagan alkadiyen – 1,3 va suvli emulsiyalarini 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.

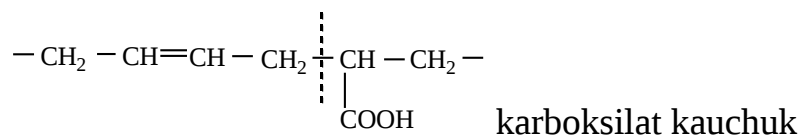
Butadiyen kauchugi olishni birinchi sanoat usuli sovet olimi S. V. Lebedev tomonidan 1927 yilda ishlab chiqildi. Butadiyenni u etil spirtidan oldi va polimerlashni Na ishtirokida olib bordi. 1931 yilda dastlabki partiyasi chiqarildi, 1932 yilda esa sanoatda ishlab chiqarila boshladi. 1938 yildan 1942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

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

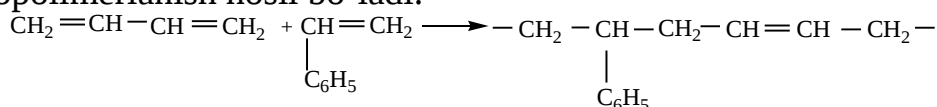
Hozirgi kunda izopren va butadiyen kauchuklaridan tashqari 2-galogen-1,3-butadiyenlardan xloropren va ftoropren kauchuklari ham olinmoqda. Butadiyen-stirol, butadiyen-nitril kauchuklari ham ma'lum.

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

Natriybutadien kauchuk. Keyingi yillarda butadiendan stereogulyar tuzilishga ega bo'lgan va sovuqqa chidamli, cho'ziluvchan, mustahkam, kam emiriluvchan xossalarga ega kauchuklar olindi. Bunday kauchuk avtomashina pokrishkalari olishda ishlatiladi. Undan tashqari kauchuk tarkibiga karboksil gruppalar kiritilib, uning metallga yopishqoqlik xususiyatlari birmuncha oshirildi.



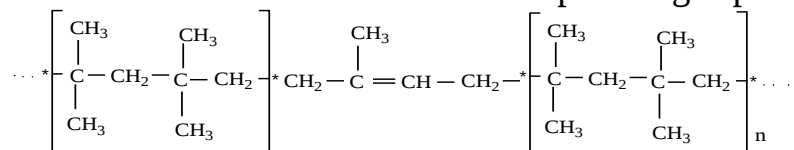
Butadien-stirol kauchugi. Bunday kauchuklar butadien bilan stirolning sopolimerlanish hosil bo'ladi:



Kauchukning xossasi reaksiyaga kirishuvchi komponentlarning nisbatiga va temperaturasiga bog'liq. Masalan, 10 qism butadien, 90 qism stirol 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.

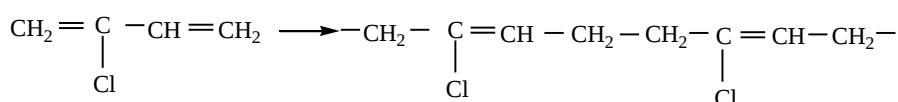
Izopren kauchuk. Bu kauchuk izoprenni maxsus katalizator ishtirokida polimerlab olinadi. Katalizatorning xiliga qarab poliizoprenning tuzilishi ham o'zgaradi; sis yoki trans-izomer holidagi poliizopren hosil bo'ladi.

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 modifikasiyalangan 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 stirol 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

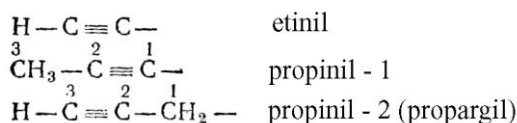
Alkinlarni nomlanishi va izomeriyasi

Alkinlar nomi mos alkanlardagi –an qo'shimchani –in qo'shimchaga almashtirib hosil qilinadi. Alkinlarni birinchi a`zosi  $\text{C}_2\text{H}_2$  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 sodda a`zolari

Struktura formulasi	Nomenklatura	
	IYUPAK	Ratsional
$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	Etin, atsetilen	Atsetilen
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	Propin	Metilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	Butin-1	Etilatsetilen
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	Butin-2	Dimetilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	Pentin-1	Propilatsetilen
$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	Pentin-2	Metiletilatsetilen
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metilbutin-1	Izopropilatsetilen

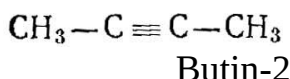
Alkinlar qoldiqlarini nomi –il qo`shimcha qo`shib yasaladi, demak, alkinil:



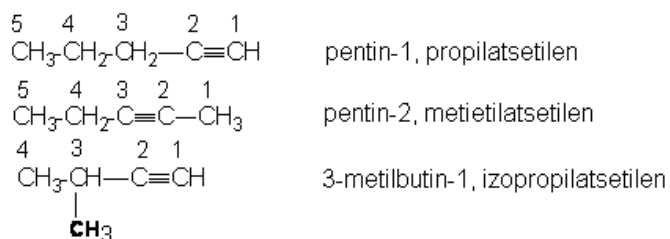
1. Uchbog'ning holat izomeriyasi
2. Uglerod skeletining izomeriyasi

$$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$$

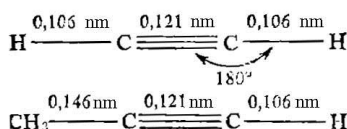
Butin-1



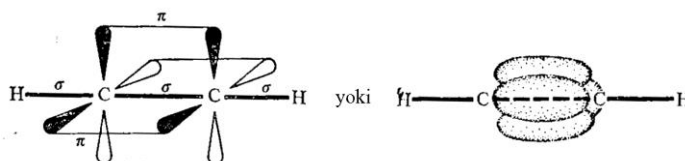
C_5H_8 dan boshlab esa izomerlanish uglerod skeleti bilan ham bog‘liq bo‘ladi.



Elektronografik taxlillar atsetilen molekulasi chiziqli tuzilishga egaligini (digonal uglerod atomi) ko`rsatdi:



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



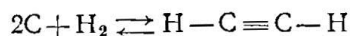
15-rasm. Atsetilen molekulasida π -bog'ni hosil bo'lishi

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

Atsetilen va uning gomologlarining olinish usullari

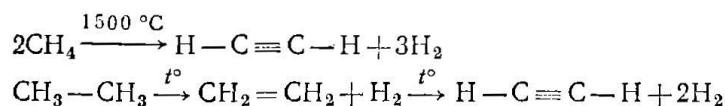
Alkinlar asosan parchalanish reaksiyalarida olinadi. Atsetilen bir nechta o'ziga xos olinish usullariga ega.

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



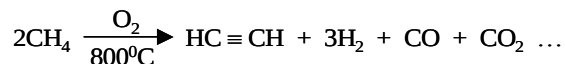
Bu reaksiyada muvozanat faqat yuqori haroratda, taxminan 3000°C da o'ngga siljigan bo'ladi. Reaksiya elektr yoyida uglerod elektrodleri orasida vodorod atmosferasida o'tkaziladi (M. Bertlo, 1860). Reaksiya faqat nazariy ahamiyatga ega.

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



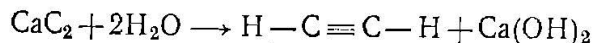
Metanni 1500°C gacha qizdirganda atsetilen olinadi. Qizdirish vaqti juda qisqa bo'lishi kerak, chunki bu haroratda atsetilen vodorod va uglerodga parchalanishi mumkin. Shuning uchun piroliz mahsulotlarini tezda sovitish shart.

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



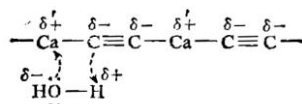
Bu jarayonni oksidlovchi ishtirokidagi piroliz qilish deb ataladi. Respublikamizda bu jarayon «Navoiyazot» ishlab chiqarish birlashmasida joriy qilingan.

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

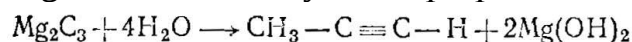


SrC₂ va BaC₂ xuddi shunday mahsulot beradilar.

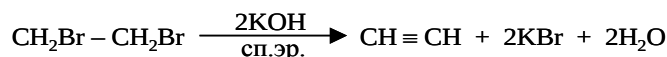
Kalsiy karbidni kuchli qutbli uglerod – metall bog` tutgan metallorganik birikma deb qarash mumkin:



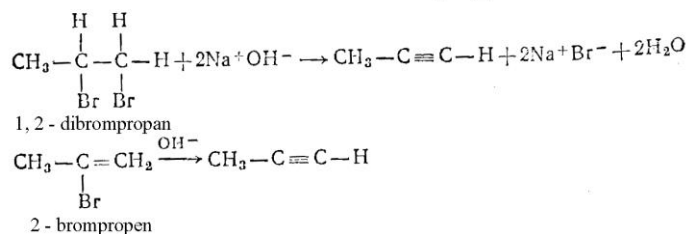
Magniy karbidning suv bilan reaksiyasidan propin hosil bo'ladi:



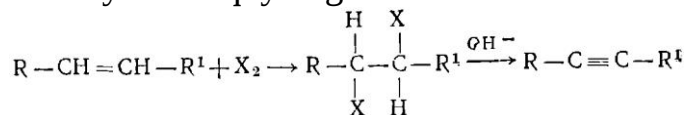
5. Alkanlarning digalogenli hosilalaridan vodorod galogenidni tortib olish reaksiyasi. Laboratoriya sharoitida atsetilen va uning gomologlari to'yingan uglevodorodlarning digalogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi qo'shib qizdirish orqali olinadi:



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

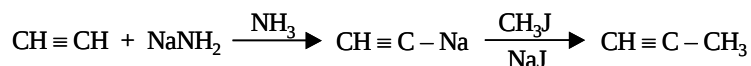


Galogenalkanlar birikish reaksiyalarida alkenlardan olinadi. Alkenlarni alkinlarga o'tishini umumiy holda quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:

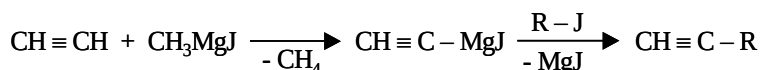


6. Atsetilenni alkillash. Bu reaksiya alkinlarning metallorganik birikmalari (atsetilenidlar) yordamida amalga oshadi:

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 atsetilenning gomologi hosil bo'ladi:

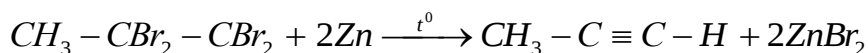


Ikkinchi holda esa atsetilenga efir yoki tetragidrofuran ishtirokida magniyorganik birikma (Grinyar reaktivi) bilan ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan birikma (Iotsich kompleksi) ga galoid alkil bilan ta'sir ettirilganda atsetilenning gomologi hosil bo'ladi. Reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha boradi:



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

7. Tetragalogenli alkanlarga rux metalini 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 alkenlarga ko'ra kattaroq molekulyar refraktsiya 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 ≡ C	812	270,7

Termodinamik ko'rsatkichlardan ko'rinib 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.

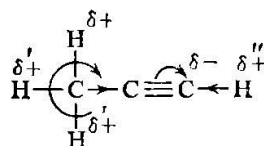
Atsetilenni IE alkil guruh kiritganda keskin pasayadi:

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

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

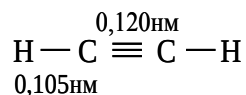
Birikma	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
$\mu, \text{Kl} \cdot \text{m} \cdot 10^{30}$	1,17	2,51	2,17
μ, D	0,35	0,75	0,65

Alkil elektronodonor guruhlar uch bog'ni qo'sh bog'ga nisbatan ko'proq qutblaydilar, uch bog' tutgan uglerod atomi elektrmanfiyligi 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



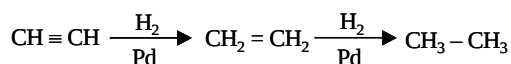
Ular uchun asosan biriktirib olish reaksiyalari xarakterlidir.

Atsetilenning kislotali xossasi sirka kislotanikiga qaragnada 17 marta kichik, etilennikiga nisbatan esa 16 marta kattadir. Shuning uchun ular nukleofil agentlar bilan reaksiyalarga (aminlar, alkogoloyatlar va boshqalar) olefinlarga nisbatan oson kirishadilar.

Asetilen qatoridagi uglevodorodlar birikish, 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 guruh $\text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ bo'ladi va ushbu «atsetilen vodorodi» ishtirokidagi reaksiyalar borishi mumkin.

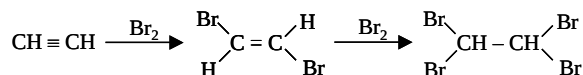
I. Birikish reaksiyalari.

1. Vodorodning birikishi. Hidrogenlash reaksiyasi. Atsetilenga Ni, Pd, Pt kabi metallar ishtirokida vodorod bilan ta'sir etilganda, 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:



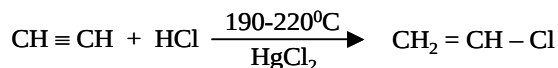
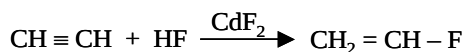
Bunda atsetilen va vodorod katalizator bilan oraliq kompleksni hosil qiladi. Natijada atsetilenda π -bog'lanishning, vodorod molekulasida esa H-H orasidagi bog'lanishning uzilishi kuzatiladi. Bu reaksiyadan foydalanib atsetilen uglevodorodlaridan sis- yoki trans- olefinlarni hosil qilish mumkin.

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



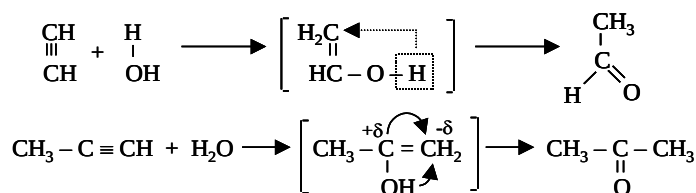
Reaksiya xlor bilan olib boriladigan bo'lsa, erituvchi ishtirokida olib boriladi. Buning sababi, atsetilen xlor bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

3.Vodorod galogenid birikishi. Gidrogalogenlash reaksiyasi. Atsetilen uglevodorodlariga vodorod galogenidlar, asosan HCl va HF, HgCl₂, CdF₂ kabi katalizatorlar ishtirokida birika oladilar.

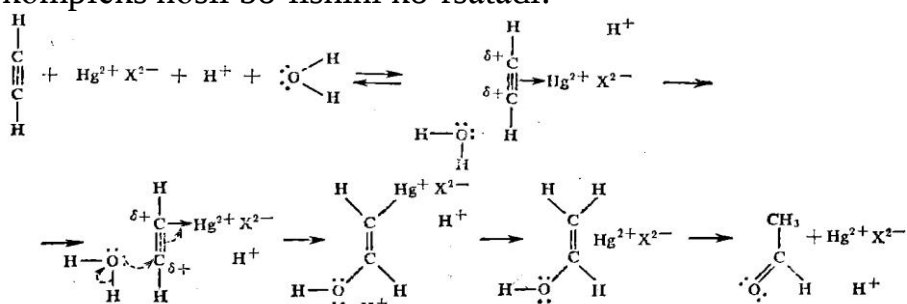


Hosil bo'lgan vinilxlorid sun'iy charm olish uchun xom ashyo hisoblanadi. Uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Vinil ftorid esa ftorli polimerlar olishda ishlatiladi.

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.Kucheroov 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 300-429⁰C haroratda olib borilmoqda:

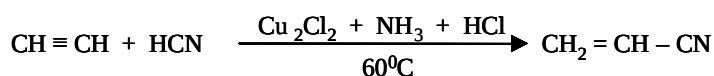


Atsetilenga suvni birikish reaksiyasi taxminiy mexanizmi atsetilen va simob tuzi orasida π – kompleks hosil bo'lishini ko'rsatadi:



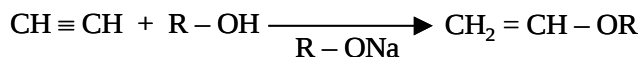
Bunda hosil bo'ladigan orliq moddalar-vinil spirti va metil-vinil-spirtining beqarorlik sababini Eltekov qoidasi bilan tushuntiriladi. Bu qoidaga ko'ra, qo'shbog' tutgan uglerod atomi gidroksil guruhini ushlab tura olmaydi. Buning natijasida qayta guruhlanish yuzaga keladi.

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

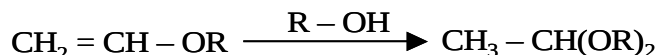


Akrilonitrilni polimerlab olingan tola nitron deb ataladi. Bu tola o'z xossalariga ko'ra tabiiy junga juda yaqin turadi.

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

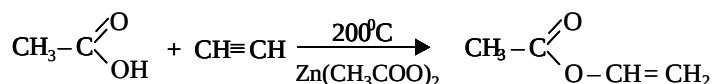


Hosil bo'lgan vinil efirlari yana spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qilishi mumkin:



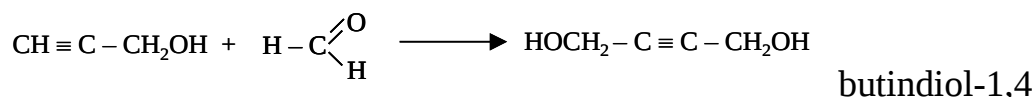
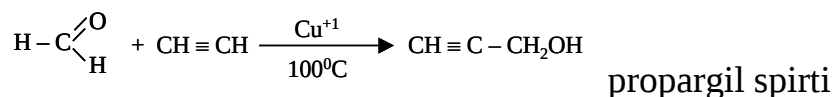
Butil spirtining atsetilen bilan hosil qilgan efiri–vinil butilefiri Shastakovskiy balzami nomi bilan mashhur bo'lib, o'n ikki barmoqli ichakni davolashda ishlatiladi.

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

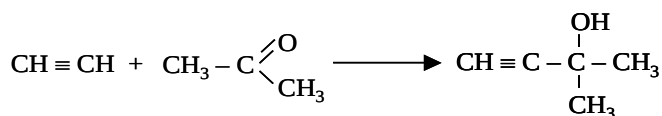


Vinilatsetat yelimlar olishda, organik shisha tayyorlashda ishlatiladi.

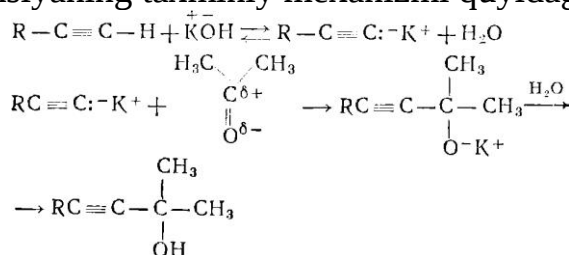
8.Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen aldegid va ketonlar bilan birikib, atsetilen qator spirtlarni hosil qiladi. Reppe 1925 yilda sanoat miqyosida asetilenni mis atsetilenid katalizatorligida formaldegid bilan biriktirib, ikki xil birikma – propargil va butindiol spirtlarni sintez qildi (Reppe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



Atsetilen va monoalmashingan 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:



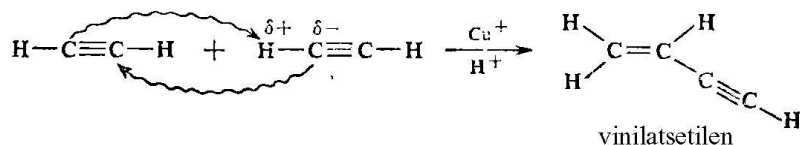
Reaksiyaning taxminiy mexanizmi quyidagicha:



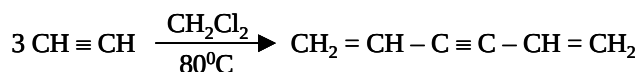
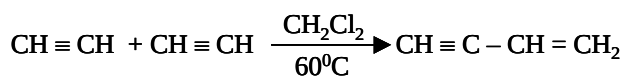
II. Polimerlanish reaksiyasi. Katalizatorlar ishtirokida alkinlar dimerlar, trimerlar, tetramerlar va chiziqli polimerlar hosil qilishi mumkin. Katalizator uch bog'ni aktivlaydi va alkinlarni siklizatsiya reaksiyalarida fazoviy orientirlaydi.

1. Alkinlarning dimerlanish va trimerlanish reaksiyasi. Atsetilenni bir valentli mis tuzlari bo'lgan eritma (Pyulend katalizatori) dan o'tkazilsa, uning ikki yoki uch molekulasi o'zaro birikib vinil yoki divinilatsetilenni hosil qiladi:

Atsetilen kislotali muhitda Cu⁺ ionlari ishtirokida oson dimerlanadi (Nyulend, 1931):

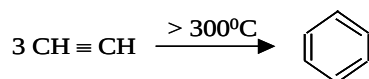


Bu reaksiya atsetilen molekulasini (yoki atsetilenid – ionni) aktivlangan uch bog`ga birikish deb qaraladi. Bunda shuningdek, divinilatsetilen ham hosil bo`ladi.

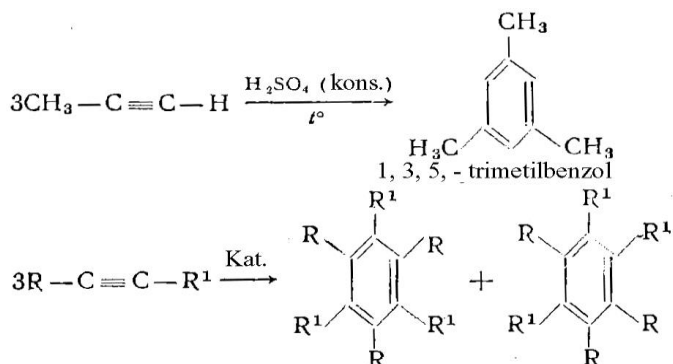


2.Alkinlarning siklizatsiya reaksiyasi.Alkinlarni siklotrimerlanishi natijasida benzol va uning hosilalari olinadi. Reaksiya qizdirish bilan, kontsentrangan sulfat kislota yoki metallorganik katalizatorlar (Cr, Ni, Co birikmalari) ishtirokida oson amalga oshiriladi. Atsetilen eng qiyin ta`sirlashadi:

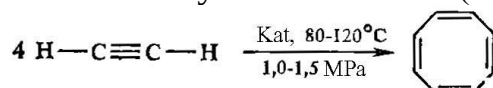
Agar atsetilen yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o`tkazilsa, unda benzol hosil bo`ladi:



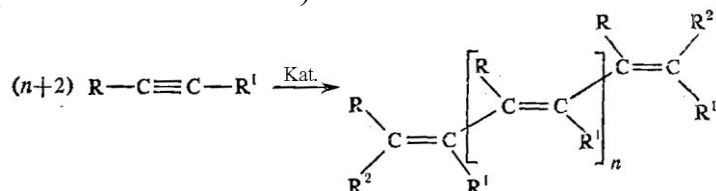
Atsetilen gomologlarining siklotrimerlanishi natijasida benzol hosilalari olinadi.



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



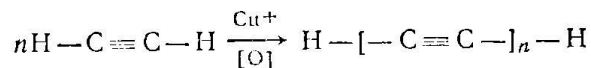
3.Alkinlarning polimerlanish reaksiyasi.Initiatorlar (erkin radikallar) yoki maxsus metallorganik katalizatorlar ishtirokida alkinlar polimerlanadi. Natijada tutash poliyenlar (politutash sistemalar) hosil bo`ladi:



Bunday politutash sistemalar kukun yoki plyonka holida o`ziga xos elektrofizik xossalarga ega bo`ladilar: yuqori elektro`tkazuvchanlik, yorug`likda elektro`tkazuvchanligini oshirish (foto o`tkazuvchanlik). Bunday materiallar organik yarimo`tkazgichlar deyiladi. Ularni galogenlar bug`lari yoki boshqa kuchli elektronoaktseptorlar (AsF_5) bilan ishlashda elektr o`tkazuvchanlik keskin oshadi va

materiallar haroratni ma'lum chegarasida metall xossalariga ega bo'ladilar (organik yoki sintetik metallar).

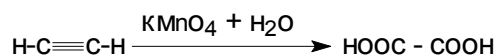
Cu^+ ionlari va oksidlovchilar ishtirokida atsetilen o'ziga xos polimerlanishga uchraydi:



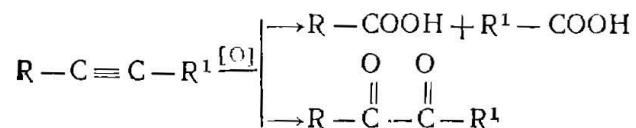
Polimer molekulasi amalda faqat sp-gibridlanish holatidagi uglerod atomlaridan iborat bo'ladi. Polimer zanjirida faqat kumulirlangan qo'sh bog'lar bo'lishi isbotlandi: $\dots\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$. Bu polimer *karbin* deyiladi va u uglerodni allotropik modifikatsiyasi hisoblanadi.

III.Oksidlanish reaksiyalari.

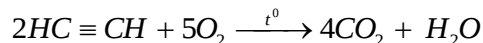
1.Atsetilen kaliy permanganatning suvli eritmasi ta'sirida oksidlanib oksalat kislota hosil qiladi.



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:



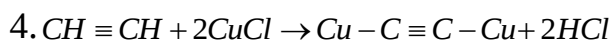
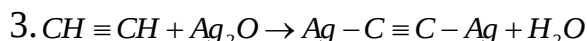
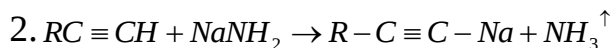
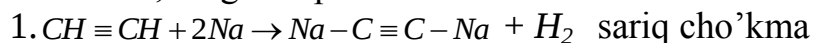
3.Yonish reaksiyasi. Yonish bu to'la oksidlanish reaksiyasi hisoblanadi.



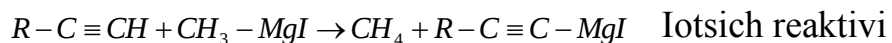
Asetilen kislorodda yorug' alanga berib yonadi. Shuning uchun ilgari asetilendan yorug'lik manbai sifatida foydalanilgan.

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

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

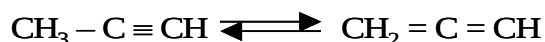


5. Atsetilen gomologlarining qo'zg'aluvchan vodorod atomi Grinyar reaktivi bilan reaksiyaga kirishib, atsetilenning metallorganik birikmasi hosil bo'ladi. Atsetilen va alkinlarni metallorganik birikmalar bilan reaksiyasini J. Iotsich (1902) ochgan.

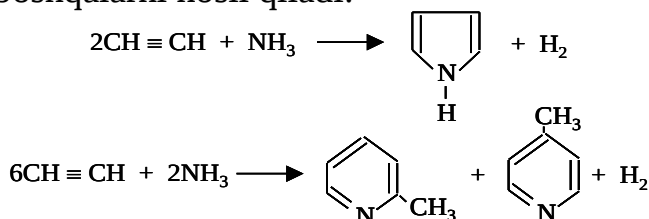


Hosil bo'lgan metallorganik birikmalar organik moddalarni sintez qilishda katta ahamiyatga ega.

V.Izomerlanish reaksiyasi: rus olimi A.E. Favorskiy metil atsetilenni allenga izomerlanishi va bu jarayonning muvozanatda bo'lishini aniqlagan:



VI.Atsetilening ammiak bilan o'zaro ta'siridan geterotsiklik birikmalar hosil qilishi. Atsetilen ammiak bilan yuqori haroratda va maxsus katalizatorlar ishtirokida o'zaro birikib geterotsiklik birikmalar –pirrol, piridin asoslari va boshqalarni hosil qiladi:



Alkinlarning ishlatilishi

Alkinlarni ishlatilishini ularning ayrim a'zolari misolida ko'rib chiqish maqsadga muvofiq bo'ladi. Ularni ichida eng ko'p ishlatiladigani atsetilen hisoblanadi.

Atsetilen. Atsetilen rangsiz, oson siqiluvchan gaz hisoblanadi. Suvda (1,5:1) va spirtida (6:1) kam, atseton (25:1) va dimetilformamidda (33,5:1) yaxshi eriydi. Atsetilen bosim ostida atsetonda juda yaxshi eriydi. Bu atsetilenni ballonlarda saqlash va transportirovka qilishda ishlatiladi. Ballonlar g'ovak material va atseton bilan to'ldiriladi va unda 1,5-2,5 MPa bosim ostida atsetilen eritiladi. Suyultiruvchisiz siqilgan atsetilen juda xavfli – u katta kuch bilan portlashi mumkin.

Atsetilen olish uchun ikkita usul qo'llaniladi. Kalsiy karbidni suv bilan reaksiyasi atsetilenni laboratoriyada olishdan tashqari, payvandlash va kimyoviy sanoat talabini qondirish uchun ham ishlatiladi. Ko'p miqdorda atsetilen olish uchun metanni termooksidlovchi krekingi va elektrokrekingi ishlatiladi.

Atsetilenni sanoatda ishlatilishini quyidagi sxemada ko'rish mumkin (18-rasm).

15-mavzu. Benzol qatori uglevodorodlari tuzilishi

Aromatiklik haqida tushuncha. Xyukkel qoidasi

Arenlar (aromatik uglevodorodlar) deb molekulasida bog'larni alohida sistemasini – siklogeksatriyen siklni tutgan va o'ziga xos fizik hamda kimyoviy xossalarga ega bo'lgan uglerodga boy siklik birikmalarga aytiladi.

Uchta qo'sh bog' tutgan olti a'zoli siklik birikmalar yuqori barqarorlik bilan xarakterlanadi. Birikish reaksiyalari qiyin kechadi, o'rin olish reaksiyalari ustuvorlik qiladi. Shuning uchun bunday birikmalarni alohida sinfga ajratdilar va ularni aromatik uglevodorodlar yoki aromatik birikmalar (bu sinfni ayrim a'zolari yoqimli hidga ega) deb atadilar. Strukturasini va kimyoviy xossalarini o'ziga xosligi (oson o'rin olishi va qiyin birikishi) aromatik xossalar deb nomlandi. Keyinchalik aromatik birikmalarga barcha kondensirlangan siklli politsiklik birikmalarni kiritdilar, ammo

ularni barchasi ham asosiy talabga – faqat o`rin olish reaksiyasiga kirishish- javob bermas edilar.

Benzol qatori birikmalari uchun deyarli barcha reaksiyalarda turini (siklogeksatriyen sistemasini) saqlab qolish tendensiyasi xos. Turni regenerasiyaga moyillik kondensirlangan siklli polisiklik sistemalariga o`tishda susayadi. Bu ayniqsa chiziqli kondensirlangan birikmalar (naftalin – pentatsen) qatorida keskin namoyon bo`ladi. Aksincha, perikondensirlangan arenlar uchun tutash sistemani regeneratsiyalash xususiyati oz o`zgaradi va naftalin sistemasini eslatadi.

Siklogeksatrien sistemasini yuqori barqarorligini E. Xyukkel 1931 yilda tushuntirgan. U kvant-kimyoviy hisoblarga tayangan holda, siklik yopiq tutash sistemalar hosil bo`lishda  $\pi$ -elektronlarni siklik delokallasuvi sodir bo`lib, bunda energiyadan yutish (delokalanish energiyasi) kuzatilishini ko`rsatdi.

Siklik tutash sistemalar uchun buzilgan (vqrojdenniy) orbitallar xos bo`ladi. Xyukkel sistema barqarorligi ushbu orbitallarni to`lishiga bog`liq deb taxmin qildi. Hisoblashlar ikkala bog`lovchi buzilgan orbitallar to`lganda ( $4\pi$  - elektron) sistema eng barqaror bo`lishini ko`rsatdi. Bundan tashqari, har bir siklik sistema ikkita  $\pi$  – elektronli past joylashgan orbitalga ega bo`ladi. Shulardan kelib chiqqan holda Xyukkel birinchi bor siklik tutash sistemalarni barqarorlik qoidasini ta`rifladi.

Xyukkel qoidasiga ko`ra, siklik planar yopiq tutash sistemalar ichida  $(4n+2)$   $\pi$  –elektron (bu yerda  $n=0,1,2,\dots$ ) tutgan sistemalar eng barqaror bo`ladi.

Shunday qilib, $n=2,6,10$ va 14 π –elektronli siklik planar tutash sistemalar barqaror bo`ladi.

Shunga e`tibor berish kerakki, Xyukkel qoidasi monosiklik sistemalariga taalluqli, bunda ular yassi bo`lishi shart (ehtimol, siklodekapentaen 10 ta π –elektron tutsada, barqaror bo`lmas, chunki u planar emas). Polisiklik sistemalar uchun buzilgan molekulyar orbitallar mavjud emas va ular uchun barqarorlikni umumiy qoidalar yo`q.

Xyukkel qoidasi asosida birinchi marta benzol qatori aromatik birikmalarni reaksiya qobiliyati va barqarorligini tushuntirish imkoni 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 delokallasuvi bilan ifodalanadi. Shuning uchun bunday sistemalar siklik delokallasuv energiyasi yordamida aniq ta`riflanishi mumkin.

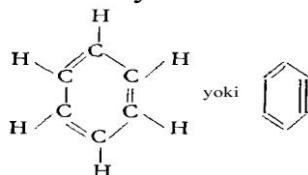
Benzolning ochilish tarixi va tuzilishi

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 benzoy kislota (tabiiy aromatik smolalardan ajratiladigan modda)

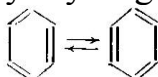
tuzlarini parchalab shunday uglevodorod oldi va uni benzin deb atadi. Keyinchalik Yu. Libix uni benzol deb nomlashni taklif qildi.

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

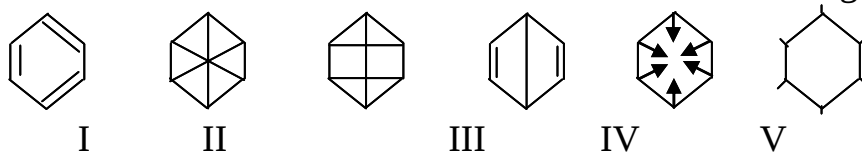
Benzolning tuzilishi. Benzol formulasini siklogeksatrien sistemasi kabi birinchi bor nemis olimi A. Kekule 1865 yilda taklif qildi:



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 turar edi. U benzolda haqiqiy qo'sh bog'lar yo'q deb taxmin qildi va o'zining bog'lar ostsilyatsiyasi g'oyasini ilgari surdi:



Benzolning tarkibi aniqlangandan so'ng u uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule (I), Klaus (II), Ladenburg (III), Dyurar (IV), Armstrong-Bayer (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'lmasligi kerak. Chunki $-C=C-$ bog'ning uzunligi $1,34 \text{ \AA}$ ga, $-C-C-$ bog'ning uzunligi esa $1,54 \text{ \AA}$ ga teng. Benzolning hosil bo'lish issiqligi siklogeksatriyen (I) nikiga qaraganda katta.

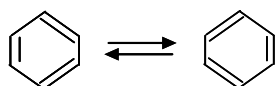
Kekule formulasi bo'yicha benzolning ikki almashgan hosilalari izomerlarining soni ko'p bo'lishi kerak edi. Kekule ularni izomer deb hisoblaydi:



Lekin bunday izomerlarni xech 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 turar edi. 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 chidamlili-gini, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qo'shbog'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 -elektrolarning bulutini tekis qoplaydi.
4. Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari orasidagi masofa teng bo'lib, u $1,39\text{\AA}$ ($0,139\text{ nm}$) 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'shbog' va uchbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

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

$150,7\text{ kJ/mol}$ issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

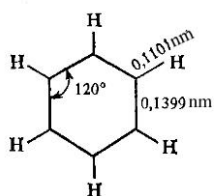
Yuqoridagilarga asoslanib, benzol molekulasini quyidagicha tuzilishga ega deya olamiz, ya'ni benzol tuzilishida π -bog'lar o'ta tutashib, aromatik sekstetni tashkil etadi. Shuning uchun $C=C$ orasidagi bog'ni uzish uchun $C-H$ orasidagi bog'ni uzishga qaraganda kam energiya talab etadi.

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

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

Hozirda «aromatik uglevodorodlar» tushunchasini «arenlar»ga, «aromatik birikma»ni esa «arenlar hosilalari» ga almashtirish takliflari bor.

Arenlar molekulasidagi sikllar soni va sikllarni birikish usullariga ko'ra farqlanadilar. Eng oddiysi bu monosiklik arenlar bo'lib, ularga benzol, uning gomologlari va hosilalari kiradi. Polisiklik arenlarni izolirlangan va kondensirlangan sikllilarga bo'lish mumkin.



Molekula geometriyasi. Benzolni elektronografik taxlil 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 sezilarsiz darajada o'zgaradi.

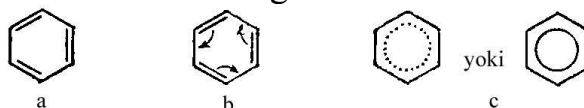
Benzol sistemasida uglerod atomlari sp^2 –gibridlangan holatda bo'ladi, har bir uglerod atomi uchta σ -bog' hosil qiladi va bitta p – orbitalni oltita π -elektrondan iborat tutash sistema hosil qilish uchun beradi.

Benzol molekulasini 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 sezgirliги pasayishi va PMR spektrlarida benzol xalqasi protonlarini signallarini kuchsiz maydonlarga siljishida namoyon bo'ladi.

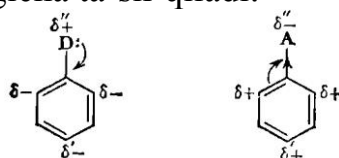
Benzolda barcha C – C bog'lar teng kuchli bo'lganligi sababli, struktura formulalarni to'g'ri yozish muammosi tug'iladi. Turli usullar mavjud, masalan:



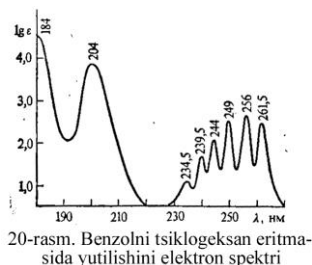
Almashinmagan benzol uchun to'liq delokallashtirilgan va tenglashtirilgan bir xil bog'li usulda yozish mos keladi (c). Ammo ko'pincha Kekule formulasi ishlatiladi (a), bunda π -elektronlar delokallashtirish va π -bog'lar tenglashtirilishi inobatga olinadi.

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

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



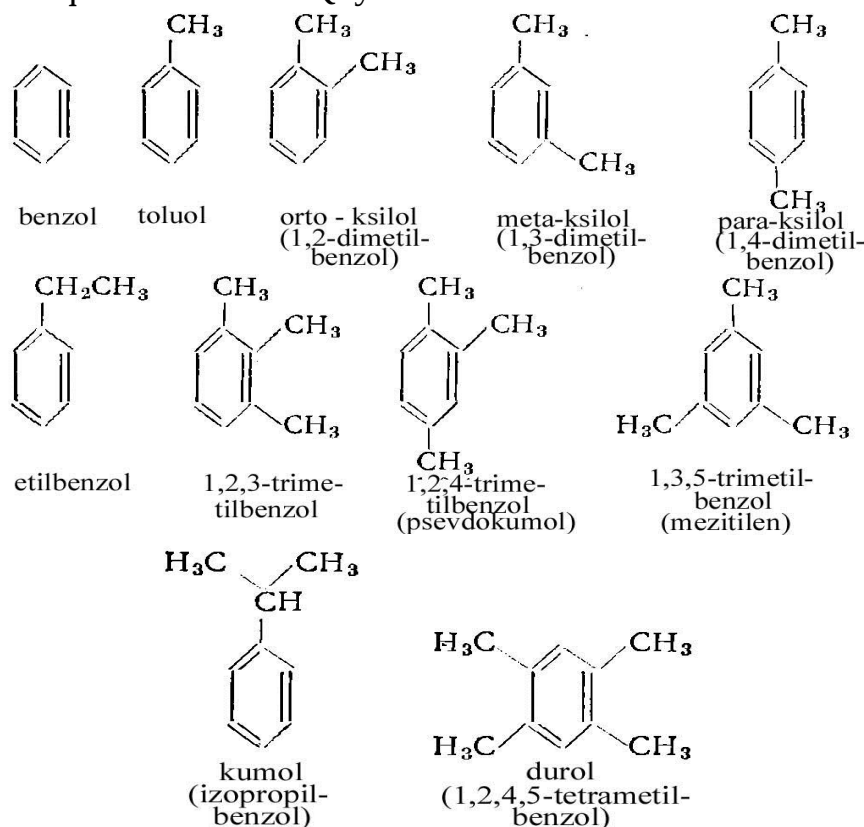
Spektroskopik xarakteristikalar. Benzol va uning gomologlari ultrabinafsha sohada o'ziga xos yutilishga ega bo'ladi, yutilish 170 – 210 nm sohada intensiv, 240 – 270 nm sohada kam intensiv bo'ladi, bunda nozik struktura kuzatiladi. Kam intensivlik π -orbitallarning yuqori simmetriyasi va buzilgan orbitallar 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.



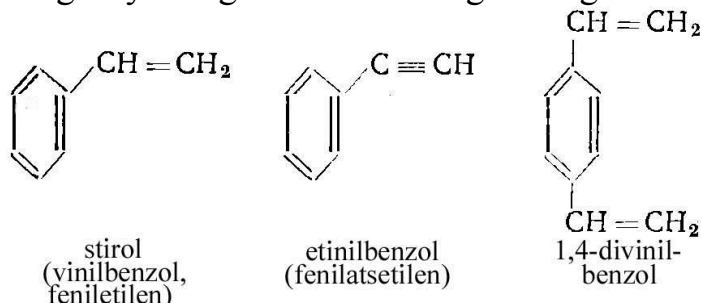
IQ-spektrlarda benzol va uning gomologlari 3000 – 3500 sm^{-1} (C – H ni valent tebranishlari), 1500 – 1600 sm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ ni valent tebranishlari) va 700 – 900 sm^{-1} (C – H ni deformasion tebranishlari) sohalarda yutilishi kuzatiladi.

Aromatik uglevodorodlarning nomlanishi va izomeriyasi

Benzol qatori arenlarni benzol xalqasidagi vodorod atomlarini almashinish mahsulotlari deb qarash mumkin. Quyida arenlarni muhim aʼzolari keltirilgan:



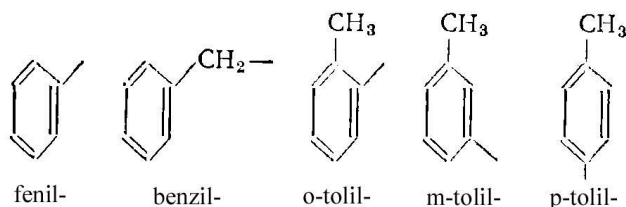
Benzol qatorining toʻyinmagan oʻrinbosarli gomologlari:

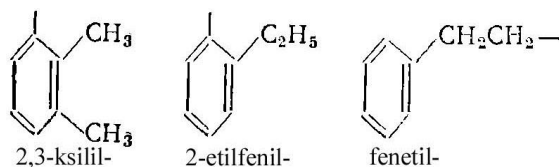


IYUPAK qoidalariga koʻra arenlar nomlari –en qoʻshimchasi bilan tugashi kerak edi. Benzol emas, benzen, toluol emas, tolueen. Bunday nomlarni ingliz tilida ishlatadilar, ammo boshqa tillarda spirtlar va fenollar bilan chalkashliklar boʻlsada –ol qoʻshimchasi ishlatilmoqda.

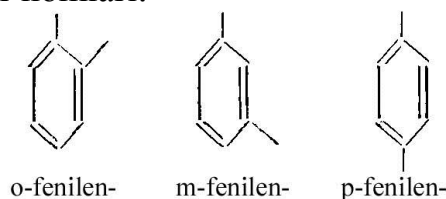
Dialmashgan benzollar oʻrinbosarlar oʻrniga koʻra uchta izomer hosil qiladi: orto-, meta- va para-hosilalar (qisqacha o-, m- va p-) yoki, mos xolda, 1,2-, 1,3- va 1,4-almashgan benzollar.

Arenlar qoldiqlari nomi –il (aril-) qoʻshimchasi qoʻshib yasaladi. Ayrim qoldiqlar uchun trivial nomlari saqlanib qolgan:

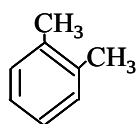
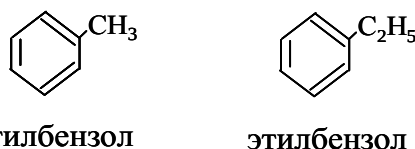




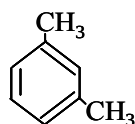
Ikki valentli qoldiqlar nomlari:



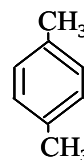
Benzolning bir almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



1,2-диметилбензол
орто-ксилол

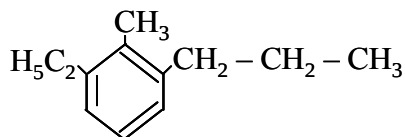


1,3-диметилбензол
мета-ксилол

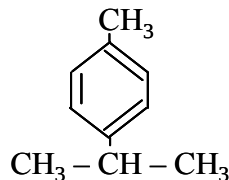


1,4-диметилбензол
пара-ксилол

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



1-metil-2-etil-5-propilbenzol



1-metil-4-izopropil benzol, simol

Aromatik uglevodorodlarning olinish usullari.

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

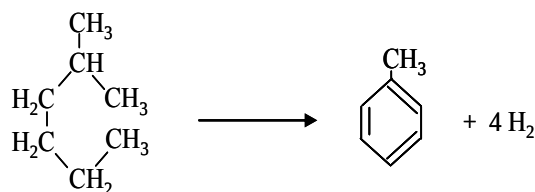
Tabiiy moddalardan olinishi. Qadimdan benzollarni olishni birinchi usuli toshko'mirni quruq haydash hisoblanadi. Toshko'mir havosiz sharoitda $900 - 1000^{\circ}\text{C}$ gacha qizdiriladi. Quruq qoldik (koks), gazlar va toshko'mir smolasi olinadi. 1 m^3 gazda 30 g benzol va 10 g toluol bo'ladi. Smolada oz miqdorda benzol va toluol, shuningdek ksilollar va polisiklik 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 krekingida oladilar.

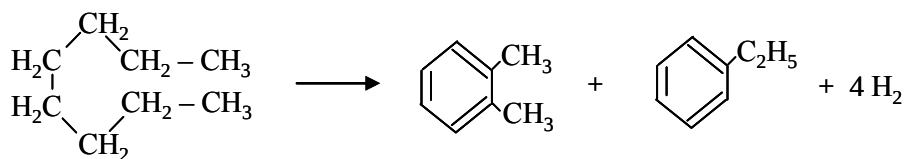
Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

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:

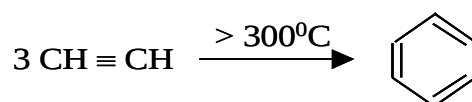


Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochilgan.

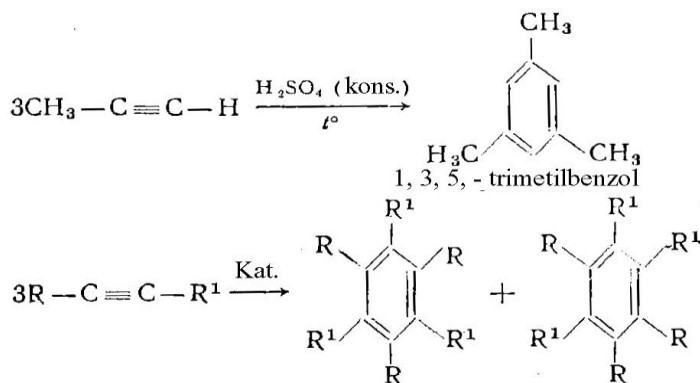


b) Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.

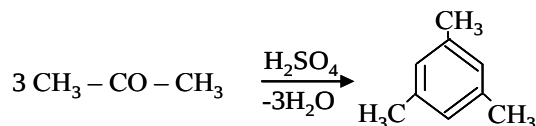
Agar atsetilen yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilsa, unda benzol hosil bo'ladi:



Atsetilen gomologlarining siklotrimerlanishi natijasida benzol hosilalari olinadi.

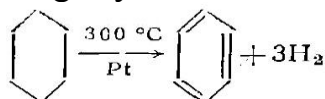


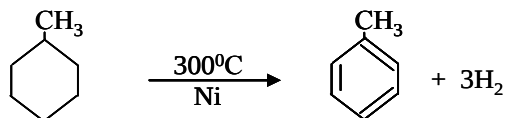
c) Dimetilketon (atseton)ni konsentrlangan sulfat kislota bilan qo'shib qizdirilganda 1,3,5-trimetilbenzol (mezitilen) hosil qiladi:



d) Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:

Siklogeksan osongina benzolga aylanadi:

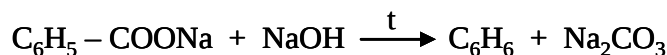




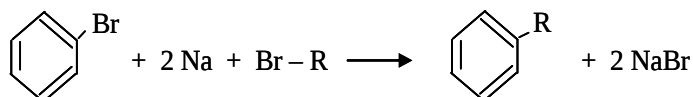
Bu jarayonni rus kimyog'ari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

2. Aromatik uglevodorodlardan olish.

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

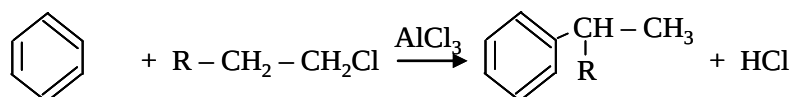


b) Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurts-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

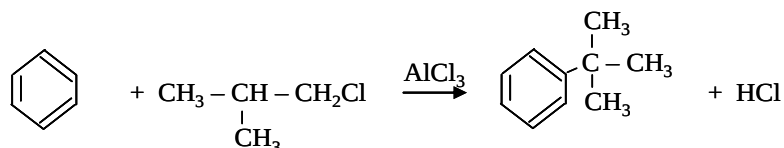


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurts reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

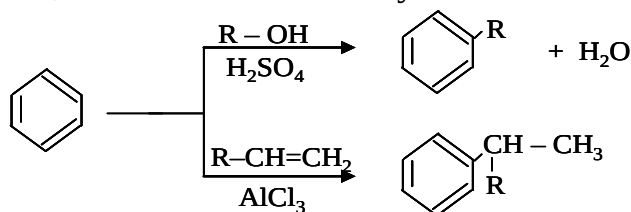
c) Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1877 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan alyuminiy xlorid, alyuminiy ftorid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar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



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



Bu reaksiyada alkillovchi agent sifatida spirtlar va olefinlardan foydalanish mumkin. Bunda katalizator sifatida alyuminiy xloriddan tashqari konsentrlangan sulfat, ortofosfat, polifosfor, ftorid kislotalardan 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'ladilar. O'tkir xidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori. Masalan, benzol $80,1^{\circ}\text{C}$ da, geksan esa $68,8^{\circ}\text{C}$ qaynaydi.

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

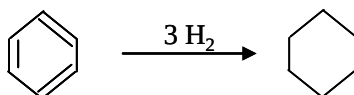
Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichlari atsiklik va alitsiklik birikmalarnikiga nisbatan katta. Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

Benzol qatori uglevodorodlarining kimyoviy xossalari

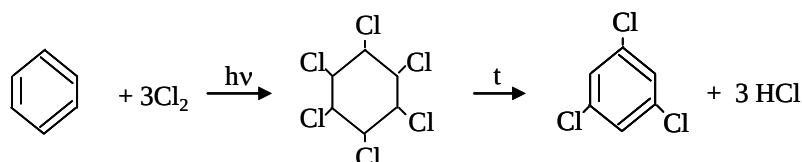
Aromatik uglevodorodlar birikish jarayonlariga qiyinchilik bilan, almashinish jarayonlariga oson kirishadilar, benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli.

I. Birikish reaksiyalari.

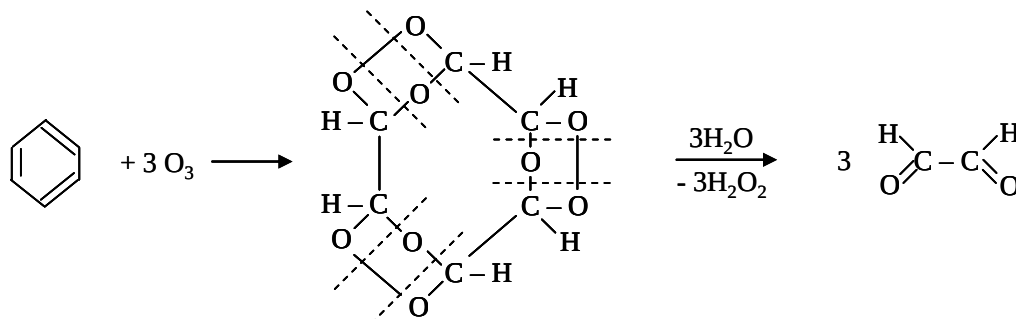
1. Vodorod birikishi. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°C), bosim (200-300 atm) va Ni, Pt, yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



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:



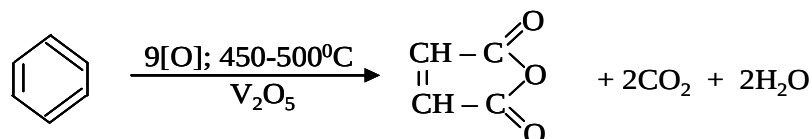
3. Ozon birikishi. To'yinmagan birikmalarga o'xshash benzol ham ozon bilan ozonidlarni hosil qiladi. Hosil bo'lgan triozonidga suv bilan ta'sir etirilganda 3 molekula glioksalga parchalanadi:



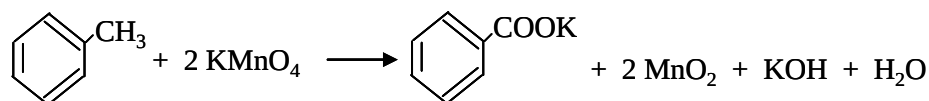
Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'yinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

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

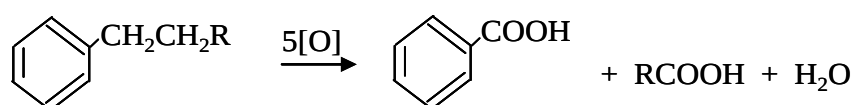
1. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein angidridini hosil qiladi:



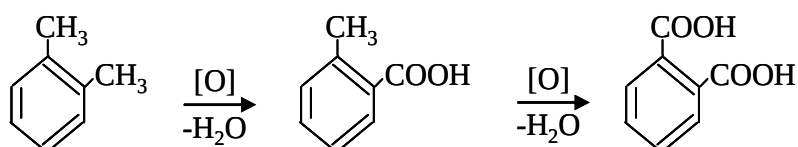
2. Benzolning gomologlari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislota hosil qiladi:



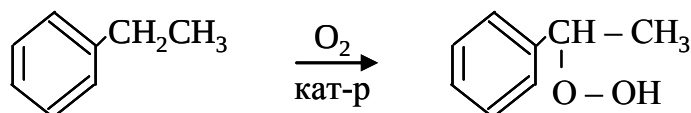
3. Agar benzol halqasida normal tuzilishga ega bo'lgan uzun radikal bo'lsa, bunday moddani oksidlash natijasida oxirgi mahsulot sifatida faqat benzoy kislota hosil bo'ladi:



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



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

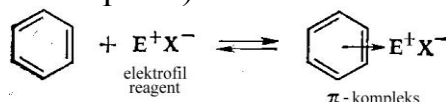


Hosil bo'lgan gidroperoksidlarni parchalab sanoatda atseton, fenol, rezollar olinadi.

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

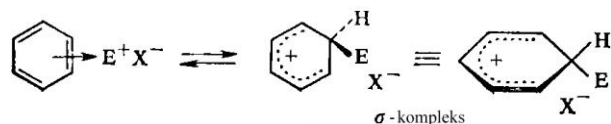
1. Elektrofil almashinish reaksiyalarining umumiy mexanizmi.

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

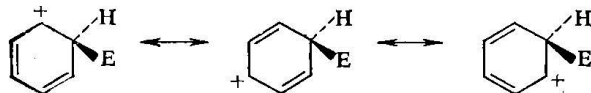


Buni yutilishni elektron spektrlari yordamida aniqlash mumkin, chunki π -kompleks hosil bo'lishi yangi yutilish spektri hosil bo'lishi bilan boradi.

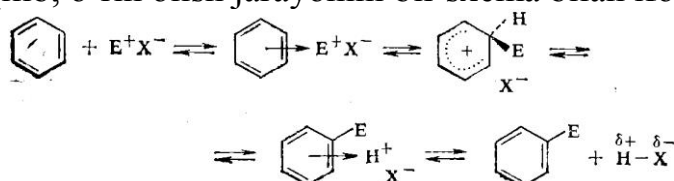
2-bosqich. π -kompleks ma'lum energiyani yutib aktivlanish chegarasidan o'tadi va bog'lar qayta guruhlanib yangi C – E σ – bog' hosil bo'lgan zarrachaga aylanadi. Bunday zarracha σ – kompleks deyiladi:



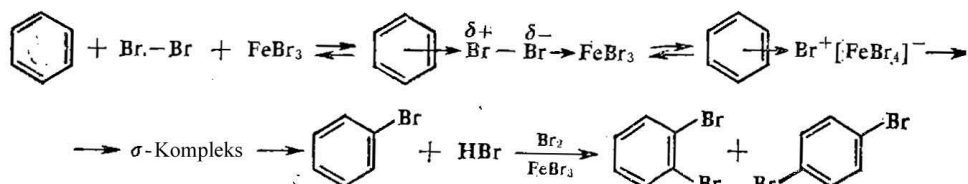
σ -Kompleks tutash karbkation bo'lib, unda musbat zaryad beshta uglerod atomi sistemasida delokallashgan bo'lib, oltinchi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi va tutash sistemaga kirmaydi. Tutash karbkationni elektron zichligini taqsimlanishini uchta rezonans struktura bilan ifodalash mumkin:



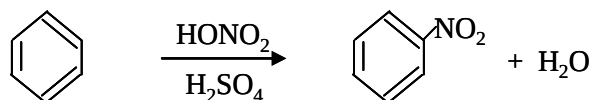
3-bosqich. σ -Kompleks beqaror sistema bo'lib, u benzolni barqaror 6π -elektronli sistemasi buzilishi hisobiga hosil bo'ladi. Shuning uchun σ -kompleks E^+ yoki H^+ ajralishi bilan benzolni barqaror sistemasiga aylanadi. Ko'p hollarda protonni ajralishi oson sodir bo'ladi va almashingan benzollar hosil 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:



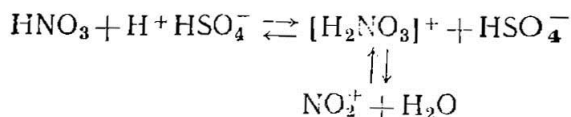
2.Galogenlash. Benzol va uning gomologlari xlorlanadi, bromlanadi va iodlanadi. Reaksiya uchun galogen molekulasini qutblovchi temir, alyuminiy galogenidlari va boshqa Lyuis kislotalari katalizator bo'ladi. Ayrim hollarda reaksiya aralashmaga temir qipig'i qo'shiladi. Shunday qilib monogalogenbenzollar,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



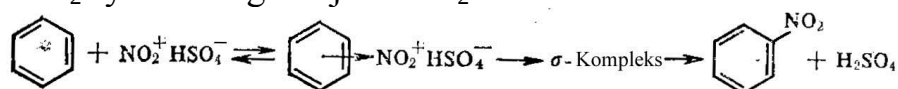
2.Nitrolash. Benzol va uning gomologlari nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) bilan ta'sirlashganda nitrobirikmalar hosil qiladi.



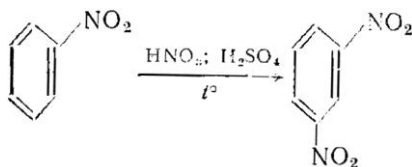
Nitrolash reaksiyasida elektrofil reagent nitrat kislotani kotsentrlangan sulfat kislota ishtirokida protonlanishida hosil bo'ladi:



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

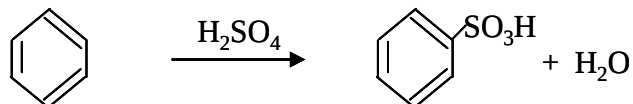


Keyingi nitrolash qiyin boradi, chunki nitroguruh kuchli elektronoaktseptor o'rinbosar hisoblanadi:

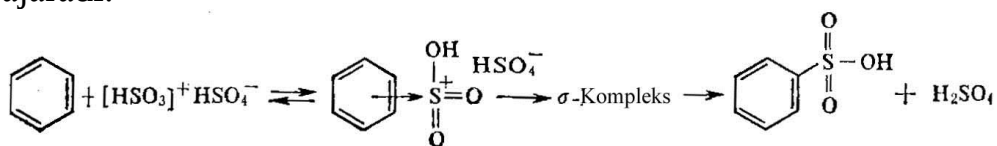


Toluol va ksilollar benzolga nisbatan oson nitrolanadi.

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

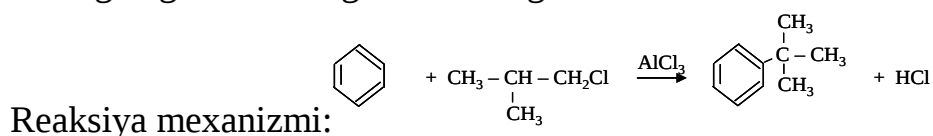


Benzol qiyin, toluol va ksilollar oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyasida elektrofil reagentlar vazifasini oltingugurt trioksidi SO_3 yoki protonlangan oltingugurt trioksidi $[\text{HSO}_3]^+$ bajaradi:

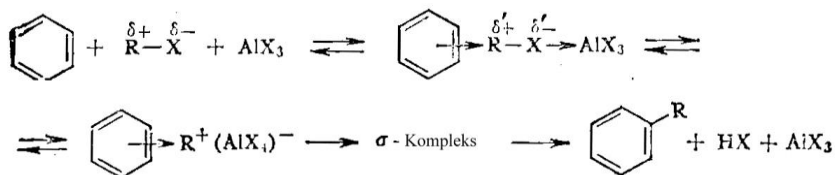


Benzolsulfon kislota yuqori haroratda oleum eritmasida m-benzoldisulfon kislotaga aylanadi.

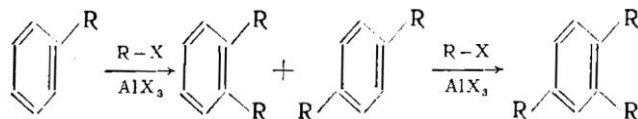
4.Alkillash reaksiyalari. Galogen alkanlar alyuminiy galogenidlari ishtirokida benzol va uning gomologlari bilan oson ta'sirlashadilar va alkil almashgan benzol hamda vodorod galogenidlar hosil qiladilar (Sh. Fridel, J. Krafts, 1877). Alyuminiy galogenid galogenalkan bilan ta'sirlashib uglerod-galogen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



Reaksiya mexanizmi:

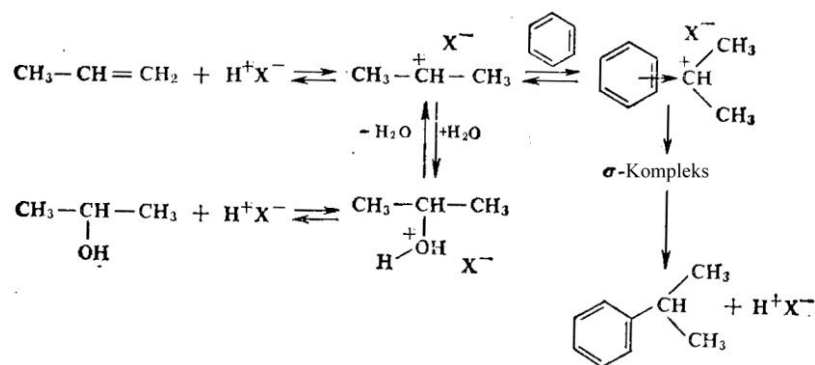


Benzol toluol va ksilollarga qaraganda qiyin alkillanadi. Alkillash reaksiyalarida hamisha di- va trialkilmahsulotlar hosil bo'ladi:

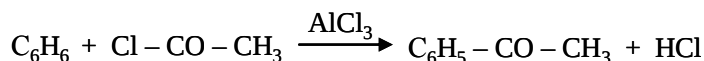


Fridel-Kraftsni alkillash reaksiyalari boshqa Lyuis kislotalarini ham katalizator sifatida ishlatish mumkin: FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3 .

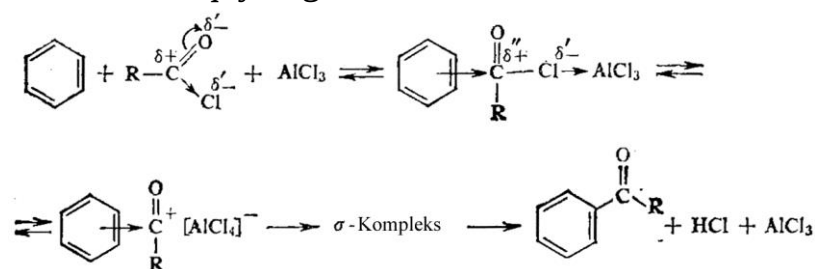
Arenlarni alkillash uchun galogenalkanlardan tashqari kislotalar ishtirokida alkenlar yoki spirtlar ham ta'sirlashtirish mumkin. Bu holda elektrofil reagent vazifasini karbkationlar yoki ularga yaqin ion juftlar bajaradi:



5. **Atsillash.** Aromatik uglevodorodlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel-Krafts reaksiyasi):



Bu reaksiyani mexanizimini quyidagicha tasavvur etish mumkin.



Alyuminiy xlorid atsilxlorid molekulasini qutblaydi.

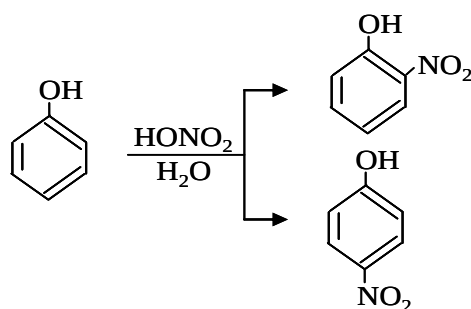
Benzol xalqasida yo'naltirish qoidasi I va II tur yo'naltiruvchilar.

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

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

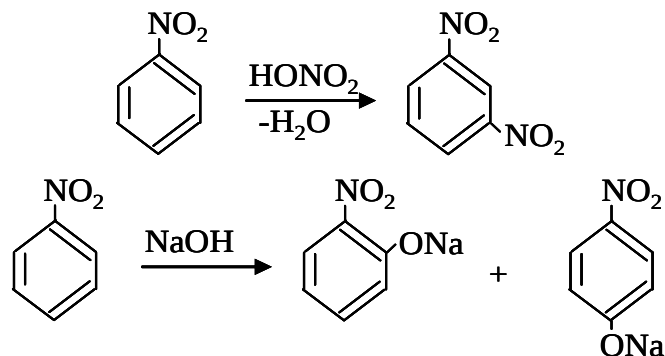
1. O'rinbosarning tabiatiga.
2. Ta'sir etayotgan reagentning tabiatiga.
3. Reaksiya sharoitiga.

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

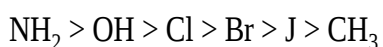


Agar benzol halqasida elektronakseptor guruhlar $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{NO}$ (ikkinchi tur o'rinbosarlari) bo'lsa, ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa,

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'rinbosarlarning yo'naltirish ta'sirini o'rganib, quyidagi xulosaga keldilar. O'rinbosarlarning yo'naltirish qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:

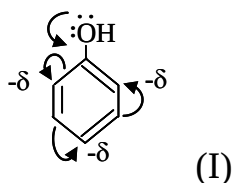


Yo'naltirish qoidasi muhim xarakterga ega emas. Birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomer ham hosil bulishi yoki, aksincha, ikkinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida m-izomer bilan bir qatorda o- va p-izomerlar ham hosil bo'lishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda 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 ozgina o'zgarishi 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'rinbosarlari ta'sirida benzol halqasida elektron bulutining zichligi quyidagicha o'zgaradi. Masalan, benzol halqasida –OH guruh bo'lsa:

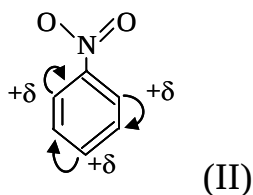


I-shakldan ko'rinib turibdiki, -OH guruh ta'sirida benzol halqasidagi o- va p-holatlarda elektron bulutining zichligi ortadi, m-holatda esa kamayadi. Shuning uchun ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u o- va p-hoatlarga xujum qiladi va π va δ -komplekslar orqali u yerdagi vodorod bilan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

Agar ta'sir etayotgan reagent nukleofil agent bo'lsa, m-holatdagi vodorod bilan almashinishi kerak edi. Lekin birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida benzol halqasidagi meta-holat vodorodlari almashinadigan jarayonlar mavjud emas.

Benzol halqasida birinchi tur o'rinbosarlari bo'lsa, ular benzol halqasining umumiy faolligini oshiradilar va elektrofil almashinish reaksiyalarini yengillashtiradilar.

Agar benzol halqasida ikkinchi tur o'rinbosarlari (masalan, $-\text{NO}_2$ guruh) bo'lsa, u holda halqadagi elektron buluti zichligi quyidagicha o'zgaradi:



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 effektli (+M) va kuchsiz aktseptorli induktiv effektli (-I) o'rinbosarlar $[\text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 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'rinbosarlar 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 $\text{X}=\text{CH}_3$ va $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ misoli yaqqol ko'rinadi (11-jadval).

Elektronoaktseptor o'rinbosarlar bo'lganda reaksiyada m-izomerlar ko'p bo'ladi.

o-, m- va p-holatlarni reaksiya qobiliyati *parsial tezlik faktori* (PTF) bilan xarakterlanadi, u o-, m- va p-almashinish reaksiyalari tezliklarini almashinmagan benzolga nisbatan hisoblab topiladi.

PTF o- va p-holat uchun qanchalik yuqori m-holat uchun qanchalik past bo'lsa, reaksiya shunchalik regiosektiv hisoblanadi. Ammo o'rin olish selektivligi reagent aktivligiga ham bog'liq. Reagent aktivligi qanchalik yuqori 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 geksanni degidrosiklizasiyasini 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 $69,2^\circ\text{C}$ 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 geptanni degidrosiklizasiyasida 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.

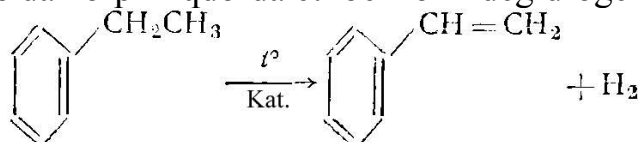
Ksilollar aralashmasini lak-bo'yoq sanoatida erituvchi va yuqori oktanli benzin olishda komponent sifatida ishlatadilar.

Kimyoviy sanoatda o- va p-ksilol benzoldikarbon kislotalar olishda ishlatiladi.

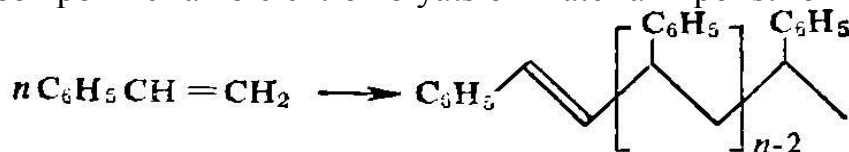
Ksilollarni nitrolab bo'yoq ishlab chiqish uchun xom ashyo olinadi; trinitroksilollar portlovchi moddalar hisoblanadi.

Kumol (izopropilbenzol) benzolni propen bilan alkillab olinadi. Hozirgi kunda kumol benzol va propendan fenol va atseton olishda oraliq mahsulot hisoblanadi.

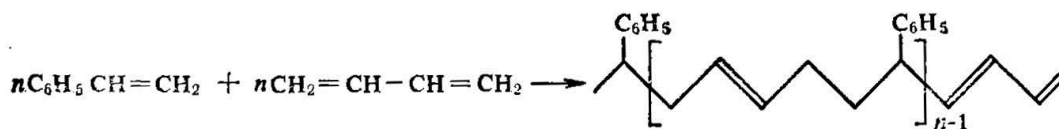
Stirol (vinilbenzol) toshko'mir smolasida oz miqdorda bo'ladi. Hozirgi kunda stirolni sanoat miqyosida ko'p miqdorda etilbenzolni degidrogenlab olinadi:



Stirol oson polimerlanib elektroizolyatsion material – polistirol hosil qiladi:



Stirol va butadiyen sopolimeri – sintetik kauchuk SKS:

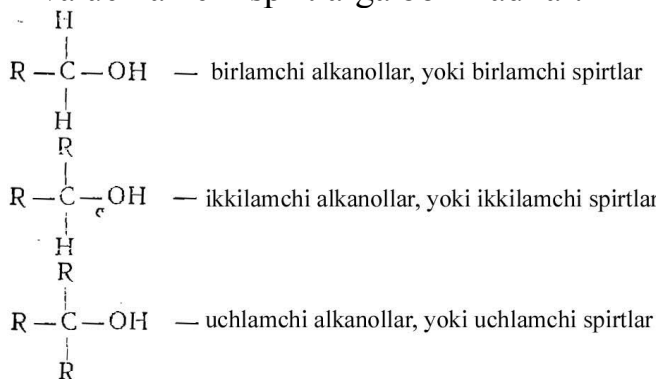


17-mavzu. To'yingan bir atomli spirtlar

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 $\text{R}-\text{OH}$ 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 guruhinig 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 radikallar 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 radikallarning 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

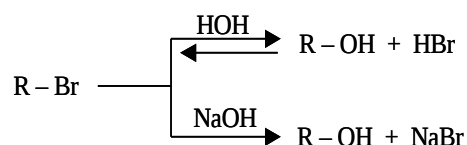
Struktura formulasi	Sistematik nomenklaturasi	Radikal– funksional nomenklatura	Ratsional nomenklatura
CH_3OH	Metanol	Metil spirt	Karbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	Etil spirt	Metilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propanol-1	Propil spirt	Etilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Propanol-2	Izopropil spirt	Dimetilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butanol-1	Butil spirt	Propilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilpropanol-1	Izobutil spirt	Izopropilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Butanol-2	Ikkilamchi-butil spirt	Metiletilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-metilpropanol-2	Uchlamchi-butil spirt	Trimetilkarbinol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Pentanol-1	Amil spirt	Butilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-metilbutanol-1		Ikkilamchi- butilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3-metilbutanol-1	Izoamil spirt	Izobutilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Pentanol-2		Metilpropilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Pentanol-3		Dietilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	3-metilbutanol-2		Metilizopropilkarbinol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-metilbutanol-2	Uchlamchi-amil spirt	Dimetiletilkarbinol

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2-dimetilpropanol-1	Neopentil spirt	Uchlamchi– butilkarbinol
---	-----------------------	-----------------	--------------------------

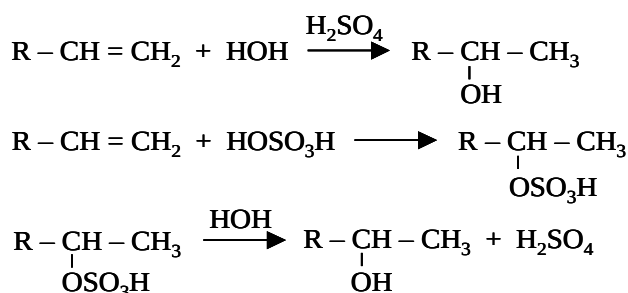
To'yingan bir atomli spirtlarning olinish usullari

Spirtlar olishning bir necha usullari ma'lum. Quyida shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

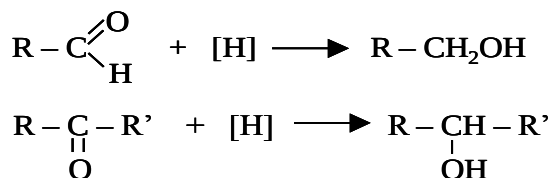
1.Spirtlarni galoid alkillarni suv yoki ishqorning suvli eritmasi bilan qo'shib qizdirish orqali olish mumkin:



2.Etilen uglevodorodlariga katalizatorlar ishtirokida suv biriktirilganda bir atomli spirtlar hosil bo'ladi. Katalizator sifatida asosan konsentrlangan sulfat kislotadan foydalaniladi. Etilen uglevodorodlariga suvning birikish quyidagi bosqichlar orqali sodir bo'ladi:

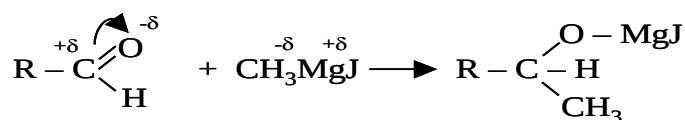


3.Spirtlarni aldegid va ketonlarni katalizator ishtirokida qaytarish orqali yoki ularga magniy organik birikmalar biriktirish orqali olish mumkin:

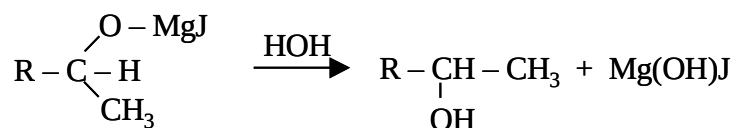


Bu jarayon mis, kobalt, nikel, platina. Palladiy katalizatorligida 300-500°C haroratda olib boriladi.

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:

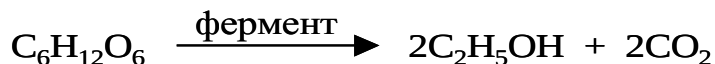


Hosil bo'lgan oraliq modda suv ishtirokida juda oson parchalanadi:



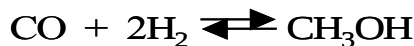
Bu usul bilan spirtlarni tuzilishini oldindan belgilangan holda sintez qilish mumkin.

5.Sanoatda etil spirtini pentazan saqllovchi tabiiy birikmalar – uglevodlarni fermentlar ishtirokida bijg'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.

6.Metil spirti sanoatda CO va H₂ dan sintez qilinadi:

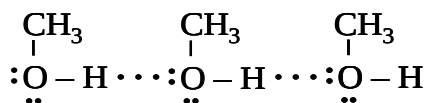


Bu jarayon 200-300 atm bosim, 400⁰C harorat va rux-xrom-mis katalizatori ishtirokida olib boriladi. Spirtlarni yuqorida ko'rsatilgan usullarda tashqari, yana murakkab efirlardan atsetallardan va boshqa birikmalardan olish mumkin.

To'yingan bir atomli spirtlarning fizik va kimyoviy xossalari

Spirtlarning fizik xossalari. Spirtlarning C₁₀ gacha bo'lganlari suyuqlik va undan yuqorilari qattiq moddalardir. Dastlabki vakillari suv bilan istalgan 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 qilagnligi sababli yuqori haroratda qaynaydilar:

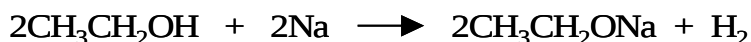


Spirtlar orasida metil spirti o'ta zaharli hisoblanadi, uning 10 ml inson ko'rish qobilyatini yo'qotishiga, 30 ml esa o'limiga sabab bo'ladi.

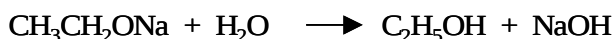
Spirtlarning kimyoviy xossalari. Bir atomli spirtlar kimyoviy jihatdan nisbatan faol birikmalar bo'lib, ular OH – guruhdagi vodorod atomi, hamda OH - guruh bog'langan uglevodoroddagi vodorodlar hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

Bir atomli spirtlar neytral xarakterga egadirlar. Ammo ular juda kam darajada amfoterlik hususiyatini namoyon qiladilar.

Ularga ishqoriy metallar bilan ta'sir etilganda gidroksil guruhining vodorodi metall bilan almashadi va alkogolyatlarni hosil qiladi:



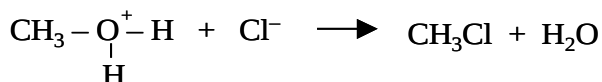
suv bilan ta'sir etilganda ular oson parchalanadilar:



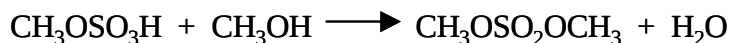
Spirtlar mineral kislotalar bilan o'zaro ta'sir eta oladilar. Bunda oraliq modda sifatida oksoniy birikmalari hosil bo'ladi:



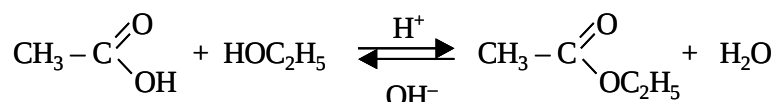
Bu birikmalar qizdirilganda galoid alkil va suvga parchalanadilar:



Spirtalar kislorodli mineral kislotalar shuningdek organik kislotalar bilan efir hosil qilish (eterefikatsiya) jarayonlariga kirisha oladilar:



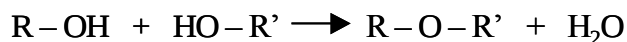
Dimetilsulfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ kuchli metillovchi agent, ammo u o'ta zaharli bo'lganligi uchun kam ishlatiladi. Spirtlar bilan organik karbon kislotalar orasida boruvchi jarayonning ahamiyati g'oyat kattadir. Chunki bu jarayon natijasida hosil bo'ladigan birikmalar oziq-ovqat sanoatida. Plastmassalar 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.

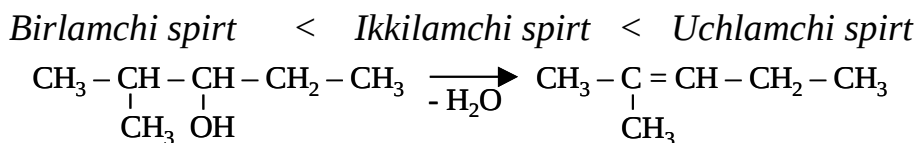
Spirtlardan suvning ajralish jarayoni (degidrotatsiya) ikki xil yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin: jarayon suvni tortib oluvchi vositalar sulfat, ortafosfat kislotalar, alyuminiy oksidli va boshqalar ishtirokida boradi. Suv bir molekula spirtidan (ichki molekulyar degidratlanish) yoki har xil molekula 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 tutgan uglerod atomidan ajralib chiqadi.

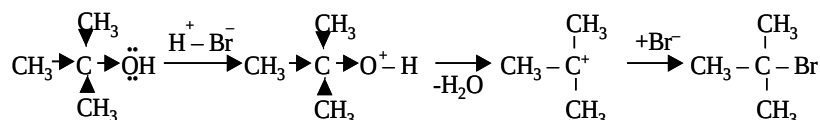
Shunga muvofiq spirtlardan suvning ajralib chiqish tezligi quyidagi tartib o'zgaradi:



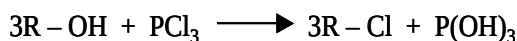
Spirtlarga galoid vodorod kislotalar, fosforning, oltingugurtlarning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda ulardagi gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



Bu jarayon uchlamchi spirtlarda juda osonlik bilan boradi, jarayon ye_1 -mexanizmiga mos keladi:



Spirtlardagi gidroksil guruhni RCl_5 yoki RCl_3 ta'sirida xlorga almashtirish jarayoni quyidagi sxema bo'yicha boradi:

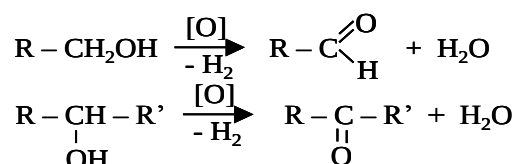


Spirtlardagi gidroksil guruhni xlorga almashtirishda eng qulay ta'sir etuvchi vosita tionilxlorid hisoblanadi:



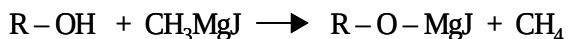
Bunda hosil bo'ladigan SO_2 va HCl gaz holida ajralib chiqadi, kerakli mahsulot $R-Cl$ juda osonlik bilan tozalanadi.

Spirtlarning oksidlanishi. Birlamchi spirtlarning katalizatorlar (mis birikmalari) ishtirokida $300-500^\circ C$ da oksidlanishi yoki ulardan $100-180^\circ S$ da mis, kumush, nikel, platina kabi katalizatorlar ishtirokida vodorodning tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



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 Chuguye-Serevitsina-Terentev usulida foydalaniladi. Bunda spirtlarga magniy organik birikmalar ta'sir ettilganda $-OH$ -guruh vodorodi magniy galogenga almashinadi va uglevodorod ajralib chiqadi:

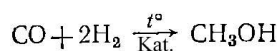


Ajralib chiqayotgan uglevodorod miqdoriga qarab spirtni aralashmadagi miqdori aniqlanadi.

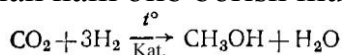
Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.

Spirtlar orasida metil va etil spirtlarning ahamiyati kattadir

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:



Ushbu reaksiyani CO_2 bilan ham olib borish mumkin:



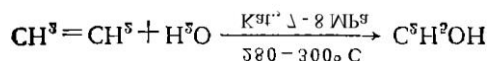
Metanol $54^\circ C$ da qaynaydigan o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik, suv bilan istalgan nisbatlarda aralashadi. O'ta zaharli, 10 ml dan oshig'i odamni o'ldirishi mumkin.

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 spirtlar olish mumkin.

Etanol (etil spirt). Uni olishni eng qadimiy usuli shakarlar (uglevodlar) eritmalarini bijg'itish hisoblangan. Bijg'itiladigan uglevodlar (monosaxaridlar) mevalar sharbatlarida bo'ladi yoki murakkab uglevodlar (disaxaridlar, polisaxaridlar) ni parchalanishidan olinadi.

Bijg`igan suyuqlikni fraksion haydash natijasida etil spirtni suvli aralashmasi, spirt – rektifikat olinadi, u 95,5% etil spirt va 4,5% suvdan iborat bo`ladi va 78,15°C da qaynaydi. Suvsiz etanolni kimyoviy usullar bilan CaO, Na ta`sir qildirib olinadi. «Absolyut spirt» 78,4°C da qaynaydi.

Sanoatda etanol etilenni katalitik gidratlab olinadi. Eng yaxshi katalizator ortofosfat kislota singdirilgan silikagel hisoblanadi:



Etanol eng arzon erituvchi hisoblanadi, u laklar, pardozi mahsulotlari, dori-darmon olishda, sintezlar o`tkazishda ishlatiladi. Etanol sanoatda Lebedev usulida butadiyen olishda xom ashyo hisoblanadi.

Propil-, izopropil-, butil spirtlar sirt aktiv birikmalar olishda, aldegid va ketonlar, murakkab efirlar olishda ishlatiladi.

18-mavzu. Ko`p atomli spirtlar.

Ikki atomli spirtlar (glikollar)

Tuzilishida ikkita gidroksil guruhi bo`lgan birikmalar ikki atomli spirtlar 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 empirik va sistematiq nomenklatura bo`yicha nomlash qabul qilingan. Quyida biz glikollarni nomlashga misollar keltiramiz.

Glikollarni sistematiq nomenklatura bo`yicha nomlashda tegishli to`yingan uglevodorod nomi oxiriga diol qo`shimchasi qo`shiladi va gidroksil guruhlari hamda radikallarning 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	Sistematiq(IYUPAK) 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
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	2,3 – dimetilbutandiol –2,3	Pinakon

Olinish usullari. Glikollar olishning bir necha usullari ma`lum. Shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

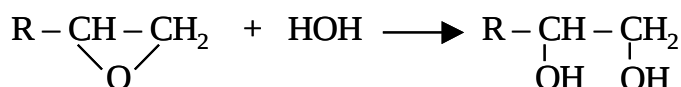
1. Glikollarni uglevodordlarining vitsinal tuzilishga ega bo`lgan ikki galogenli hosilalarini yoki galoid gidrogenlarni gidrolizlab olish mumkin:



2. Etilen uglevodorodlarini vodorod peroiksidi yoki kaliy permanganat ishtirokida oksidlab glikollarni olish mumkin:

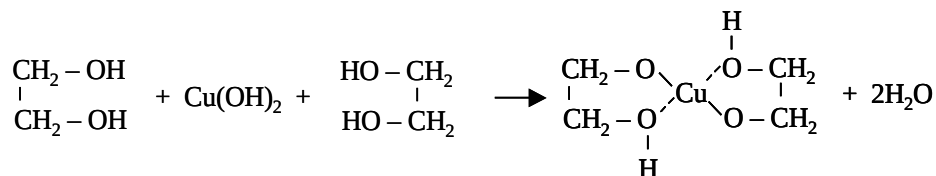


3. Sanoatda glikollar epoksid birkmalarga suv biriktirib olinadi:

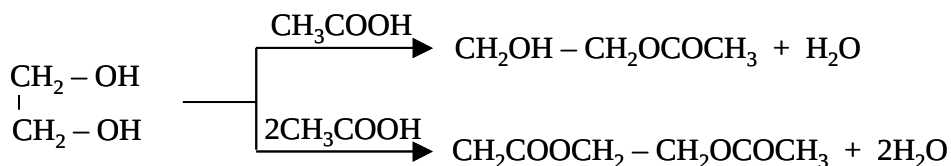


Fizik va kimyoviy xossalari. Glikollarning dastlabki vakillari yog'simon suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari tegishli bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Buning sababi ikkala gidroksil guruhi hisobiga vodorod bog'lanish hosil bo'lishining kuchayishi hisoblanadi. Suvda yaxshi eriydilar, shirin ta'mga ega.

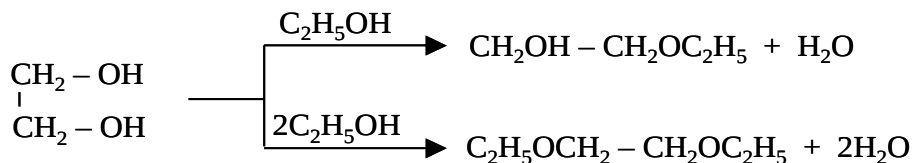
1. Ular bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Glikollarning kislotali xossalari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Shuning uchun ular faqat ishqoriy metallar bilangina emas, balki ishqoriy yer metallarining gidroksid va oksidlari bilan ham glikolyatlarini hosil qiladilar:



2. Mineral va organik kislotalar bilan ular to'liq va to'liqmas efirlarni hosil qiladilar:

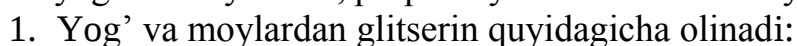


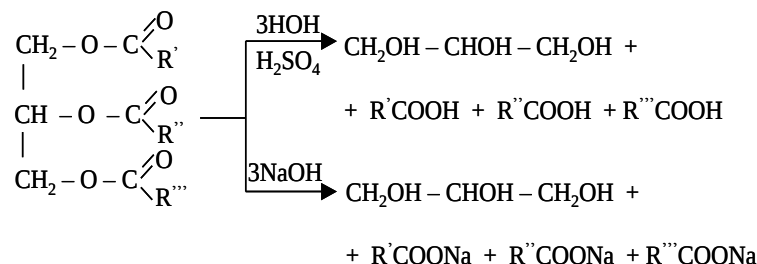
Shuningdek spirtlar bilan ham to'liq va to'liqmas oddiy efirlarni hosil qilishlari mumkin:



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 birikmalar hosil bo'lishi mumkin:



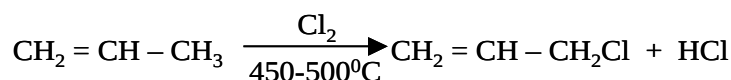


Bu yerda $\text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = -\text{C}_{15}\text{H}_{31}; -\text{C}_{16}\text{H}_{33}; -\text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

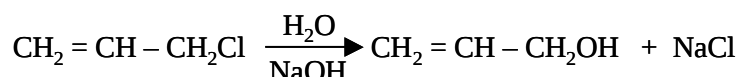
Yog'lar gidrolizi ishqor ishtirokida olib borilganda yuqori, yog' kisotalarining natriyli tuzi – sovun hosil bo'lganligi uchun bu jarayonni sovunlanish deb qabul qilingan.

2. Propilendan glitserin olish quyidagi bosqichlar orqali sodir bo'ladi:

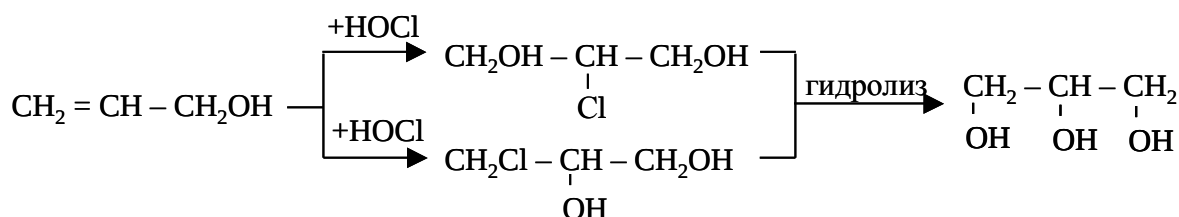
a) Propilenni yuqori haroratda xlorlash. Bu jarayon radikal almashinish mexanizmi bo'yicha borib, xlor qo'shbo'g'ning uzulishi hisobiga birikmay, balki propilendagi metil guruhi vodorodi xlor bilan almashinadi:



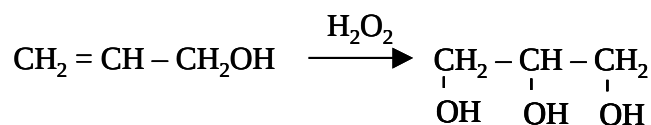
b) Allilxlorid gidrolizi:



v) Allil spirtiga gidroxlorid kislotaning birikishi va hosil bo'lgan moddaning gidrolizi:



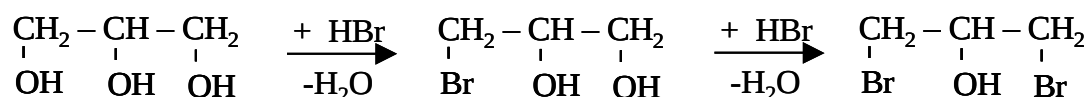
Glitserinni allil spirtiga vodorodperoksid biriktirib ham olish mumkin:



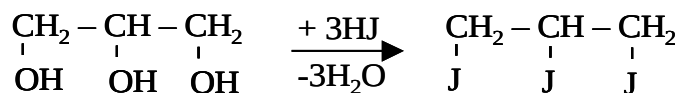
Fizik va kimyoviy xossalari. Glitserin rangsiz, moysimon suyuqlik, shirin ta'mga ega. 17°C da suyuqlanadi. Zichligi 1,26 ga teng, suvda yaxshi eriydi. 290°C da qisman parchalanish bilan qaynaydi. Uning tuzilishida uchta gidroksil guruhi bo'lganligi tufayli u spirtlarning barcha xossalarni takrorlaydi.

1. Uning kislotalik xossasi glikollarnikiga nisbatan yuqori, shuning uchun u temir, mis, kalsiy kabi metallarning gidroksidlari bilan ham glitseratlarni hosil qiladi.

2. Glitserin galoidvodorodlar bilan ta'sir etib mono-, digalogengidrinlarni hosil qiladi:



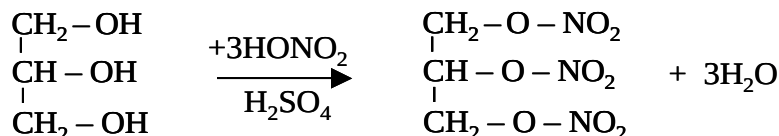
Galoid vodorod sifatida vodorod yodid ishlatilganda, jarayon boshqacha yo'nalishda boradi. Bunda oxirigi mahsulot sifatida 2-yodpropan hosil bo'ladi:



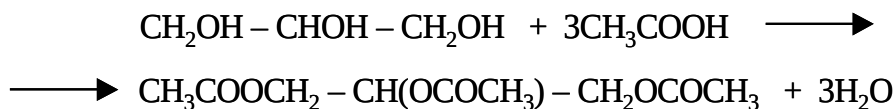
Jarayonda ishtirok etayotgan vodorod yodid oraliq modda bo'lgan 1,2,3-triyod propanni qaytarib yuboradi:



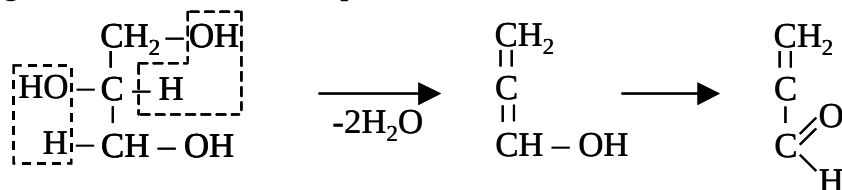
Glitserin menaral va organik kislotalar bilan murakkab efirlarni hosil qiladi.



Nitroglitserin (glitserinni nitrat kislota bilan hosil qilgan murakkab efiri) kuchli portlovchi modda bo'lib, dinamitning tarkibiy qismini tashkil etadi. Glitserin sirka kislota bilan glitserin triatsetatni hosil qiladi:



4. Glitserin suvni tortib oluvchi vositalar (kaliy bisulfat, alyuminiy oksid iva boshqalar) ishtirokida qizdirilganda o'zidan ikki molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – akroleinni hosil qiladi:

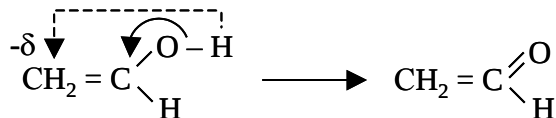


Ishlatilishi. Glitserin asosan portlovchi moddalar (nitroglitserin, dinamit) va sintetik yuqori molekulyar birikmalar (poliefirlar, alkid smolalar) olishda ishlatiladi. Shuningdek, u yumshatuvchi modda sifatida teri va to'qimachilik sanoatida hamda pardozi vositalari komponenti sifatida ishlatiladi. 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'shbog' va uchbog'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 sistematik nomenklaturalar bo'yicha nomlash mumkin.

To'yinmagan spirtlarning nomlanishi

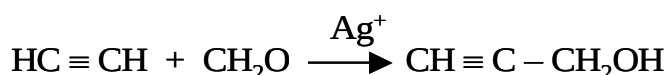
Spirtlarning formulasi	Empirik nomenklatura	Ratsional nomenklatura	Sistematik nomenklatura
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	Allil spirti	Vinilkarbinol	Propen-2-ol-1
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$		Metilvinilkarbinol	Buten-3-ol-2
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	Propargil spirti	Etinilkarbinol	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

Olinish usullari. To'yinmagan spirtlarni to'yingan spirtlarni olish usullaridan foydalanib olinadi. Masalan.

1. Allil spirtini sanoatda allilxloridni gidrolizlash orqali olinadi:

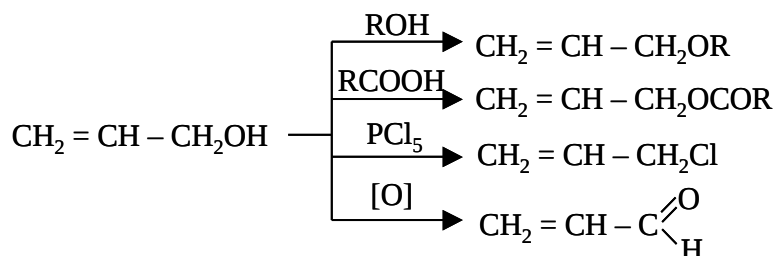


2. Propargil spirti esa atsetilenga katalizator ishtirokida chumoli aldegidni biriktirib olinadi:

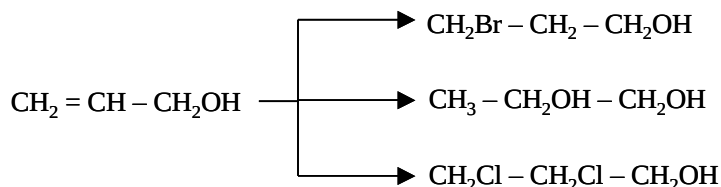


Bu jarayonni shu bosqichda to'xtatib qolish qiyin. Bu jarayonda asosiy mahsulot sifatida butindiol hosil bo'ladi.

To'yinmagan spirtlar kimyoviy xossalari jihatdan etilen yoki atsetilen birikmalarni hamda spirtlarning xossalarini namoyon qiladilar. Masalan, allil spirti gidroksil guruhi hisobiga oddiy va murakkab efir hosil qilishi, gidroksil guruhi galogenga almashinishi mumkin. Qo'shbog'ning hisobiga esa birikish jarayonlariga kirishishi mumkin:

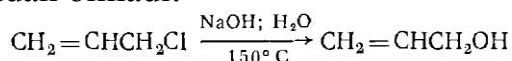


To'yinmagan spirtlar orasida allil va propargil spirtining ahamiyati katta. Ular sanoatda turli qimmatli birikmalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.



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 tutgan, $88,9^\circ\text{C}$ da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

Sanoatda allilxloriddan 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 tutgan, 97°C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

U atsetilen va formaldegiddan olinadi. Organik sintezda ishlatiladi.

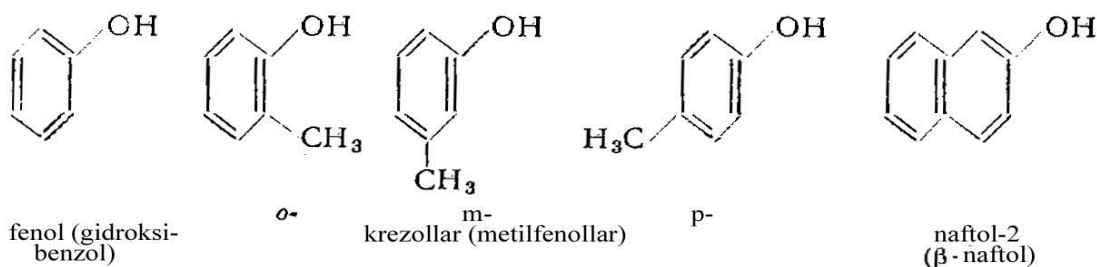
20-mavzu. Bir atomli fenollar

Bir atomli fenollarning nomlanishi, izomeriyasi

Benzol xalqasidagi uglerodda gidroksil guruhi tutgan arenlarning hosilalari fenollar deyiladi.

Gidroksil guruhining soniga qarab, fenollar bir va ko'p atomli fenollarga bo'linadilar. Fenollarni nomlashda emperik nomenklaturadan foydalaniladi yoki ularni tegishli aromatik uglevodorodlarning hosilalari deb qaraladi.

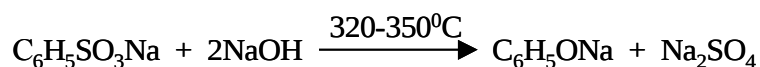
Fenollar nomi mos arenlar nomidan hosil qilinadi, gidroksil guruhni borligi – *ol* qo'shimchasi bilan belgilanadi. Nomerlash gidroksil guruh tutgan uglerod atomidan boshlanadi. Ko'pgina fenollar trivial nomini saqlab qolgan. Ayrim murakkab birikmalarda gidroksil guruhi *gidroksi* – (*oksi*-) old qo'shimcha bilan ko'rsatiladi. Masalan:



Bir atomli fenollarning olinish usullari

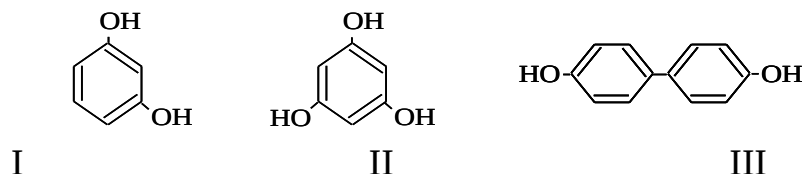
Olinish usullari. Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasining 180-230°C qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Fenollarni sintez yordamida olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan.

1. Aromatik sulfokislota tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qo'shib qizdirilganda fenollar hosil bo'ladi:



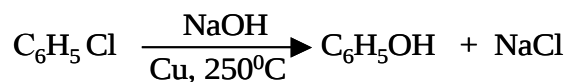
Bu usul yaqin yillargacha sanoatda keng qo'llanilgan. Ishqor sifatida o'yuvchi kaliydan foydalanilganda yaxshi natijalar olinadi.

Fenolning hosil bo'lish unumi sulfolash uchun olingan benzolga nisbatan 60-70% ni tashkil etadi. Jarayonni avtoklavda yoki oddiy reaktorlarda olib borish mumkin. Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida rezotsin (I), florogyulsin (II) va n,n-dioksidifenil (III) hosil bo'ladi:



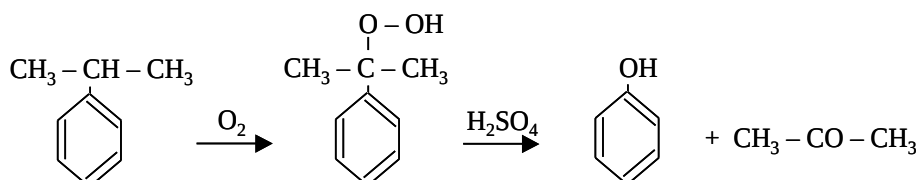
Natriy fenolyatdan fenol unga suv va CO₂ ta'sir ettirib olinadi.

2. Sanoatda fenol xlorbenzolni o'yuvchi ishqorlar ishtirokida gidrolizlab olinadi:



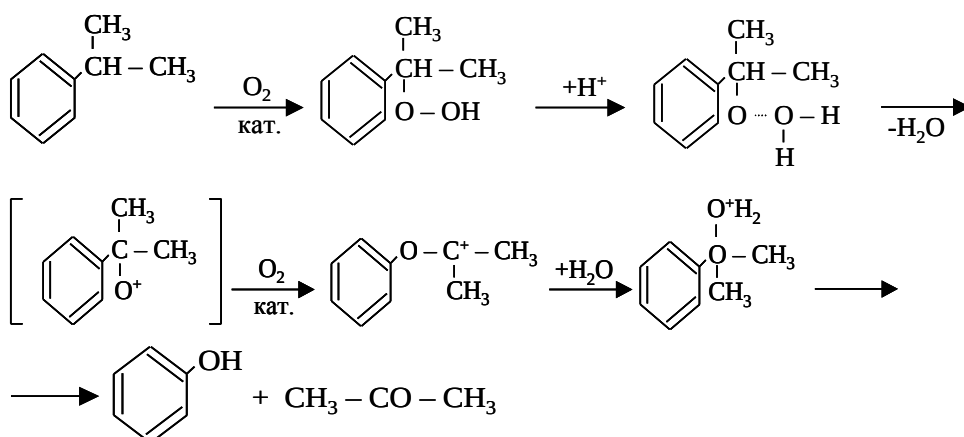
Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan xlor qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayonni o'yuvchi natriyning 8%-li eritmasi yordamida 250-300⁰C va 200 atm (2·10⁵Pa) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

3.Kumol usuli. Izopropilbenzol (kumol) oksidlanib, so'ngra konsentralgan sulfat kislotada parchalanganida fenol va atseton hosil bo'ladi:

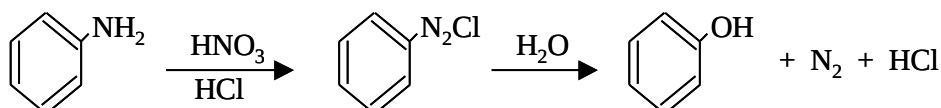


1942 yilda R. Yu. Udris va P. G. Sergeev sulfat kislotada kumol (izopropilbenzol) gidroperoksidini parchalashda fenol va atseton hosil bo'lishini aniqladilar:

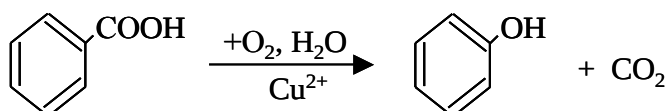
Bu jarayonning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



4. Fenol va uning gomologlarini birlamchi aromatik aminlardan diazobirikmalar orqali hosil qilish mumkin:



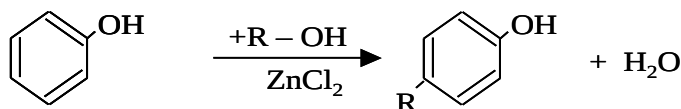
5. Fenollarni aromatik karbon kislotalarni oksidlovchilar ishtirokida dekarboksillab hosil qilish mumkin:



Bu jarayonda oraliq modda sifatida salitsil kislota hosil bo'lishligi aniqlangan.

6. Fenolning gomologlari fenolni bir atomli spirtlar bilan katalizatorlar ishtirokida alkillab olinadi.

Bunda alkil fenollar bilan (C-alkillash mahsuloti) birga fenolning oddiy efirlari (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'ini 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.

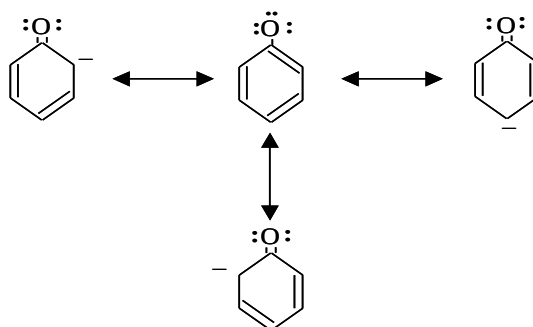
1. Fenollarni spirtlar yoki suvga qaraganda kislotalik xossasi katta. Ularning kislotalik xossasi karbonat yoki karbon kislotalarga nisbatan kuchsiz.

Agar sirka kislotaning dissotsialashish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislotaniki $4,9 \cdot 10^{-16}$ 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:



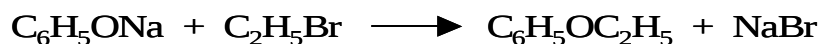
Bu reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroakseptor guruhlar (masalan, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va boshqalar) bo'lsa, ular ta'sirda fenollarning kislotalik xususiyat keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissotsiyanlash konstantasi $5,8 \cdot 10^{-8}$; m-nitrofenolniki $5,3 \cdot 10^{-3}$; n-nitrofenolniki $1,5 \cdot 10^{-8}$; 2,4-dinitrofenolniki $8,3 \cdot 10^{-5}$; 2,4,5-trinitrofenolniki esa $4,2 \cdot 10^{-1}$ ga teng. Yuqoridagilardan ko'rinib turibdiki, 2,4,5-trinitrofenolni kislotalik xossasi sirka kislotanikiga nisbatan 1000 marta katta bo'lib, mineral kislotalarnikiga tenglashadi.

Fenollarning kislotalik xossasini spirtlarnikiga qaraganda katta bo'lishiga sabab, fenolyat anionini hosil bulishi alkogolyat anioniga qaraganda energetika jihatidan oson bo'lishligi hisoblanadi. Fenolyat anionida zaryadning delokallanishi mumkin. Fenolyat anioni quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

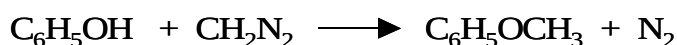


Temir fenolyati kompleks xarakterga ega bo'lib, siyoh rangga ega.

2. Fenolyatlarga galogen alkanlar bilan mis kukuni ishtirokida ta'sir etilganda fenolning oddiy efirlari hosil bo'ladi.

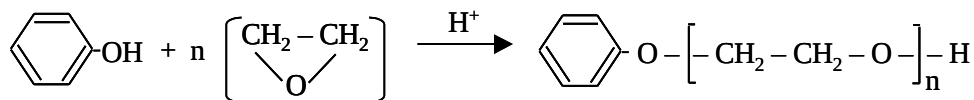


Fenolning oddiy efirlari fenolga diazometan bilan ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi.



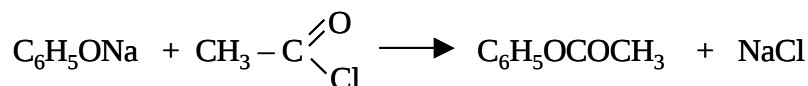
Fenollarning efirlari barqaror birikmalar bo'lib, dezinfeksiyalovchi modda sifatida ishlatiladi. Inert erituvchilarda natriy metalli yoki natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda xuddi oddiy efirlar kabi parchalanadi.

3. Fenol etilen oksidi bilan polietilenglikolning fenil efirini hosil qilib birikadi:

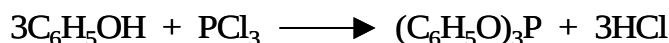


Alkil fenollarning etilen oksidi bilan hosil qilgan poliefirlari sirt aktiv birikmalar sifatida ishlatiladi.

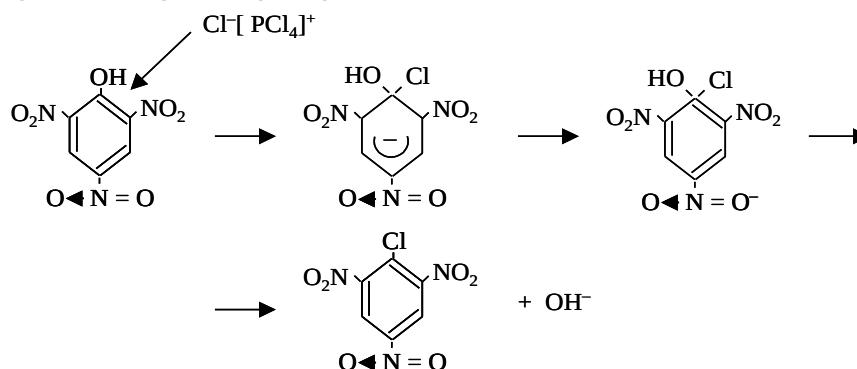
4. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efirlarini olish uchun fenolyatlarga kislota galoid angidridlari bilan ta'sir ettiriladi:



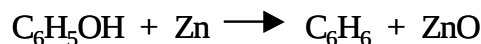
5. Fenoldagi gidroksil guruhi galogenga almashmaydi. Agar fenolga fosfor-(III)-xlorid bilan ta'sir etilsa, fosfat kislota ning fenil efiri hosil bo'ladi.



Agar fenoldagi o- yoki n-holatlardagi vodorodlar elektroakseptor guruhlar bilan almashgan bo'lsa gidroksil guruh galogen bilan oson almashinadi:

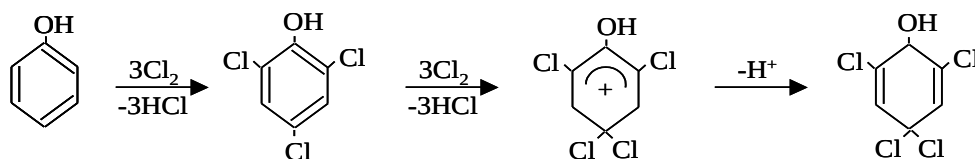


6. Fenol rux kukuni bilan qo'shib xaydalganda benzol hosil bo'ladi:



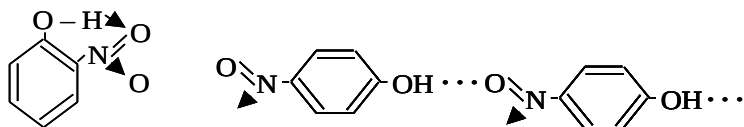
7. Galogenlash reaksiyasi. Fenolni galogenlanganda o- va p-xlor fenol hosil bo'ladi. Xlorlash davom ettirilganda 2,4,6-trixlorfenol hosil bo'ladi.

Galogenlash davom etirilganda 2,4,4,6-tetragalogen benzoxinon hosil bo'lishi mumkin:

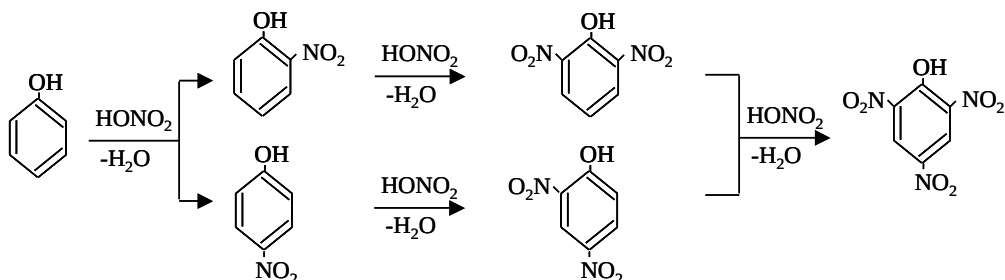


8. Nitrolash reaksiyasi. Fenolni nitrolash suyultirilgan azot kislota ishtirokida oson boradi. Bunda, asosan n-nitrofenol, qisman o-nitrofenol hosil bo'ladi.

o-nitrofenol ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil qilaganligi sababli suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. n-nitrofenol molekulalari vodorod bog'lanish hosil qilaganligi sababli suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qilmaydi. Shuning uchun o-nitrofenol n-nitrofenoldan suv bug'i yordamida haydab ajratib olinadi:

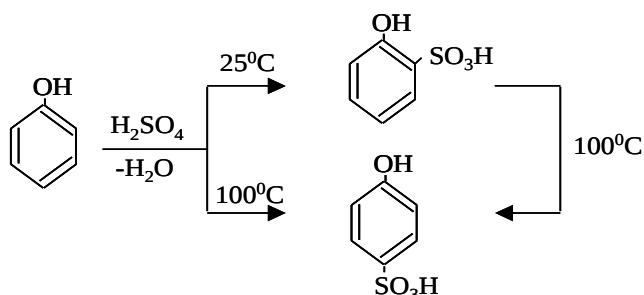


Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislota bilan ta'sir etilsa, u holda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,6-trinitrofenol – pikrin kislota hosil bo'ladi:

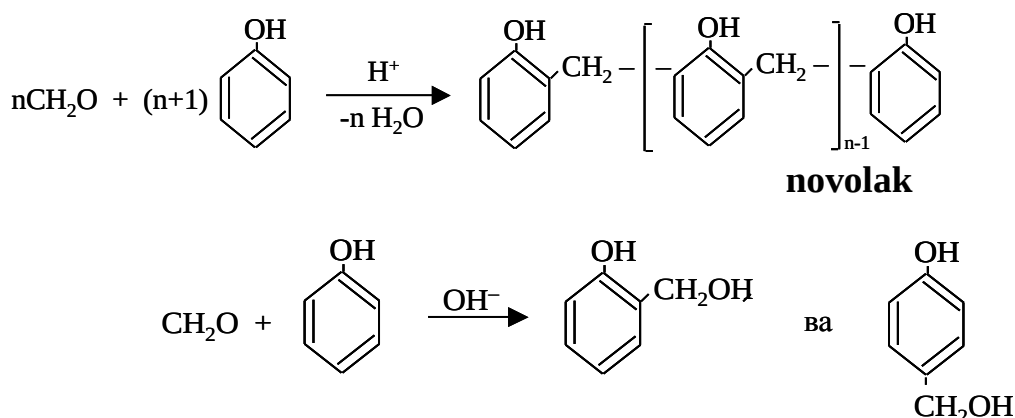


2,4,-trinitrofenol 122°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Kuchli portlovchi, aminobirikmalarni tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

9. Sulfolash reaksiyasi. Fenolga sulfat kislota bilan ta'sir etish natijasida reaksiya sharoitiga qarab o- yoki n-fenolsulfokislota hosil bo'ladi:



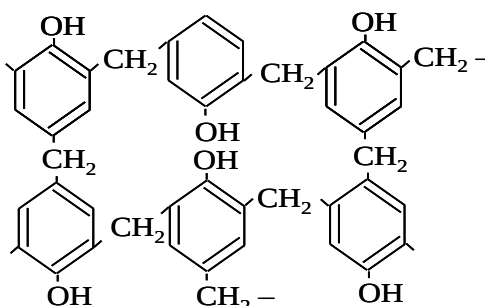
10. Kislota yoki asos katalizatorligida fenol aldegidlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Agar fenolga chumoli aldegid bilan ta'sir etilsa dastlab orto- va para- fenolspirtlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu fenol spirtlar past haroratda suvda eriydigan, chiziqli tuzilishga ega polimer hosil qiladilar. Bu polimerlarni novolaklar deb ataladi.



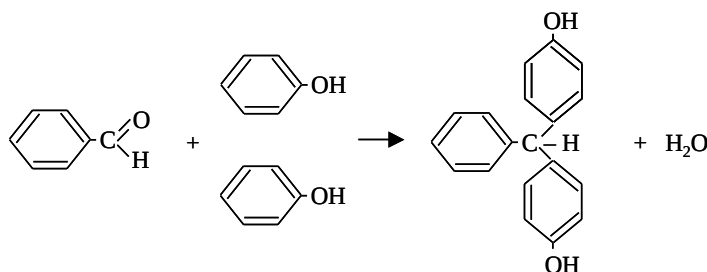
Rezolning o- va p-fenolspirtlardan hosil bo'lishi.



Bu to'rsimon polimerning oddiy zvenosini quyidagicha tasavvur qilish mumkin.

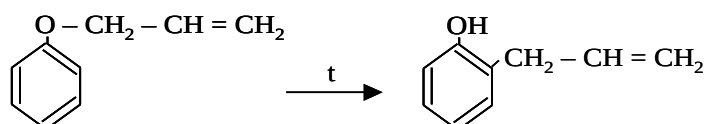


Fenollar aromatik aldegidlar bilan trifenilmetan hosilalarni hosil qiladilar. Bu guruh birikmalaridan asosida muhim bo'yoqlar olinadi:



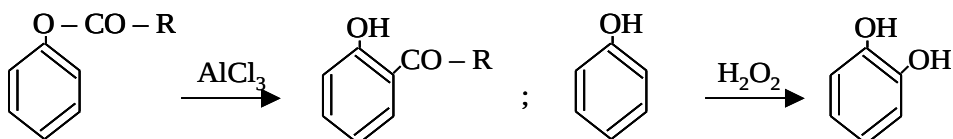
p,p'- dioksitrifenilmetan

11. Fenolning allil efirlari qizdirilganda guruhlanish sodir bo'lati (Klyayzen reaksiyasi).

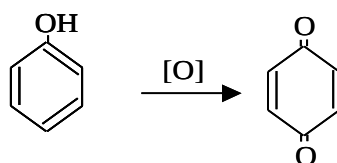


Fenolning murakkab efirlari AlCl_3 ishtirokida aromatik oksiketonlarga qayta guruhlanadilar. Harorat oshirilishi o-oksiketonni hosil bo'lishini ortiradi (Friz reaksiyasi).

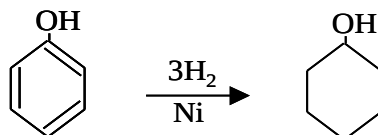
12. Fenol oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib turli birikmalarni hosil qilishi mumkin. Fenolni vodorod peroksid bilan oksidlanganda oz miqdorda ikki atomli fenol – pirokatexin hosil bo'ladi:



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°C qaynaydigan, 43°C suyuqlanadigan kristall modda. Suvda 15°C da 8% eriydi. Suv bilan 15°C suyuqlanadigan gidrat hosil qiladi.

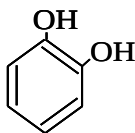
Texnikada fenol toshko'mir qatronidan hamda izopropil benzoldan olinadi.

Fenol – fenol-formaldegid smolalar olishda, tabobatda dori-darmonlar ishlab chiqarishda, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Fenolning oddiy efirlari dezinfeksiyalovchi moddalar olishda qo'llaniladi.

21-mavzu. Ikki va ko'p atomli fenollar

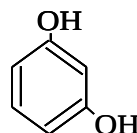
Ikki atomli fenollar.

Izomeriyasi va nomlanishi. Ikki atomli fenollar uchta izomer ko'rinishda mavjud bo'ladilar:



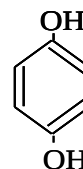
pirokotexin

1,2-benzendiol



rezorsin

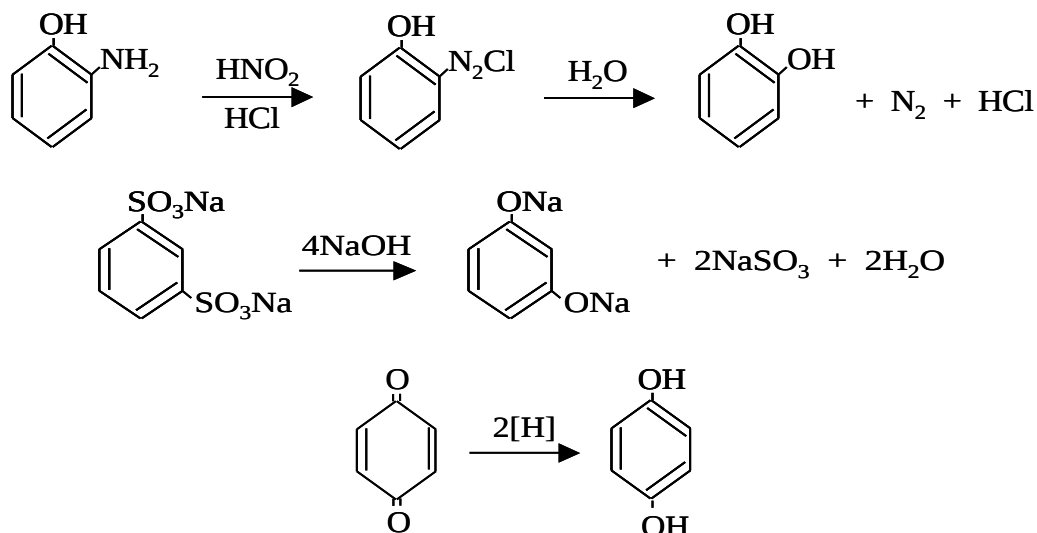
1,3-benzendiol



gidroxinon

1,4-benzendiol

Olinish usullari. Ikki atomli fenollarni bir atomli fenollarni olish usularidan foydalanib hosil qilish mumkin. Ularni benzoldisulfokislotalarni ishqorlar bilan qo'shib suyultirib, benzoxinonlarni qaytarib, aminofenollardan foydalanib olish mumkin:

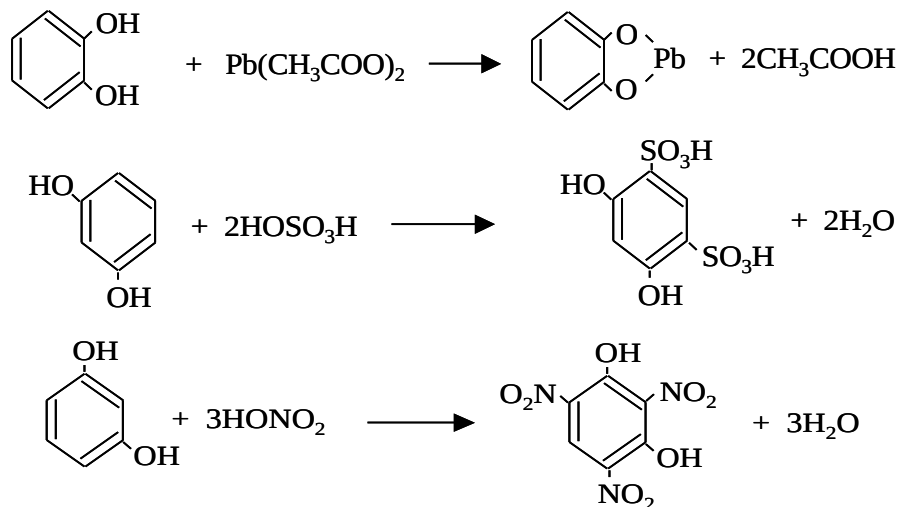


Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki atomli fenollar kristall moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydilar.

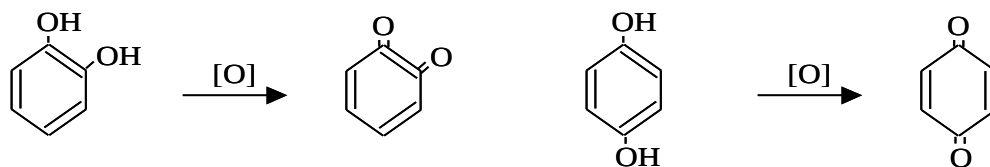
Kimyoviy jihatdan ular bir atomli spirtlarning xossalarini takrorlaydilar.

1. Ikki atomli spirtlarning kislotali hususiyati bir atomli spirtlarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Shuning uchun ular faqat ishqorlar bilangina reaksiyaga kirishmay, balki tuzlar bilan ham reaksiyaga kirisha oladilar:

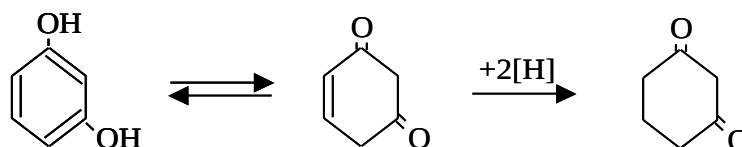
2. Ikki atomli fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga bir atomli fenollarga nisbatan oson kirishadilar.



3. Pirokatexin va rezotsin oson oksidlanib 1,2- va 1,4-benzoxinonni hosil qiladilar:



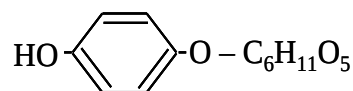
4. Ikki atomli fenollarda aromatik hususiyat kam namoyon bo'ladi, shuning uchun ular tautomeriyaga oson uchraydilar. Masalan, rezotsin qaytarilganda degidrezotsinni hosil qiladi:



Alohida vakillari. Pirokatexin 104°C da suyuqlanadigan, 245°C da qaynaydigan kristall modda. FeCl_3 bilan ko'k rang hosil qiladi. Ko'p o'simliklar, shuningdek otning peshobida uchraydi. Pirokatexin 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. FeCl_3 bilan siyoh rang hosil qiladi. Rezortsin juda oson alkillanadi, atsillanadi, nitrolanadi. Ushbu mahsulotlar bo'yoqlar, antiseptik moddalar, antioksidantlar, portlovchi moddalar olishda, shuningdek tabobatda dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Gidroxinon 170°C da suyuqlanadi. O'simliklar tarkibida arbutin glukozidi ko'rinishida uchraydi:



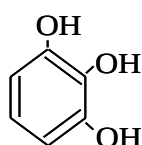
Birinchi bor gidroxinonni 1844 yilda F. Veler p-xinonni qaytarib oldi. p-Xinon turli organik moddalarni oksidlab olinadi.

Sanoatda gidroxinon n-diazopropilbenzolni oksidlab yoki qaytarib hosil qilinadi.

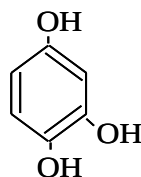
Gidroxinon xinonni hosil qiladi. Gidroxinon fotografiyada hamda monomerlarni polimerlanishidan saqlashda ingibitor, bo'yoqlar sintezida esa xom ashyo sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari yuqori haroratga chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

Uch atomli fenollar.

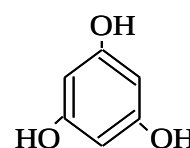
Izomeriyasi va nomlanishi. Uch atomli fenollar ham uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladilar:



piragallol
1,2,3-benzentriol

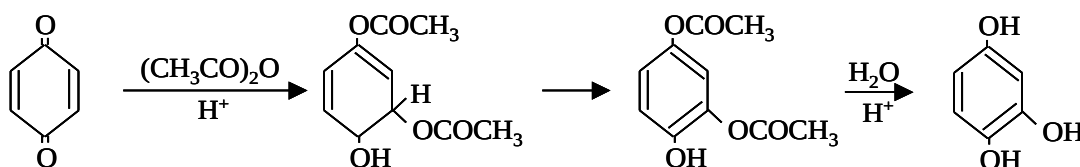


oksigidroxinon
1,2,4-benzentriol

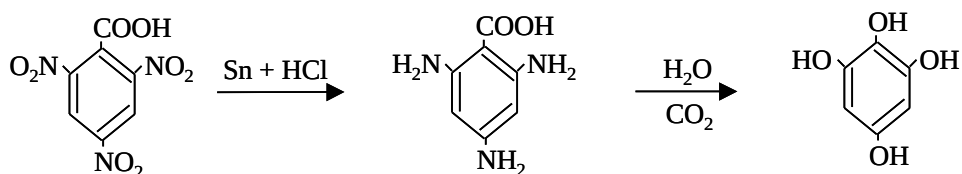


floroglyutsin
1,3,5-

Olinish usullari. Uch atomli fenollarni ham bir va ikki atomli fenollarni olinish usullaridan foydalanib olish mukmin. Masalan: oksigidroxinon n-xinondan quyidagicha olinadi:



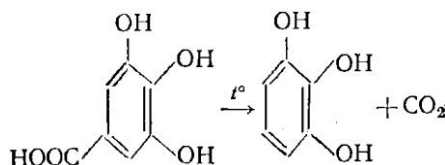
Floroglyutsin triaminobenzol kislotadan quyidagicha olinadi:



Uch atomli fenollar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Ular tabiatda keng tarqalgan, tabobatda, bo'yoqlar tayyorlashda keng qo'llaniladilar.

Alohida vakillari. Pirogallol suyuqlanish harorati $133 - 134^\circ\text{C}$ bo'lgan rangsiz kristall modda; sublimatlanadi, suvda yaxshi eriydi.

Pirogallol o'simlik mahsulotlari (taninlar) dan olingan gallol kislotani qizdirib olinadi:



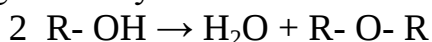
Bu usul bilan birinchi bor pirogallolni 1786 yilda K. Sheele olgan.

Pirogallol ishqoriy muhitda oson oksidlanadi, uning eritmalari 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'rni almashilishidan 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 radikallarning tuzilishiga qarab bir xil va har xil bo'lishi mumkin. Masalan: bir xil oddiy efirlarga R-O-R , ya'ni $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ misol bo'ladi. Har xil oddiy efirlar aralash oddiy efirlar deb ham yuritiladi. Masalan: R-O-R' , ya'ni $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_3\text{H}_7$. Oddiy efirlar faqat bir atomli spirtlardan emas, ko'p atomli spirtlardan ham hosil bo'lishi mumkin.

Nomenklatura va izomeriyasi.

Oddiy efirlar odatda, ratsional nomenklaturaga muvofik, ya'ni radikallar nomiga efir so'zi qo'shib aytiladi, masalan:

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ - dimetil efir, metil efir

$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ - dietil efir, etil efir

$\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$ - metil etil efir

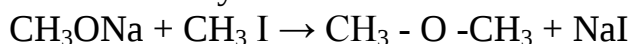
$\text{CH}_3\text{-O-CH(CH}_3)_2$ -metilizopropil efir

Oddiy efirlarni Jeneva nomenklaturasiga muvofik ham atash mumkin. Buning uchun oddiy efirlar uglevodorodlarning ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-OH}$) vodorod atomi alkoksi (R-O-) grupp bilan o'rin almashgan hosilasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-O-R}$ - deb qaraladi. Shuning uchun ham oddiy efirlarni Jeneva nomenklaturasiga ko'ra atashda alkoksi grupp nomiga

uglevodorod nomi qo'shib aytiladi. Oddiy efirlarning, masalan, dimetil efirning $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ radikalidagi vodorod atomi metil radikali bilan birin-ketin almashtirilganda gomologik qator hosil bo'ladi. Oddiy efirlar izomeriyasi radikallar izomeriyasiga bog'liq bo'ladi. Oddiy efir izomerlarining har biri gomologik qator hosil qilish mumkin. Shuning uchun ham oddiy efirlarda radikallar izomeriyasidan tashqari metameriya deb ataluvchi izomeriya turi ham uchraydi. Har xil radikallardan tashkil topgan, ammo molekulyar formulasi bir xil bo'lgan birikmalar metamer birikmalar deyiladi. Masalan, dietilefir $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ va metilpropilefir $\text{CH}_3\text{-O-C}_3\text{H}_7$ o'zaro metamerdir, chunki ulardan ikkalasining ham empirik formulasi bir xil $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, ammo ulardagi radikallar birbiridan farq qiladi. Oddiy efirlarni spirtlarning izomerlari desa ham bo'ladi. Masalan: butil spirtning empirik $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ yoki $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

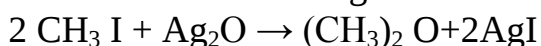
Olinish usullari

1. Alkogolyatlarga galogen alkillar 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:

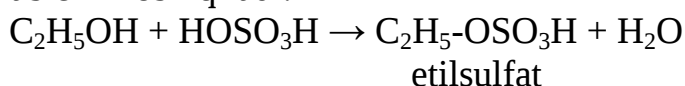


Ushbu reaksiya yordamida bir xil va har xil radikalli oddiy efirlar olish mumkin.

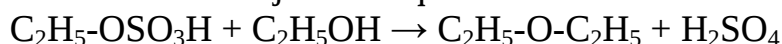
2. Galogen alkillarga kumush oksid ta'sir ettirilganda ham oddiy efirlar hosil bo'ladi.



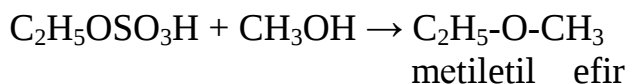
3. Ikki molekula spirtidagi bir molekula suv tortib olinganda oddiy efirlar hosil bo'ladi. Bu usul laboratoriya va texnikada foydalaniladigan usul bo'lib, suv tortib oluvchi modda sifatida konsentrlangan sulfat (H_2SO_4), fosfat (H_3PO_4), oksalat (HOOC-COOH) va boshqa kislotalar ishlatiladi. Bu usul bilan oddiy quyi molekulyar efirlar olishadi. Oddiy efirlar, masalan konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida dietil efir sintez qilishda ham hosil bo'ladi. Bunda etil spirt avvalo sulfat kislota bilan murakkab efir hosil qiladi.



Bu murakkab efir ortiqcha olingan etil spirt bilan reaksiyaga kirishadi, natijada oddiy efir hosil bo'ladi va sulfat kislota ajralib chiqadi:

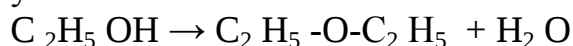


Oddiy efir olishda biror spirt sulfat kislota bilan isitilgandan so'ng boshqa spirt qo'shilsa, u holda aralash efir hosil bo'ladi. Bu esa reaksiya ikki bosqichda borishini tasdiqlaydi. Oddiy efir olishda biror spirt sulfat kislota bilan isitilgandan so'ng boshqa spirt qo'shilsa, u holda aralash efir hosil bo'ladi. Bu esa reaksiya ikki bosqich Masalan:



Reaksiya natijasida suv ajralib chikishi sababli sulfat kislota konsentratsiyasi kamaldi, o'ngdan chapga siljiy boshlaydi, natijada muvozanat qaror topadi, ya'ni reaksiya tuxtaydi.

4. Oddiy efirlar sanoatda spirt buglarini katalizator ustidan yuqori temperaturada o'tkazib olinadi. Masalan: etil efir olish uchun etil spirt bugi 250°C temperaturada alyuminiy oksid ustidan o'tkaziladi



Hozirgi vaqtda sanoatda etil efir shu usulda olinmoqda. Bu usulda faqat ko'pchilik birlamchi spirtlarga degidratlanib oddiy efirlar hosil qiladi, ammo ikkilamchi, uchlamchi spirtlar 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 efir - 23, 6°Cda, metil spirt esa +65° C da qaynaydi. Oddiy efirlarning qaynash temperaturasi faqat ularni hosil qilgan spirtlarnikidangina 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

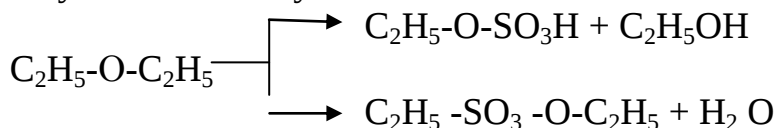
Butil spirt C_4H_9OH +117° C

Dietil efir $(C_2H_5)_2O$ +34, 6° C

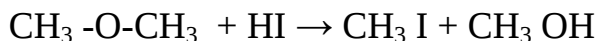
Efirlarning past temperaturada qaynashiga sabab oddiy efirlarning molekulari o'zaro assotsilanmagani, ya'ni vodorod bog'lar bilan bog'lanmaganligidir.

Kimyoviy xossalari

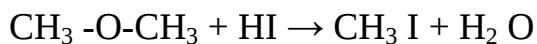
Oddiy efirlar kimyoviy jihatdan barqaror moddalar bo'lib, juda qiyin gidrolizlanadi. Shuning uchun ular turli xil kimyoviy reaksiyalarda erituvchi sifatida ishlatiladi. Oddiy efirlarga o'yuvchi ishqorlar, natriy metalli, fosfor xloridlari oddiy sharoitda ta'sir qila olmaydi. Ularni ko'pgina anorgani 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 kislota oddiy efirlarni parchalab galogen alkil va spirt hosil qiladi. Masalan:

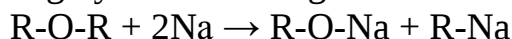


Bu reaksiya qizdirish bilan olib borilsa, bunda spirt o'rniga galogen alkil hosil bo'adi.

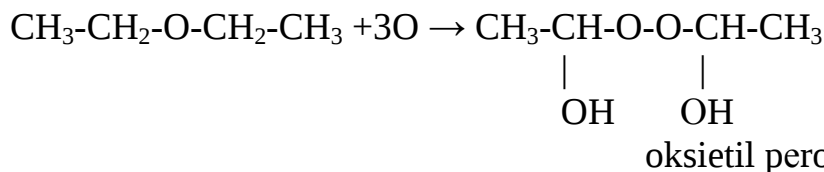


Analitik ximiyada I reaksiyadan foydalanib metoksil $-OCH_3$, etoksil C_2H_5 gruppalarining miqdori aniqlanadi.

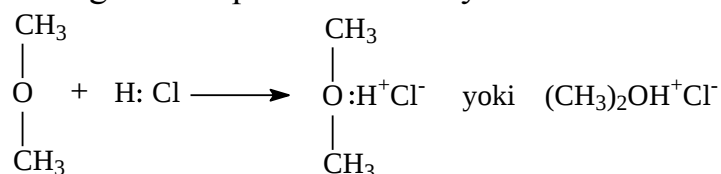
2. Na metalining ta'siri. Natriy oddiy sharoitda efirlarga ta'sir qilmaydi. Oddiy efirlarni suvdan tozalashda natriydan foydalaniladi. U yuqori temperaturada oddiy efirlarni parchalaydi va alkogolyat va metalorganik birikmalar hosil qiladi.



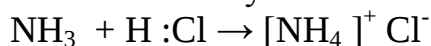
Oddiy efirlarni metallar bilan qizdirishda natriyga nisbatan K va Li yaxshiroq ta'sir ko'rsatadi. Oddiy efirlarda oksidlanish xususiyati bor. Efirlar yorug'lik ta'sirida uzoq muddat turib qolganda havo kislorodi bilan oksidlanadi va peroksidlar hosil qiladi. Dietilefir oksidlanganida oksietil peroksid hosil bo'ladi.



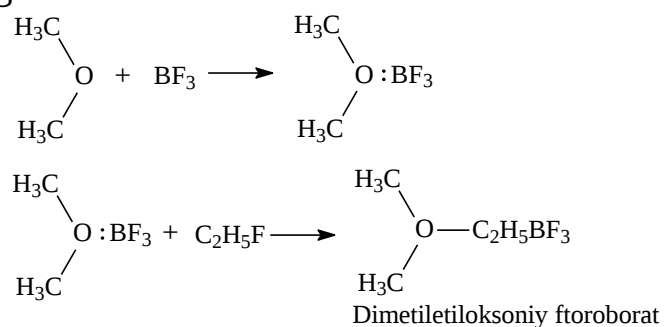
Oksietil peroksid zaharli, portlovchan modda. U ozroq nam ta'sirida parchalanadi va gidroperoksid hamda sirka aldegrid hosil qiladi. Oddiy efirlar galogenid kislotalarni biriktirib, oksoniy birikmalarga aylanadi. Oddiy efirlardagi kislorod atomida ikkita umumlashmagan elektron jufti bo'ladi. Vodorod galogenidning musbat zaryadlangan vodorodi efir kislorodidagi bitta elektron jufti bilan donor-aktseptor bog'i hosil qiladi va oksoniy ionini beradi:



Oksoniy birikmalariga suv ta'sir ettirilganda ular parchalanadi. Oksoniy birikmalari tuzlarga o'xshash bo'lib ammoniy tuzlarini eslatadi:



Ilgari efirlarga kislotalarni biriktirib, ikkilamchi oksoniy tuzlar hosil qilinardi. Keyinchalik Meyerveyn uchlamchi oksoniy birikmalarining ham hosil bo'lishini aniqladi. Bunday oksoniy birikmalarida efir kislorodiga uchta alkil gruppasi birikkan bo'ladi. Ular quydagicha olinadi.



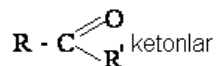
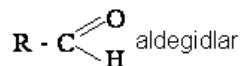
Oddiy efirlardan eng ko'p ishlatiladigan dietilefir bo'lib, xalq xo'jaligida uning ahamiyati katta. Dietil efir XVI asr o'rtalarida etil spirtga sulfat kislota ta'sir ettirib olinganligi sababli tarkibida oltingugurt bo'ladi deb taxmin qilingan va oltingugurt efiri" deb noto'g'ri nom berilgan. Efirning tarkibida oltingugurt 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. Efirda 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.



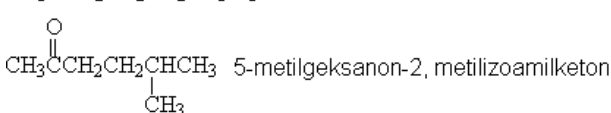
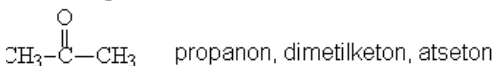
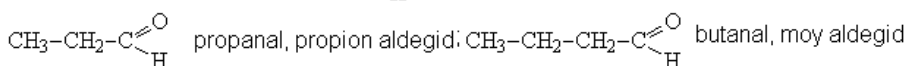
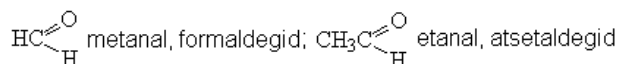
Aldegid va ketonlar to'yingan, to'yinmagan va aromatik bo'lishlari mumkin.

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 aldegidi bilan boshlanadi. Emperik 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 radikallarining nomi va holati raqamlar bilan ko'rastiladi.

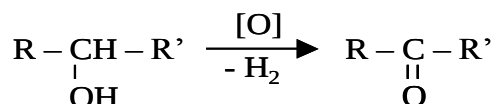
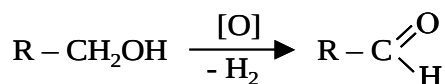
Ketonlarni emperik nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning nomi karbonil guruhi bilan bog'langan radikallar nomiga keton so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha esa tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiriga – on qo'shimchasi qo'shiladi.



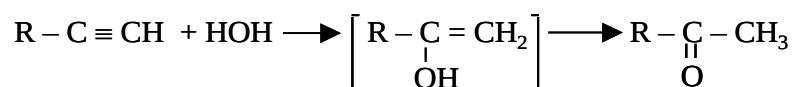
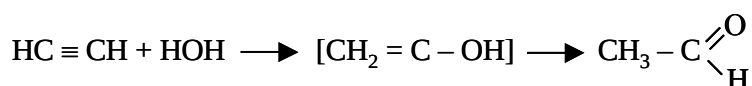
Olinish usullari.

Aldegid va ketonlarni olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan. Shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

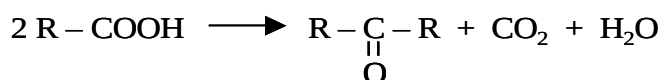
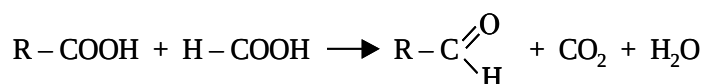
1. Birlamchi spirtlarni oksidlash yoki ulardan vodorodni tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi.



2. Atsetilenga suv birikishi natijasida aldegid, uning gomologlaridan esa ketonlar hosil bo'ladi. Jarayon kadmiy, kalsiy, fosfat katalizatori ishtirokida, 360-420⁰C haroratda olib boriladi.



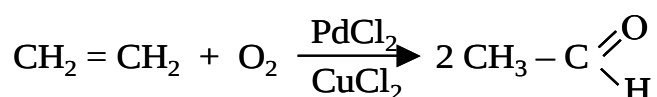
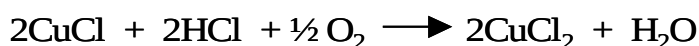
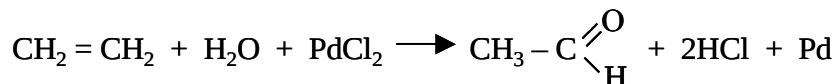
3. Aldegid va ketonlar kislotalar va ularning aralashmasini 400-450⁰C va ThO₂, MnO₂, CuO, ZnO ishtirokida pirolizga uchratib olinishi mumkin.



4. Texnikada aldegidlar etilen uglevodorodlariga CO₂ va H₂ biriktirib (oksosintez) olinadi.

Bu jarayon 100-200⁰C va 100-200 atm. bosimida Ca₃(CO)₈, Ni₃(CO)₈ katalizatorlari ishtirokida olib boriladi.

Hozirgi vaqtda sirka aldegid etilenni katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Katalizator sifatida PdCl₂ ishlatiladi.



Bundan tashqari, aldegid va ketonlarni yana uglevodorodlarning geminal digalogenli birikmalaridan, metallorganik birikmalar va boshqalardan olish mumkin.

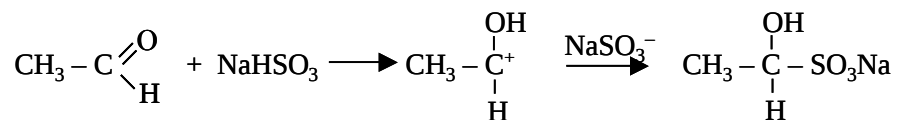
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.

Fizik xossalari. Chumoli aldegidi o'tkir hidli gaz, -21⁰C da qaynaydi. Boshqa aldegidlar suyuq, suvda yaxshi eriydi. 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 elektorn bulutining zichligi ugleroddan kislorod tomon kuchli siljigan bo'ladi. Shuning uchun ular nukleofil birikish jarayonlariga juda oson kirisha oladilar.

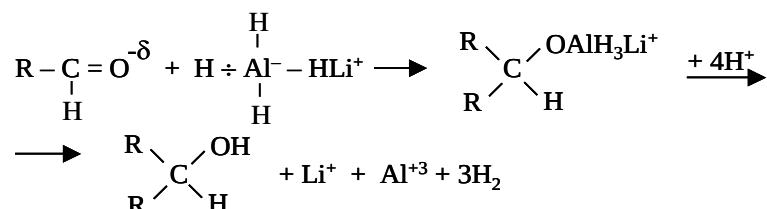
Karbonil guruhiga nukleofil agentlarning birikishi bosqichli boradi. Masalan, sirka aldegidiga natriygidrosulfidning birikish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin.



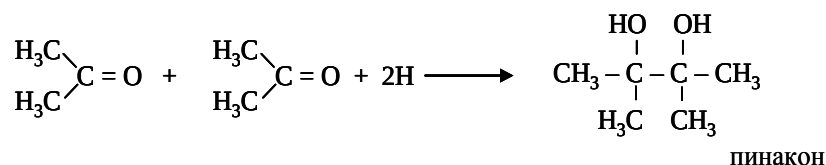
Aldegid va ketonlar biriktirib olish, karbonil guruhi kislorodining almashinishi, oksidlanishi, kondensatlanish kabi jarayonlarga kirisha oladilar. SHu jarayonlarga misollar keltiramiz.

I. 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.

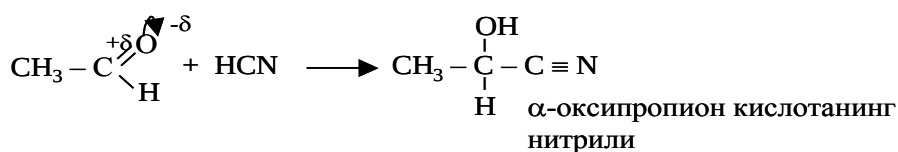
Keyingi vaqtda qaytaruvchi vosita sifatida litiy-alyuminiy gidrididan foydalanilmoqda. Jarayon quyidagi mexanizm orqali boradi.



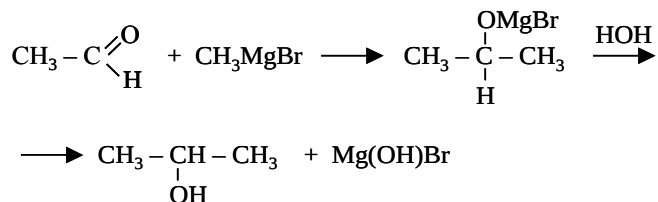
Aldegid va ketonlarni aktiv vodorod bilan qaytarish vaqtida glikollar ham hosil bo'ladi:

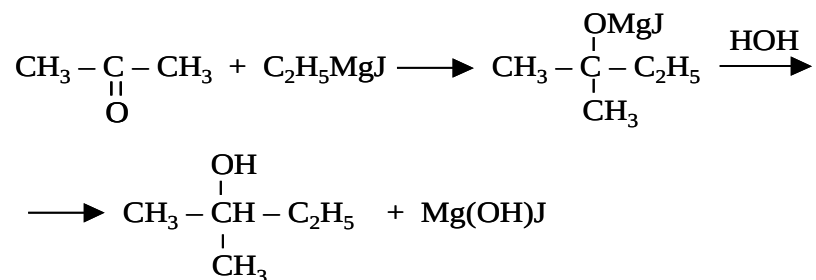


2. Nukleofil birikish jarayonlari. 1. sianid kislotaning birikishi natijasida α-oksinitrillar hosil bo'ladi. Bularni gidrolizlab esa α-oksikislotalarni olish mumkin.

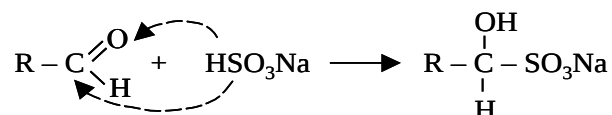


2. Aldegid va ketonlarga maginy organik birikmalarning birikish jarayonidan foydalanib birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin:

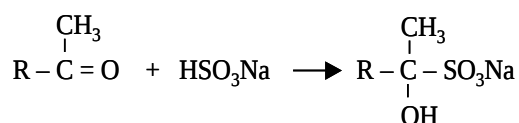




3. Aldegid va ketonlar natriygidrosulfit bilan birikib kristall birikmalarni hosil qiladilar:

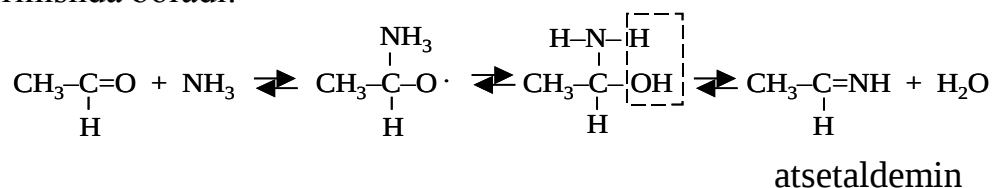


yoki

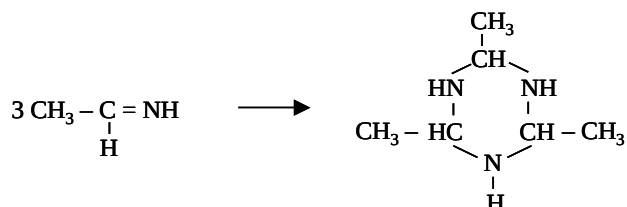


Bu jarayondan aldegid va ketonlarni sifat jihatidan aniqlashda foydalaniladi.

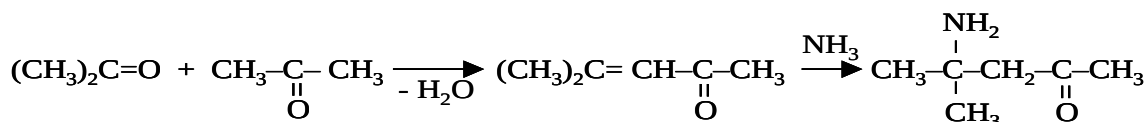
4. Aldegidlar ammiak bilan oson birikib aldeminlarni hosil qiladilar. Jarayon quyidagi ko'rinishda boradi:



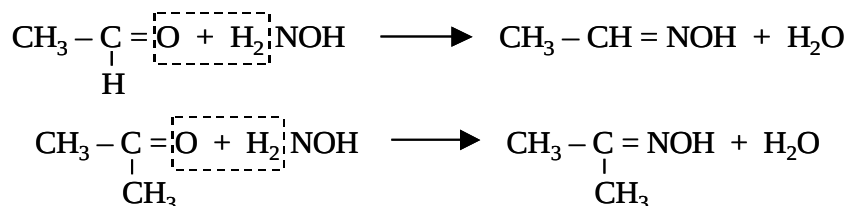
Atsetaldemin oson polimerlanib aldegid-ammiakni hosil qiladi.



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:

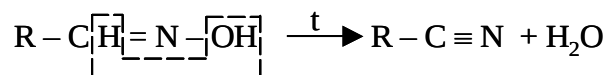


5. Aldegid va ketonlar gidroksiamin bilan reaksiyaga kirishib oksimlarni hosil qiladilar. Aldegidlardan hosil bo'lgan oksimni aldoksim, ketonlardan hosil bo'lgan oksimni esa ketoksim deb ataladi:

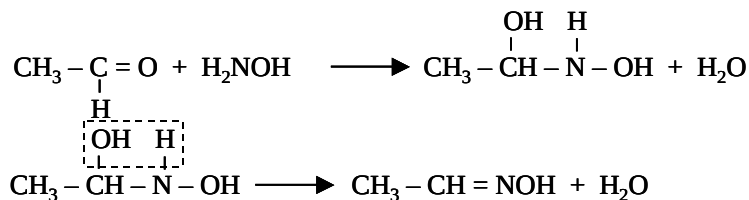


Bu reaksiya aldegid va ketonlarni sifat va miqdor jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

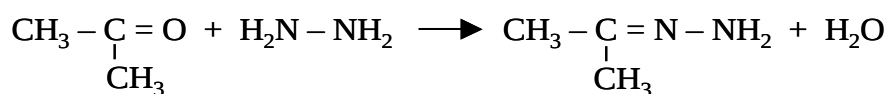
Aldoksimlar beqaror birikmalar bo'lib, sal qizdirish natijasida tegishli nitrillarga aylanib ketadilar.



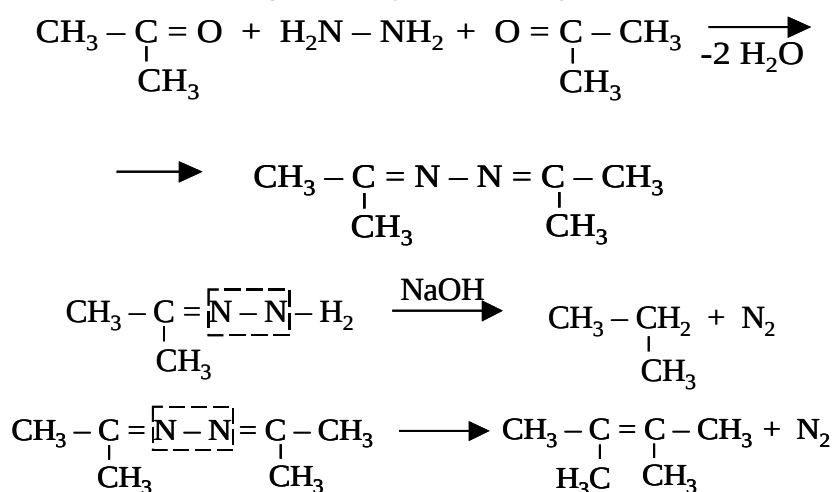
Aldegidlarni oksim hosil qilish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



6. Aldegid va ketonlar gidrazin va uning hosildalari bilan reaksiyaga kirishib gidrazonlarni hosil qiladilar:

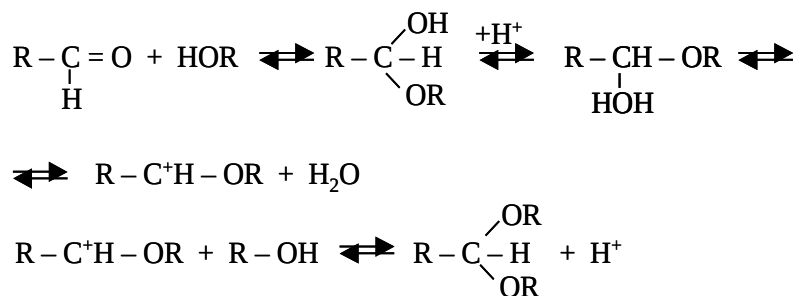


Agar aldegid yoki keton hosil bo'lgan gidrozon bilan yana reaksiyaga kirishadigan bo'lsa, azinlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan gidrazon va azinlar qattiq ishqor bilan qo'shib qizdirilsa, erkin azot ajralib chiqib to'yingan yoki etilen qator uglevodorodlari hosil bo'ladi. Oxirigi reaksiya N.M. Kijner nomi bilan ataladi.

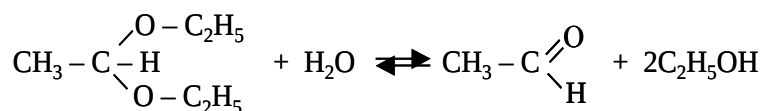


Aldegid va ketonlar fenilgidrazin, semikarbazol bilan reaksiyaga kirishib fenilgidrazon va semikarbazonni hosil qiladilar. Bu jarayonlar kislota katalizatorligida boradi.

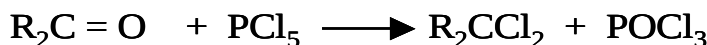
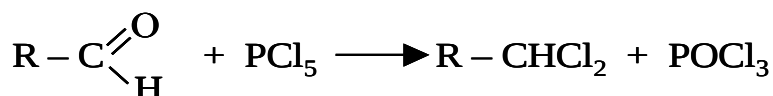
7. Aldegidlar spirtlar bilan yarim atsetal va atsetallarni hosil qiladilar. Atsetal hosil bo'lish jarayoni meneral kislotalar ishtirokida boradi:



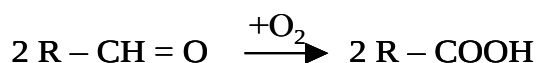
Atsetallar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, spirtlar va aldegidlarni hosil qiladilar.



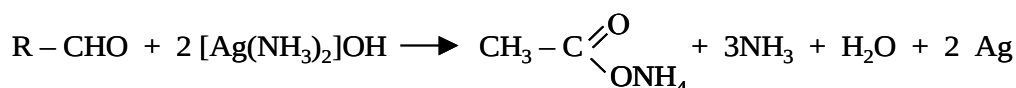
8. Aldegid va ketonlar PCl_5 ta'sirida kislorod atomini ikkita xlor atomiga almashtiradilar:



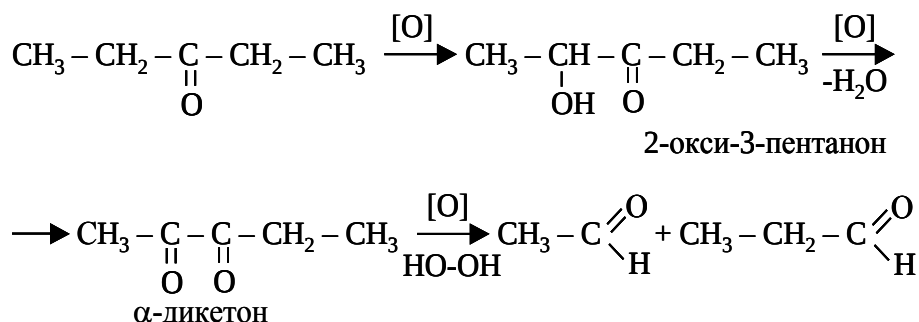
II. Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar oson oksidlanib tegishli karbon kislotalarni hosil qiladilar:



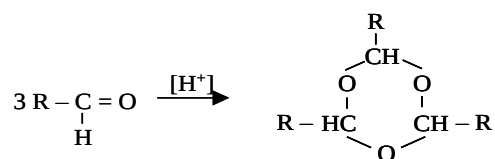
Aldegidlar kumush oksidini ammiakdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilsa, kumush idish devorida «ko'zgu» hosil qiladi. Bu reaksiya «kumush ko'zgu» reaksiyasi nomi bilan mashxur va aldegidlarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.



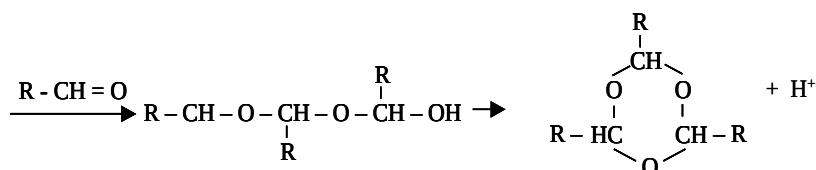
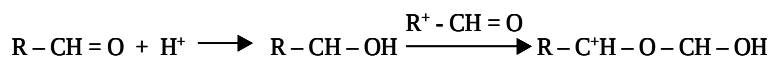
Ketonlar qiyin oksidlanadi. Ketonlarning oksidlanishi natijasida ikkita har xil kislota yoki kislota bilan keton aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan:



III. Polimerlanish reaksiyasi. Polimerlanish reaksiyalari aldegidlar uchun xos bo'lib, kislotalar ishtirokida sodir bo'ladi:



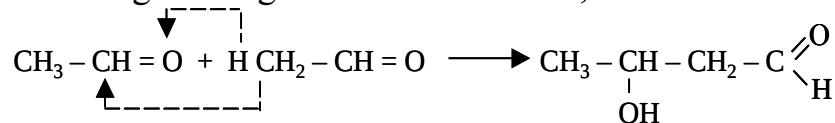
Polimerlanish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



IV. Galogenlash. Aldegid va ketonlar brom va yod bilan galogenlash reaksiyasiga kirisha oladilar. Galogenlash kislota yoki ishqorlar katalizatorligida boradi. Bunda karbonil birikma dastlab yenol shaklga o'tadi va so'ngra galognlanadi.

V. Kondensatlanish reaksiyalari. Aldegidlar kuchsiz asosli muhitda o'zaro birikib, aldegid spirtlar – aldollarni hosil qiladilar.

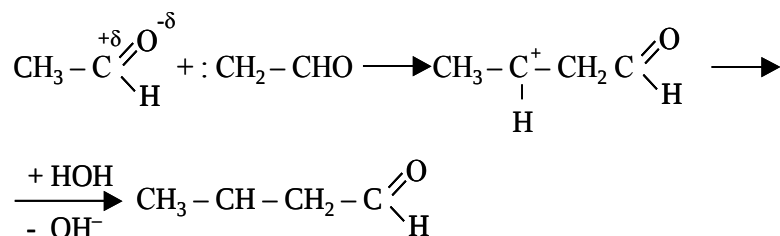
Bu reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo'lgan aldegidlar kirisha oladilar, masalan:



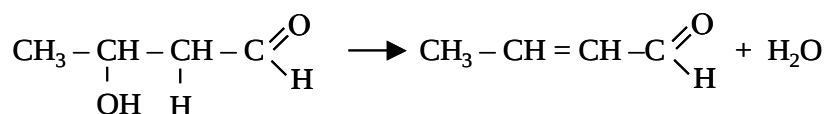
Bu jarayon aldol kondensatlanish reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Gidroksil ioni (katalizator) α -uglerod atomidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar reaksiyadir:



Hosil bo'lgan fenolyat – anion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun ikkinchi molekulaga aldegiddagi elektrofil uglerod atomiga xujum qiladi:



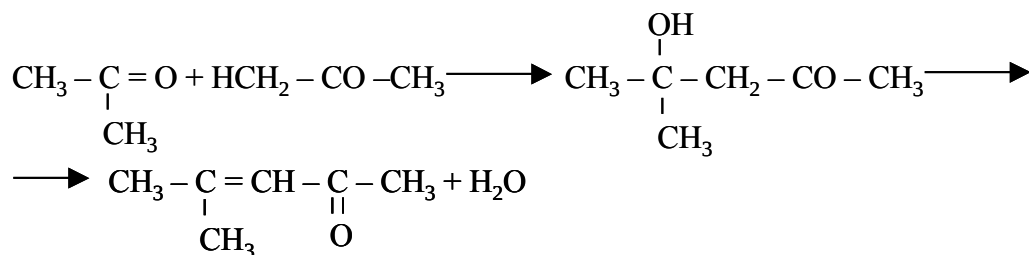
Aldol kuchsiz qizdirilganda bir molekulaga suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – kroton aldegidini hosil qiladi. Bu reaksiyani kroton kondensatlanish deb ataladi:



Agar karbonil guruhiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomida vodorodlar bo'lmasa, bunday aldegidlar ishqorlar ishtirokida Kanitssaro reaksiyasiga kirishadilar:



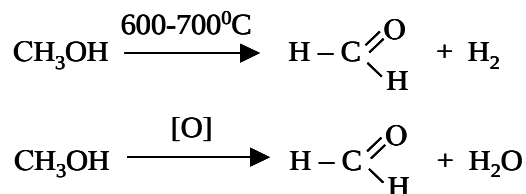
Ketonlar aldol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadilar va β -keton spirtlarni hosil qiladilar. Hosil bo'lgan β -ketospirtlar o'zlaridan oson suvni yo'qotib, to'yinmagan ketonlarga aylanadilar:



Aldegidlarning murakkab efir hosil qilib kondensatlanishi alyuminiy alkogolyat ishtirokida sodir bo'ladi va A.E. Tishenko reaksiyasi deb ataladi.

Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Chumoli aldegid (formaldegid) –o'tkir xidli -21°C da qaynaydi. Kuchli zahar. Suvda 40% gacha eriydi. Suvdagi eritmasi formalin deb ataladi. Sanoatda metanolni chala oksidlab (degidirlab) olinadi:



Fenol – formaldegid smolalar, urotropin, karbamid – formaldegidli smolalar, portlovchi moddalar, izopren olishda ishlatiladi.

Sirka aldegid +21⁰C da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetilendan va etilendan olinadi. Sirka kislota, turli smolalar, xloral va boshqalar olishda ishlatiladi.

Atseton +56,1⁰C 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'yoqlar olishda, organik shisha va boshqalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

α, β-To'yinmagan aldegid va ketonlar. Umumiy sintez usullari

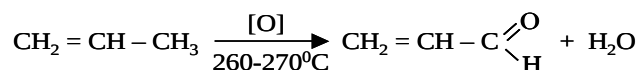
Bularning tuzilishida karbonil gurxi bilan birgalikda qo'shbog' ham bo'ladi. To'yinmagan aldegidlarning olinish usullari va xossalarini akrolein va kroton aldegid misolida ko'rib chiqamiz.

Akrolein (propenal)ni sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

1. Sirka va chumoli aldegidlaridan aldol va kroton kondensatlanish yordamida olish mumkin:

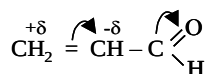


2. Propilenni kattalitik oksidlab olish mumkin:

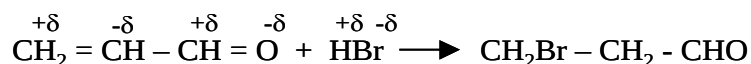


3. Glitserinni degidratlab akrolein olish mumkin. Bu reaksiyani biz uch atomli spirtlar mavzusida ko'rib chiqqan edik.

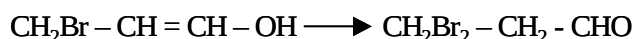
Akrolein – 52,5⁰C da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik, zaharli. Akrolein aldegidlar va etilen uglevodorodlarining xossalarini takrorlaydi. U tutash bog' hosil qilib tuzilgan, ya'ni



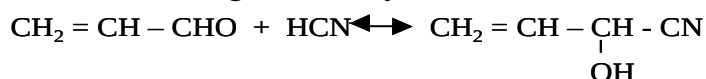
Shuning uchun birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi: Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha taschavvur etish mumkin:



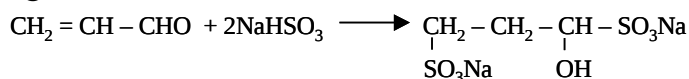
Hosil bo'lgan oraliq modda beqaror bo'lganligi sababli (Eltekov qoidasi) tezda qayta guruhlanishga uchraydi:



Akrolein sianid kislotani karbonil guruhi bo'yicha biriktirib oladi:



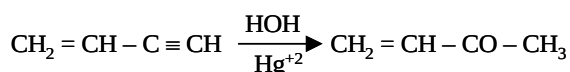
Natriy bisulfit akrolinga faqat karbonil guruhigagina birikmay, balki qo'shbog'ning hisobiga ham birikadi.



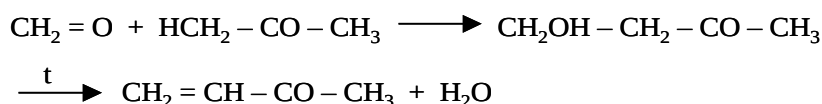
Akrolein oson polimerlanadi. U maxsus hususiyatli polimerlar, organik shisha va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Kroton aldegid $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ (2-butenal) – 105°C da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik. Sirka aldegididan olinadi. Moy aldegid, butanol, moy kislota, malein anhidridlari olishda ishlatiladi.

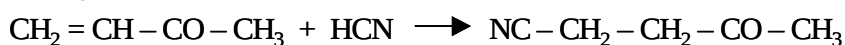
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Metilvinilketon - (2-butenon) sanoatda vinil-atsetilenga suv biriktirib olinadi:



Uni atseton va chumoli aldegididan ham olish mumkin:



Metilvinilketon 91°C da qaynaydigan suyuqlik. U akroleindan farq qilib, HCN ni qo'shbog' hisobiga biriktirib oladi:

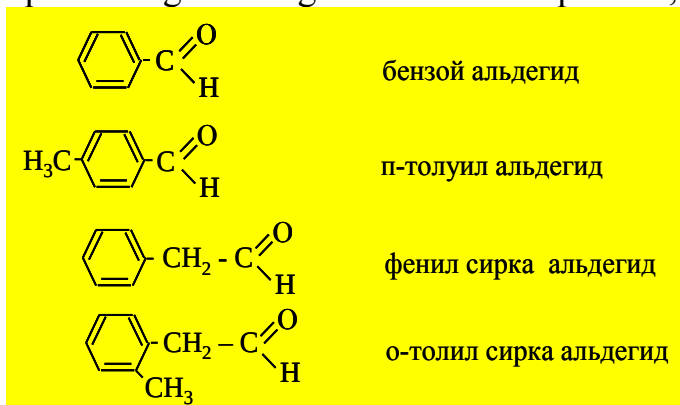


Metilvinilketon oson polimerlanadi. U plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

24-mavzu. Aromatik aldegid va ketonlar

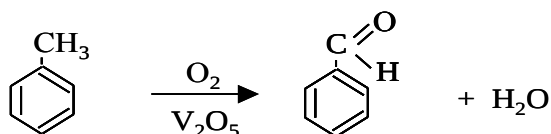
Aromatik aldegidlar

Nomlanishi. Agar, aromatik aldegidlarda karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa, bunday aldegidlarning nomi tegishli aromatik kislotalarning nomidan keltirib chiqariladi. Agar karbonil guruhi yon zanjirda bo'lsa, bunday aldegidlar yog' qator aldegidlarning hosillalari deb qaraladi, masalan:

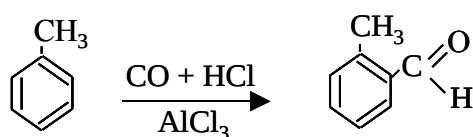


Olinish usullari. Aromatik aldegidlarni yog' qator aldegidlarini olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin. Shuning bilan bir qatorda aromatik aldegidlar olishning ayrim yog' qator aldegidlarini olishdan farq qiladigan usullari ham mavjud. Shular bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

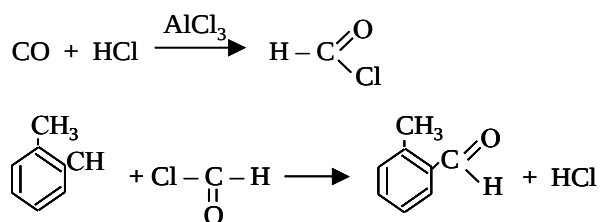
1. Uglevodorodlarning oksidlanishi. Benzolning gomologlari, masalan, toluol havo kislorodi bilan katalizatorlar ishtirokida oksidlanganda benzaldegidni hosil qiladi:



2. Aromatik halqaga aldegid guruhini kiritish. Aromatik uglevodorodlarga uglerod-(II)-oksid bilan vodorod xlorid aralashmasi katalizator ishtirokida ta'sir etilganda aromatik aldegidlar hosil bo'ladi:

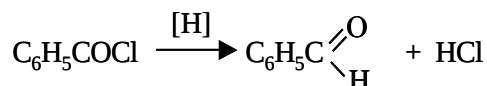


Bu reaksiyada oraliq mahsulot sifatida formil xlorid hosil bo'ladi:



Benzol bu jarayonga qiyin kirishadi. Uning gomologlari esa oson kirishadilar va 50-60 % li unum bilan aromatik aldegidlarni hosil qiladilar.

3. Aromatik kislotalarning galoid angidridlarini palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida qaytarilganda ham aromatik aldegidlar hosil bo'ladilar:



Bulardan tashqari, aromatik aldegidlarni yon zanjirida ikkita galogen atomi saqlagan aromatik uglevodorodlarning geminal galogenli hosilalaridan, aromatik spirtlardan, aromatik va chumoli kislotalarning aralash kalsiyli tuzidan va boshqalardan olish mumkin.

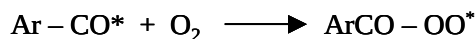
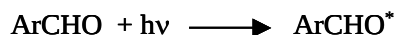
Fizikaviy xossalari. Aromatik aldegidlarning aksariyati achchiq danak xidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuqliklardir.

Kimyoviy xossalari. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlari uchun xos bo'lgan jarayonlarning ko'pchiligiga kirisha oladilar. Ular kumush oksidi, vodorod, gidrazin, gidroksilamin, natriy bisulfit, sianid kislota va boshqalar bilan yog' qator aldegidlari kabi reaksiyalarga kirisha oladilar. Shuning bilan birga, ular uchun yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xususiyatlar ham mavjuddir. Quyida biz aromatik aldegidlarni yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xossalari ustida to'xtalib o'tamiz.

1. Oksidlanishi. Aromatik aldegidlar saqlanganda havo kislorodi bilan juda oson oksidlanib tegishli kislotalarni hosil qiladilar. Oksidlanish katalizatorlar

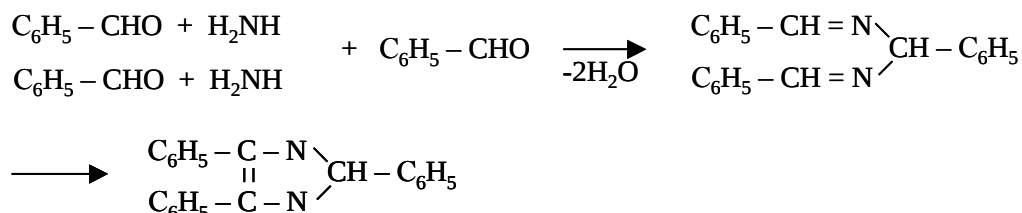
ishtirokida tezlashadi. Jarayon radikal zanjirli mexanizm orqali sodir bo'lib, oraliq modda sifatida gidroperoksidlar hosil bo'ladi.

Oraliq modda sifatida hosil bo'ladigan gidroperoksidlarni oson aniqlash mumkin. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



Oksidlanish juda oz miqdordagi ingibitorlar ta'sirida to'xtaydi. Benzaldegidga 0,001% gidroksinon qo'shilsa u oksidlanmaydi. Bu reaksiyani radikal zanjirli mexanizm bilan borishini isbotlaydi.

2. Ammiakning birikishi. Yog' qator aldegidlaridan faqli ammiak bilan 3:2 nisbatda birikadi. Benzoy aldegid ammiak bilan gidrobenzamid hosil qiladi. Gidrobenzamid qizdirilganda amaringa aylanadi:



3. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlariga qaraganda qiyin polimerlanadilar.

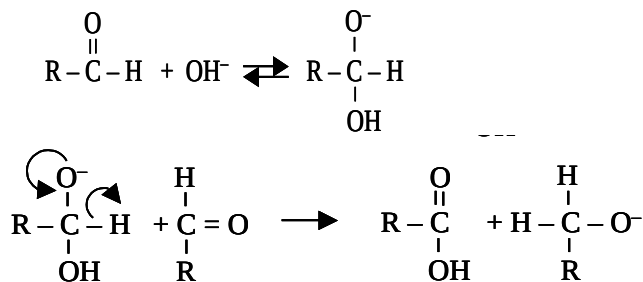
4. Aromatik aldegidlar o'yuvchi kaliyning spirtidagi yoki suvdagi eritmasi ishtirokida aromatik spirt va aromatik kislotaning tuzini hosil qiladilar (Kanitssaro reaksiyasi):

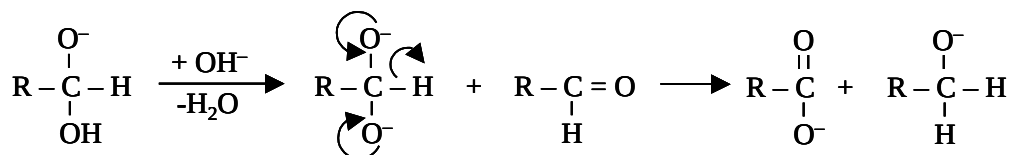


Ko'pchilik yog' qator aldegidlari bu sharoitda polimerlanib ketadilar. Agar, karbonil guruhiga nisbatan α -holatda vodorod bo'lmasa, bu reaksiya juda oson boradi.

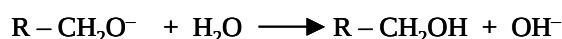
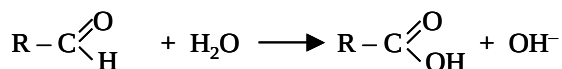


Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Suvli muhitda aldegidga gidroksil ioni ta'sir etadi va hosil bo'lgan anion gidrid ionini ikkinchi aldegid molekulasiga uzatadi:



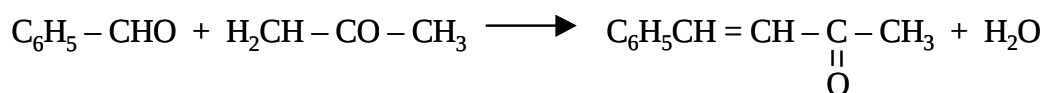
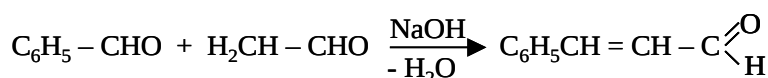


Hosil bo'lgan kislota va spirt anionlari suv bilan ta'sirlanib, kislota va spirtni hosil qiladilar.

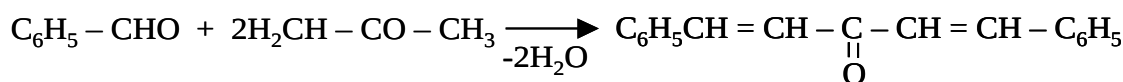


5. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegid va ketonlar, kislota anhidridlari bilan oson reaksiyaga kirisha oladilar.

Benzol aldegidiga sirka aldegidi bilan ta'sir ettirilganda dolchin aldegidi atseton bilan ta'sir etilganda benzol atseton va dibenzolatseton hosil bo'ladi. Bu reaksiya Klayzen reaksiyasi deyiladi:

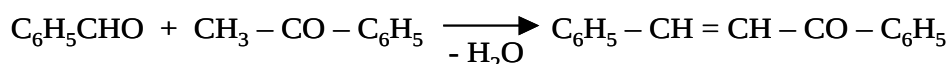


benzalatseton

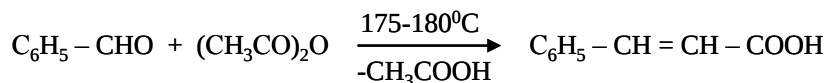


dibenzalatseton

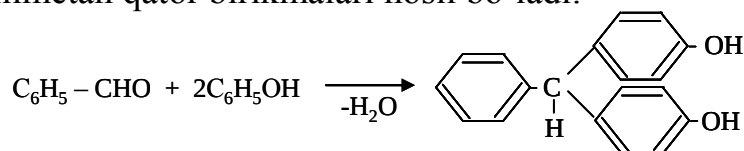
Xuddi shuningdek, ular alkil aromatik ketonlar, murakkab efirlar bilan birikish reaksiyalariga kirisha oladilar:



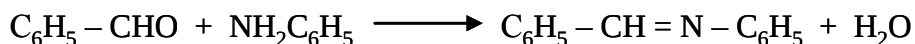
Aromatik aldegidlar kislota anhidridlari bilan reaksiyaga kirishib yon zanjirida to'yinmagan kislota qoldig'i tutgan aromatik kislotalarni hosil qiladilar (Perkin reaksiyasi):



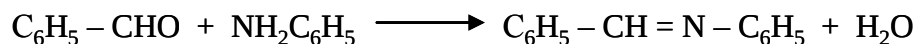
6. Aromatik aldegidlar tuzilshida qo'zg'aluvchan vodorod atomlari bo'lgan molekular bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladilar. Masalan, ularga fenollar bilan ta'sir etilganda trifenilmetan qator birikmalari hosil bo'ladi:



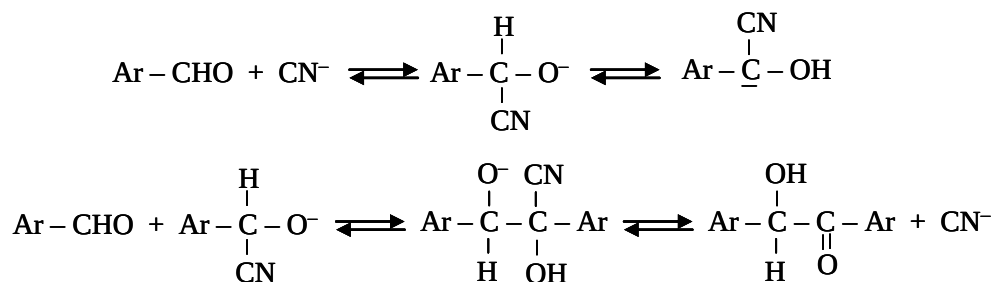
7. Aromatik aldegidlar birlamchi aromatik aminlar bilan azometinlar (Shiff asoslari) ni hosil qiladilar:



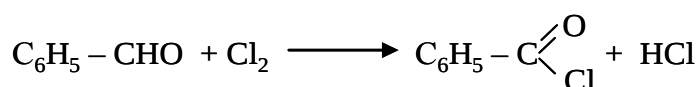
8. Aromatik aldegidlar benzoin kondensatlanishiga kirisha oladilar. Bu jarayonni rus olimi N.N. Zinin kashf etgan bo'lib, jarayon sian ionlari ishtirokida boradi:



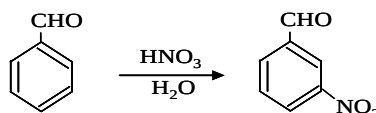
Hosil bo'lgan benzoin oson oksidlanib diketon-benzilni hosil qiladi. Bu reaksiyani mexanizmini quydagicha ifodalash mumkin:



9. Benzol aldegidga xlor bilan ta'sir etilganda benzoy kislotani xlor angidridi hosil bo'ladi:

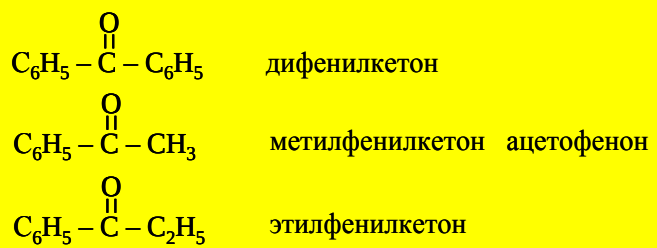


9. Karbanil guruhi ikkinchi tur o'rinbosari bo'lganligi sababli benzaldegidga elektrofil agentlar bilan ta'sir etilganda almashinish benzol halqasidagi meta-holat vodorodi hisobiga boradi, masalan:

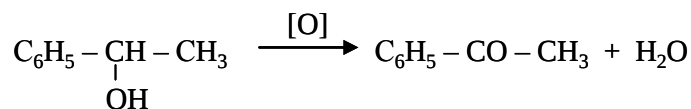


Aromatik ketonlar

Aromatik ketonlar ikkiga – sof aromatik va alkil – aromatik ketonlarga bo'linadilar.

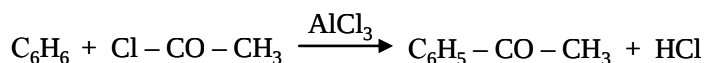


Aromatik ketonlarni yog' qator ketonlarni olishdagi usullardan foydalanib olish mumkin. Masalan, ikkilamchi aromatik spirtlar oksidlanganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi:



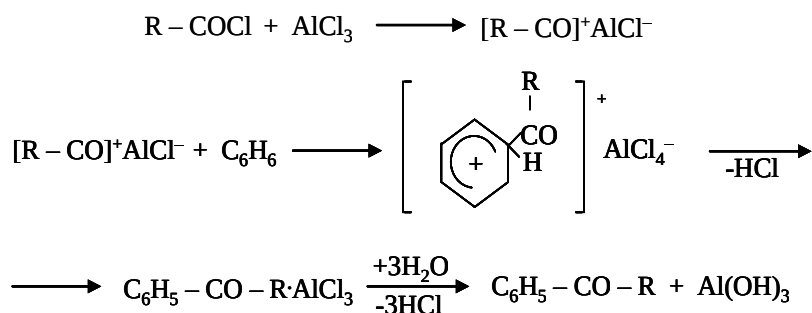
Aromatik ketonlar olishning o'ziga xos usullari ham mavjud:

1. Aromatik uglevodorodlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilgan aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel-Krafts reaksiyasi):



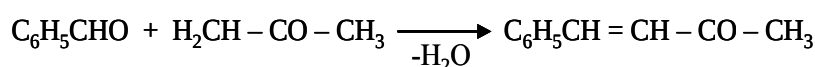
Bu reaksiyani mexanizimini quydagicha tasavvur etish mumkin. Alyuminiy xlorid kislota xlor angidrid bilan kompleks hosil qiladi. Bu kompleks ortiqcha

alyuminiy xlorid ishtirokida jarayonni boshlab beruvchi faol oraliq modda bo'lib xizmat qiladi:

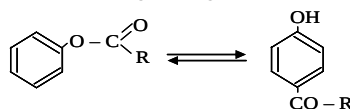


Bu jarayonda dastlabki modda sifatida aromatik uglevodorodlardan tashqari fenollarning efirlari ham ishlatilishi mumkin.

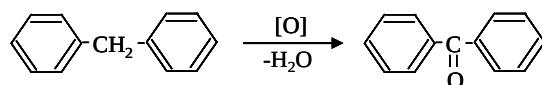
2. To'yinmagan ketonlar aromatik aldegidlarning yog' qator ketonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida olinishi mumkin:



3. Aromatik oksiketonlar Friz reaksiyasi yordamida hosil qilinishlari mumkin:



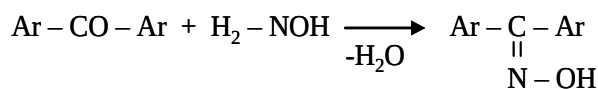
4. Toza aromatik ketonlar difenilmetan guruhi uglevodorodlarni oksidlash orqali hosil qilinadi.



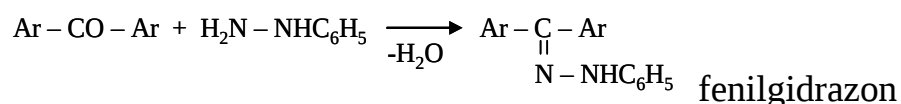
Fizik xossalari. Aromatik ketonlar yoqimli gul hidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuq yoki qattiq moddalardir. Aromatik ketonlarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati yog' qator ketonlarnikiga qaraganda past.

Kimyoviy xossalari. Ular yog' qator ketonlari kirishadigan ayrim reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, aromatik ketonlar natriy-bisulfiti bilan reaksiyaga kirishmaydilar.

1. Ko'pchilik aromatik ketonlar vodorod, sianid kislota, fosforning xlorli birikmasi, gidroksilamin, gidrazin va boshqalar bilan yog' qator ketonlari kabi ta'sir etadilar:



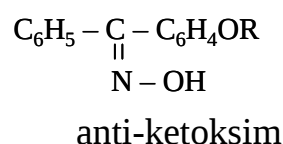
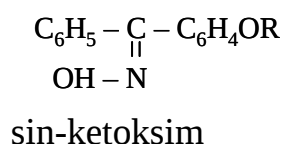
ketoksin



fenilgidrazon

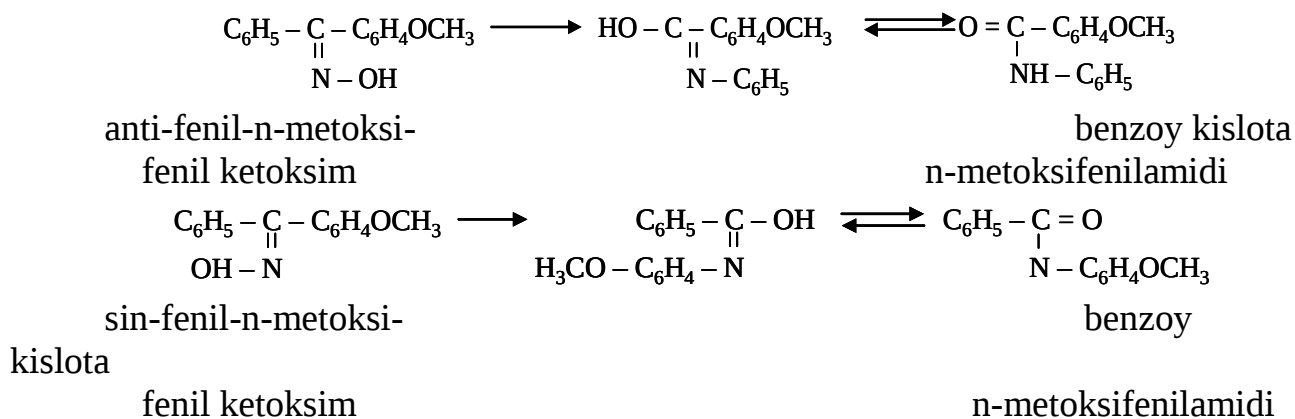
Ketonlardan hosil bo'ladigan barcha azotli birikma orasida oksinlar katta ahamiyat kasb etadi.

Nosimmetrik aromatik ketonlarning oksimlari sin- va anti-shakillarda mavjud bo'ladilar:

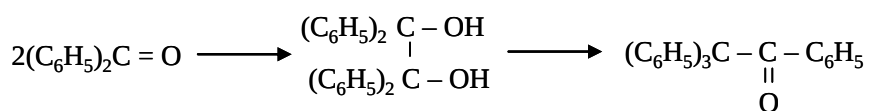


Ketoksimlar anti - shakli barqaror hisoblanadi. Ketoksimning sin-shakliga kislota ta'sir etilganda anti - shaklga, anti - shakliga yorug'lik bilan ta'sir etilganda esa sin - shaklga o'tadi.

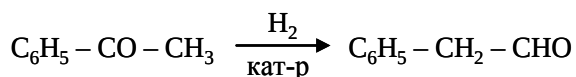
Aromatik ketoksimlarda ham yog' qator ketoksimlardagi kabi Bekman qayta guruhlanishi katta ahamiyat kasb etadi. Bekman qayta guruhlanishi kislota angidridlari va xlor angidridlari ta'sirida boradi. Ikki xil (sin - va anti) shakldagi ketoksinlar ikki xil amid hosil qiladilar:



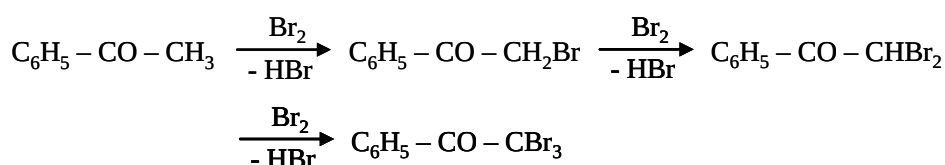
2. Aromatik ketonlarga vodorodning birikishi natijasida reaksiya sharoitiga qarab, turli moddalar hosil bo'ladi. Ketonlarni natriy metallini spirtidagi eritmasi bilan qaytarilganda pinakolinlar hosil bo'ladi, ular kislotalar ta'sirida qayta guruhlanishga uchraydilar.



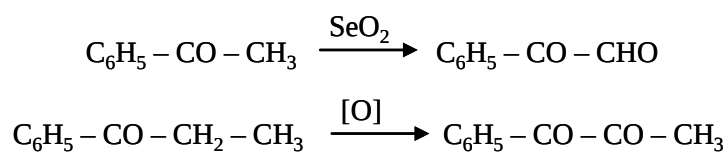
Ketonlarni kattalitik qaytarilganda uglevodorodlar hosil bo'ladi.



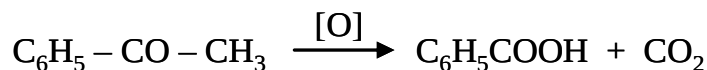
3. Alkilaromatik ketonlar bromlanganda alkil guruhi vodorodlari birin-ketin bromga almashinadi:



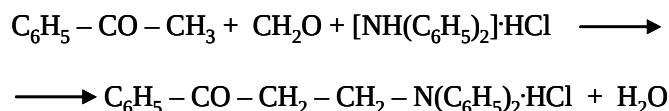
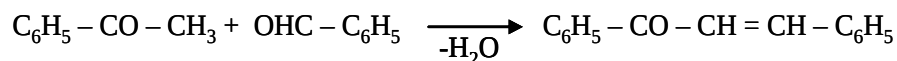
4. Alkil aromatik ketonlar sekin-astalik bilan oksidlanganda aldegidoketonlar yoki α-diketonlar hosil bo'ladi



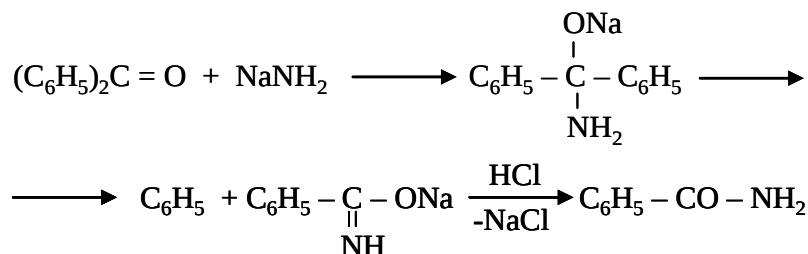
Kuchli oksidlovchilar alkil, aromatik ketonlarni karbon kislotalargacha oksidlaydi:



5. Alkil aromatik ketonlar alkil guruhi hisobidan turli xil reaksiyalarga kirisha oladilar. Masalan, ular Klayzen kondensatlanishi, Mannix reaksiyalariga oson kirisha oladi:



6. Toza aromatik ketonlar natriy amidi bilan quyidagi sxema bo'yicha parchalanadilar:

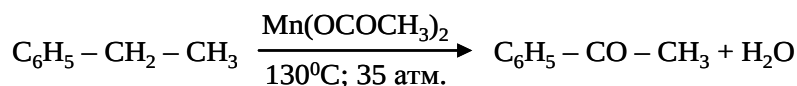


Bu reaksiyadan ketonlar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

Alohida vakillari. Atsetofenon – 20°C da suyuqlanadi, 202°C da qaynaydi.

Gul hidiga ega. Toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi.

Atsetofenon hozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilbenzolni kattalitik oksidlab olinmoqda:



Parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

25-mavzu. To'yingan bir asosli karbon kislotalar

To'yingan bir asosli karbon kislotalarning nomenklaturasi va izomeriyasi.

Molekulasi tarkibida karboksil guruhi(-COOH) bo'lgan organik birikmalarga karbon kislotalar deyiladi. Karbon kislotalar tarkibidagi karboksil guruh soniga ko'ra bir va ko'p asoslilarga bo'linadi. Bir asosli karbon kislotalar radikal xarakteriga ko'ra to'yingan, to'yinganmagan va aromatiklarga guruhlanadi.

To'yingan bir asosli karbon kislotalar $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ yoki R-COOH umumiy formulalar bilan ifodalanadi. R-COOH formulada $\text{R} = -\text{H}$; $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$ va boshqa radikallar bo'lishi mumkin.

Izomeriyasi va nomlanishi. Karbon kislotalarning gomologik qatori chumoli kislota H-COOH dan boshlanadi. Ularning dastlabki 3 vakilini izomerlari yo'q. To'rtinchi vakilidan boshlab izomeriya hodisasi kuzatiladi.

Kislotalarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga kislota so'zi qo'shib o'qiladi. Quyida to'yingan bir asosli karbon kislotalarni empirik va sistematik nomenklaturada nomlashga misol keltiramiz:

Kislotaning 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
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izomoy kislota	2-metilpropan kislota
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ -COOH	Valerian kislota	Pentan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metiletilsirka kislota	2-metilbutan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izovalerian kislota	3-metilbutan kislota

Keng tarqalgan ayrim kislotalar quyidagicha nomlanadi:

CH₃ – (CH₂)₄ – COOH kapron kislota

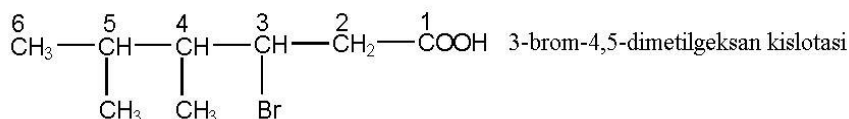
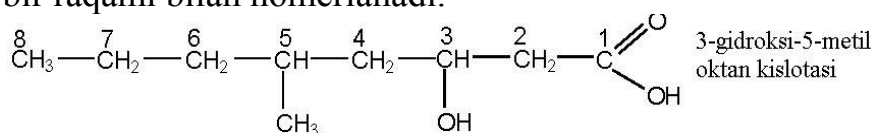
CH₃ – (CH₂)₅ – COOH enant kislota

CH₃ – (CH₂)₁₀ – COOH laurin kislota

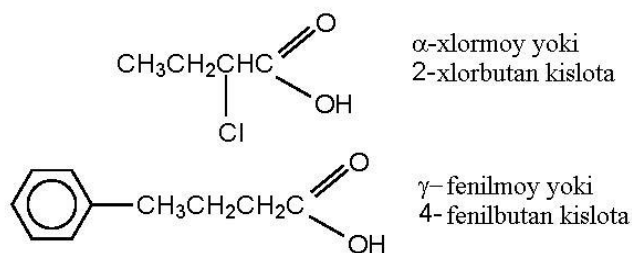
CH₃ – (CH₂)₁₄ – COOH palmetin kislota

CH₃ – (CH₂)₁₆ – 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 nomerlanadi.



Almashingan karbon kislotalarni trivial nomlanishi uchun o`rinbosarlar ko`pincha grekcha harflar α, β, γ va boshqalar bilan belgilanadi.



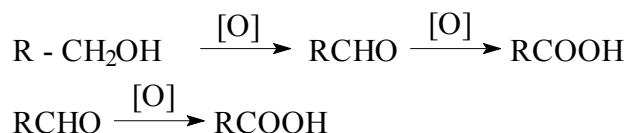
Kislota qoltiqlari quyidagicha nomlanadi (ularni umumiy nomda atsillar deyiladi):

$\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$	formil, metanoil
$\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$	atsetil, etanoli
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$	propionil, propanoil
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \end{smallmatrix}$	butiril, butanoli

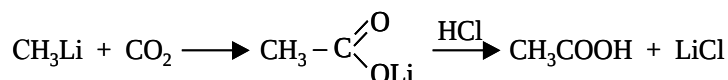
To'yingan bir asosli karbon kislotalarning olinish usullari.

Kislotalarning olinish usullari. Kislotalar olishning bir necha usullari ma'lum. Ulardan ayrimlarini biz oldingi bo'limlarda ko'rib chiqqanmiz. Kislotalarni:

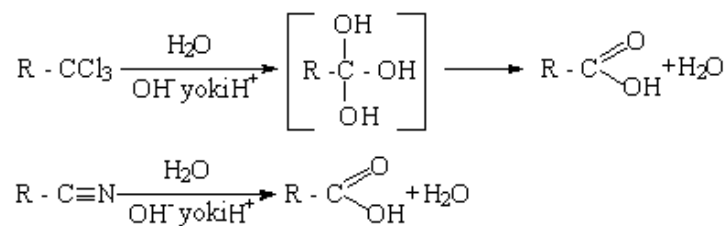
1. Birlamchi spirtlarni oksidlab,
2. Aldegidlarni oksidlab,



3. Metallorganik birikmalardan olish mumkin.

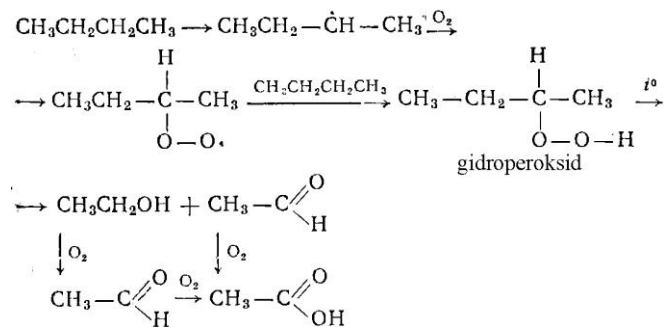


4. Nitrillar va tarkibida 3ta galogeni bitta uglerod atomida joylashgan galogenli hosilalarni mineral kislotalar yoki ishqorlarning suvdagi eritmalari bilan qo'shib qizdirilganda kislotalar hosil bo'ladi:



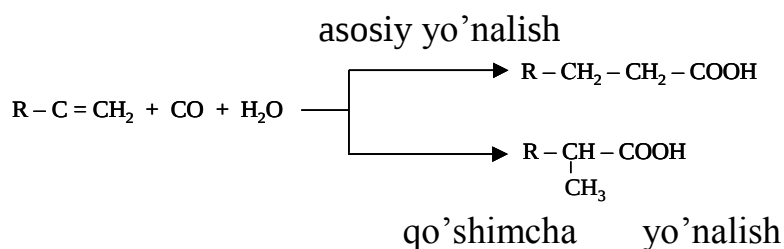
5. Kislotalar sanoatda parafin uglevodorodlarini yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida havo bilan oksidlab olinadi. Bunda kichik molekulyar massaga ega bo'lgan uglevodorodlar bug' fazada yuqori bosim ostida, katta molekulyar massaga ega bo'lgan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) uglevodorodlar suyuq fazada 400-500°C va 130-200 atm bosim ostida oksidlanadi.

Tubanda butanni sirka kislotagacha oksidlanish jarayoni keltirilgan:



Oraliq mahsulot sifatida aldegid va spirtlar hosil bo`ladi.

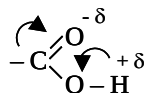
6.Karbon kislotalarni sanoatda olishning eng istiqbolli usuli ularni oksosintez yordamida olish hisoblanadi. Bu jarayon 300-400°C, 200-500 atm bosim va nikel tetrakarbonli katalizatorligida olib boriladi. Oksosintez jarayoni ikki yo`nalishda sodir bo`ladi:



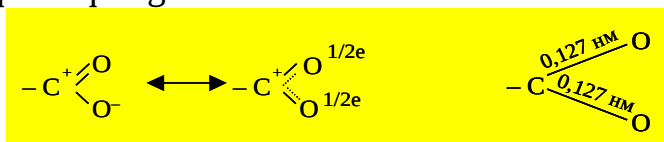
To`yingan bir asosli karbon kislotalarning fizik va kimyoviy xossalari

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 moysimon suyuqlik bo`lib, yoqimsiz hidga ega, suvda yomon eriydi. Yuqori kislotalar qattiq moddalar bo`lib, suvda erimaydilar. Chumoli va sirka kislotalarining zichligi birdan katta, qolganlariniki esa birdan kichikdir. Tarkibida teng uglerod atomi saqlangan to`g`ri zanjir hosil qilib tuzilgan kislotalar yuqori haroratda, tarmoqlangan tuzilishga ega bo`lganlari esa nisbatan past haroratda qaynaydilar. Juft sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar yuqori haroratda, toq sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar esa past haroratda suyuqlanadilar. Masalan, kapril kislota $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{COOH}$ ning suyuqlanish harorati 15,2°C, enant- $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{COOH}$ va felargon kislota $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{COOH}$ niki esa- 10,5°C va 12,5°C ga tengdir. Kislotalar tegishli spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar. Buning asosiy sababi ular molekulalarining assotsiyalangan holatda bo`lishligi hisoblanadi.

Kimyoviy xossalari. Karboksil guruhida elektronlar uglerod atomidan kislorod atomi tomon kuchli siljigan:



Bu o`z navbatida, kislorod bilan vodorod o`rtasidagi bog`lanishni zaiflashuviga sabab bo`ladi. Shuning uchun karbon kislotalar vodorod ionlari hosil qilib dissotsiyalanadilar. Karboksil guruhida uglerod bilan kislorod orasidagi bog`larni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:

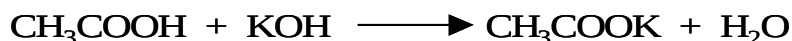


Bunda uglerod va kislorod atomlaridagi uchta r-elektronlar depollangan holatda bo'ladi.

Organik kislotalar orasida eng kuchlisi chumoli kislota hisoblanadi. Uning dissotsiyanlash konstantasi $K=2,14 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Karboksil guruhi bilan bog'langan radikal ortib borishi bilan kislota ning dissotsiyanlash konstantasi kamayib boradi. Agar karboksil guruhi bilan bog'langan qo'shni uglerod atomida elektroakseptor atom yoki guruhlar bo'lsa, bu kislota ning dissotsiyanlash konstantasini ortishiga sabab bo'ladi.

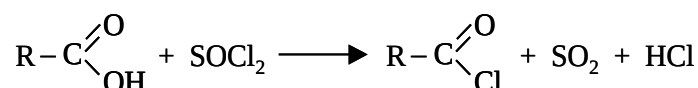
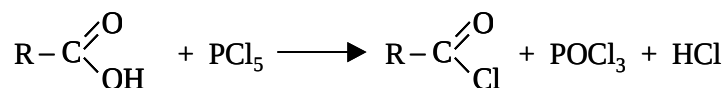
Karbon kislotalar quyidagi kimyoviy xossalarni namoyon qiladilar.

1. Karbon kislotalar metallar, metall oksidlari va gidroksidlari bilan o'zaro ta'sir etib, tuz hosil qiladilar:

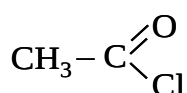


Karbon kislotalarning tuzlarini o'yuvchi ishqorlar ishtirokida qizdirish yoki elektroliz qilish natijasida uglevodorodlar hosil bo'ladi.

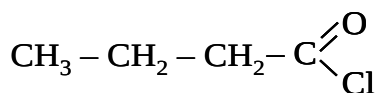
2. Karbon kislotalarga fosforning galogenli birikmalari yoki tionil xlorid bilan ta'sir etilganda kislota galoid anhidridlari hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan kislota galogenanidridlarni quyidagicha nomlanishi qabul qilingan.



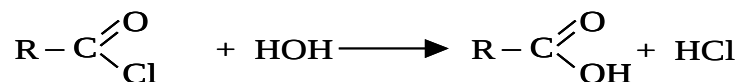
atsetil xlorid, etanoil xlorid,
sirka kislota xlor anhidridi



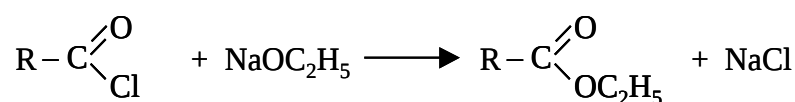
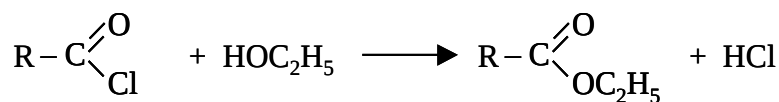
butinil xlorid, butanoil xlorid
moy kislota xlor anhidridi

Kislota galogen anhidridlarining dastlabki vakillari o'tkir hidli suyuqliklardir. Galogenanidridlarining kimyoviy jarayonlarga kirishuvchanlik qobiliyati tegishli kislotalarnikiga qaraganda yuqori bo'lib, galogen turli funksional guruhlariga oson almashina oladi. Quyida galogen anhidridlar uchun xos bo'lgan ayrim jarayonlarga misollar keltiramiz.

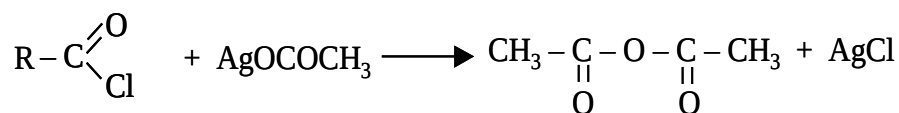
a) galogenanidridlar gidrolizlanganda kislotalar hosil bo'ladi:



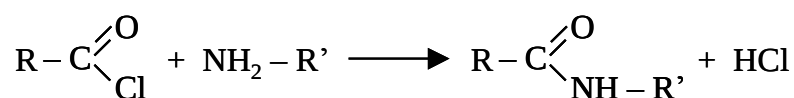
b) galoidanidridlar spirtlar yoki alkogolyatlar bilan o'zaro ta'sir etib, murakkab efirlarni hosil qiladilar:



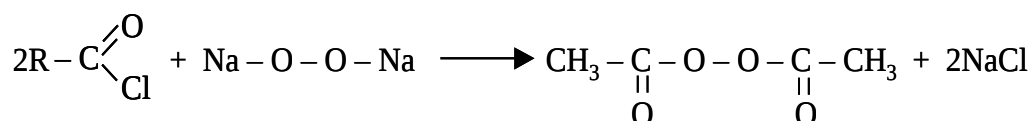
c) galoidangidridlar karbon kislota tuzlari bilan o'zaro ta'sir etib kislota angidridini hosil qiladilar:



d) galoidangidridlarga ammiak va uning hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:



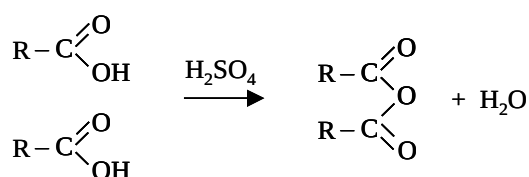
e) galoidangidridlar peroksidlar bilan ta'sir etib organik peroksidlarni hosil qiladilar:



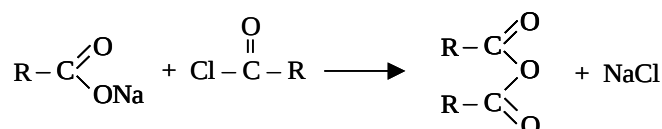
Yuqoridagi misollar shuni ko'rsatadiki, kislota galoidangidridlari organik birikmalarni juda ko'p sinflarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qilar ekan. Yuqorida keltirilgan jarayonlarning barchasi nukleofil almashinish reaksiyasi orqali sodir bo'ladi.

3. Kislotalar suvni tortib oluvchi vositalar ishtirokida qizdirilganda yoki ularning tuzlariga galoid angidridlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:

a)



b)

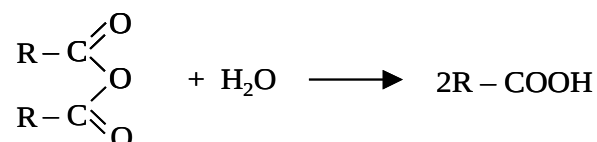


Birinchi usulni hamma kislotalar uchun qo'llab bo'lmaydi. Ikkinchi usul esa kislota angidridlarini olish uchun qulay usul hisoblanadi.

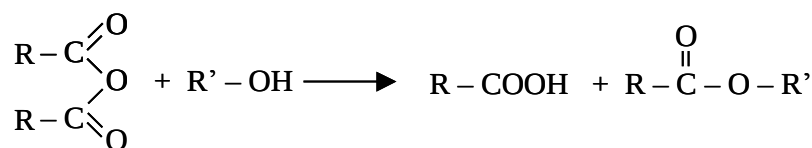
Kislota angidridllari o'tkir xidli suyuqliklar bo'lib, suvda yomon eriydi yoki umuman erimaydi. Tegishli kislotalarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi ular kimyoviy jihatdan aktiv birikmalar bo'lib, yaxshi atsillovchi (kislota qoldig'ini kirituvchi) vosita hisoblanadilar:

Kislota angidridlari uchun quyidagi kimyoviy reaksiyalar xosdir.

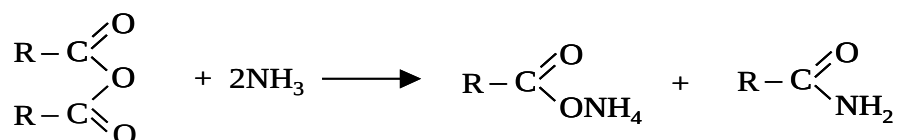
a) ularni suv bilan qo'shib qizdirilganda tegishli kislotalarni hosil qiladilar:



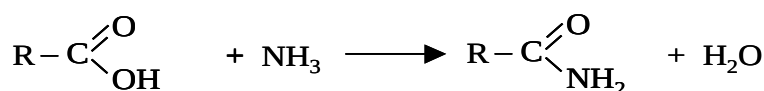
b) spirtlar bilan ular murakkab efir va kislota aralashmasini hosil qiladilar:



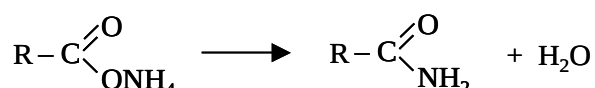
c) ammiak bilan kislota tuzini va uning amidini hosil qiladilar:



3. Kislota bug'ini ammiak bilan qo'shib suvni tortib oluvchi katalizatorlar ustidan o'tkazilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:

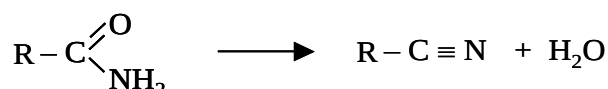


Kislota amidlarini ya'na kislotalarning ammoniy tuzlarini quruq haydash orqali ham hosil qilish mumkin:

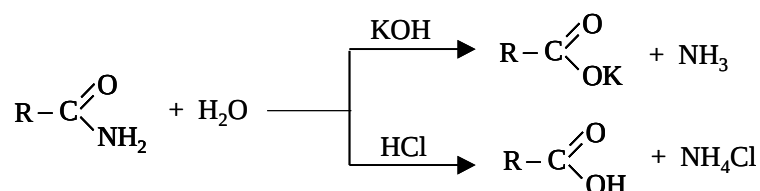


Chumoli kislota amididan tashqari, boshqa kislota amidlari kristall moddalar bo'lib, turli kimyoviy o'zgarishlarga uchray oladilar.

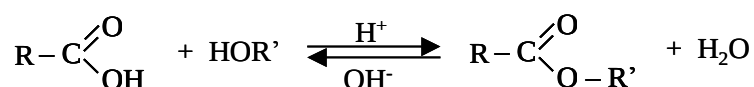
a) ularni R_2O_5 bilan qo'shib qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib nitrillarga aylanadi:



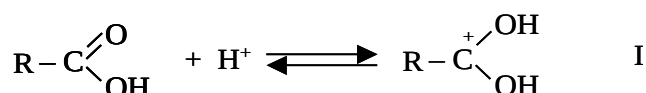
b) kislota amidlarini ishqor va kislotalarning suvdagi eritmaları bilan qo'shib qizdirilganda kislotalarni hosil qiladilar:



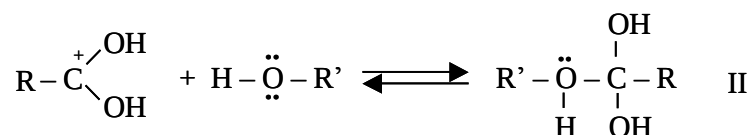
3. Karbon kislotalar spirtlar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) reaksiyasiga kirisha oladilar. Bu reaksiya qaytar jarayon bo'lib, muvozanat kislota katalizatorligida o'ngga, ishqor ishtirokida esa chapga siljiydi.



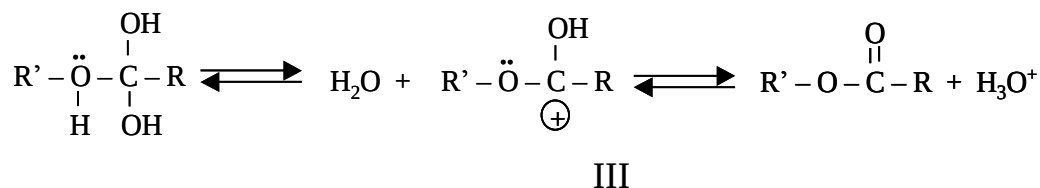
Katalizator vazifasini vodorod ionlari bajaradi. Kislota karbonil guruhi kislorodli protonni biriktirib, quyidagi oraliq birikmani hosil qiladi (I).



I birikma spirt molekulasini biriktirib olib, II kompleksni hosil qiladi:



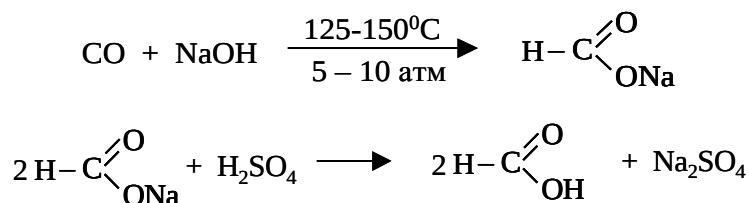
II kompleks suvni ajratib murakkab efir kationi III ni hosil qiladi:



Tajribalar asosida murakkab efir hosil bo'lishida vodorod spirt molekulasidan, kislorod esa kislota molekulasidan ajralib chiqishi isbotlangan.

Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

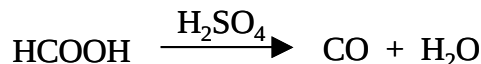
Chumoli kislota $\text{H}-\text{COOH}$ – $100,8^\circ\text{C}$ da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlik. Texnikada ishqor va uglerod-(II)-oksiddan olinadi:



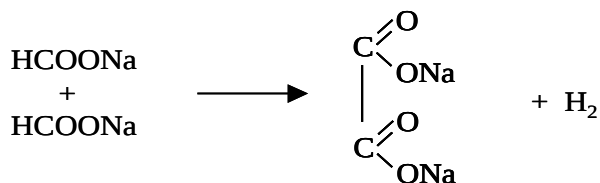
Chumoli kislota o'ziga xos xususiyatlarga ega u oson oksidlanadi:



Konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida CO va H_2O ga parchalanadi.



Chumoli kislota ning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzi qizdirilganda vodorod ajralib chiqib, shavel kislota ning 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 birgalikda 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.

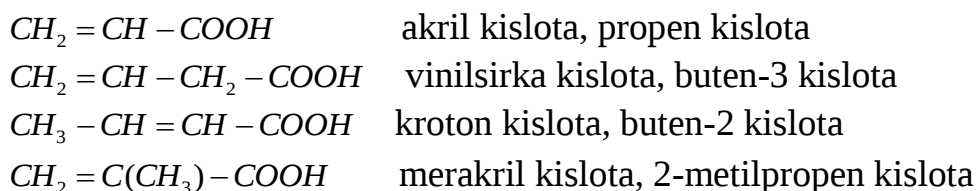
Palmitin kislota sirt-aktiv modda sifatida ishlatiladi. Uning natriyli tuzi sovun deyiladi.

26-mavzu. To'ynmagan bir asosli karbon kislotalar.

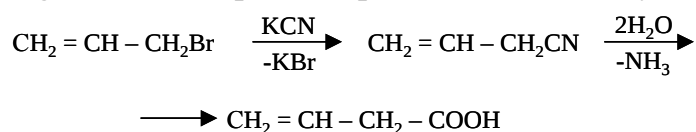
To'ynmagan bir asosli karbon kislotalar

Tarkibida qo'sh bog' va uch bog' tutgan karbon kislotalar to'ynmagan kislotalarga kiradi.

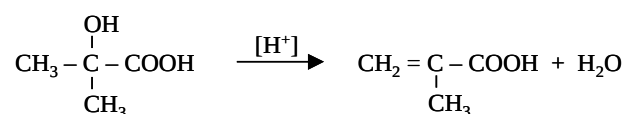
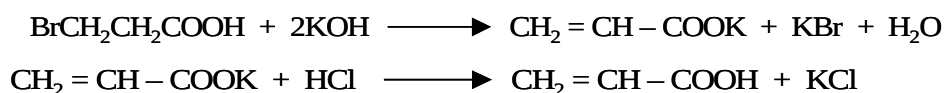
Etilen qator to'ynmagan kislotalar $C_nH_{2n-1}COOH$, atsetilen va diyen qator kislotalari esa $C_nH_{2n-3}COOH$ umumiy formulalar bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:



Olinish usullari. 1. Tuzilishida qo'shbog' bo'lgan birikmalarga 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'shbog' hosil qilish orqali to'ynmagan kislota olinadi, masalan:

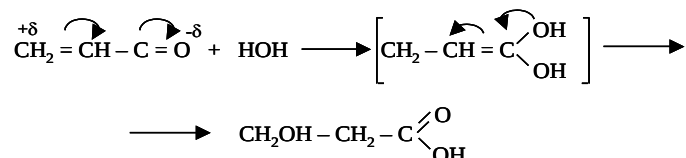


Fizik va kimyoviy xossalari. To'ynmagan kislotalar to'yingan kislotalarga qaraganda zichligining va kislotalik konstantasining kattaligi bilan farq qiladilar.

Ular ikki xil xususiyatni namoyon qiladilar, ya'ni kislotalar kabi tuzlar, angidridlar, amidlar, murakkab efirlarni hosil qilsalar, qo'shboshning hisobidan biriktirib olish, polimerlanish kabi reaksiyaga kirisha oladilar.

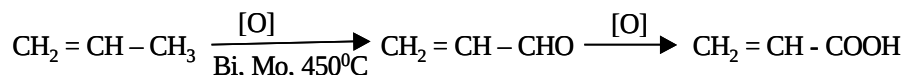
Agar qo'shbog' karboksil guruhiga nisbatan α - yoki β -holatda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarga turli reagentlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

Akril, metakril kislota va ularning efirlari etilen uglevodorodlariga qaraganda oson polimerlanadilar:

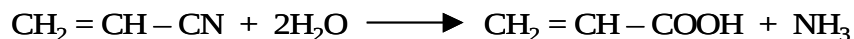


Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Akril kislota $CH_2=CH-COOH$ o'tkir hidli suyuqlik: $140^\circ C$ da qaynaydi. Sanoatda uni ikki xil usulda olinadi.

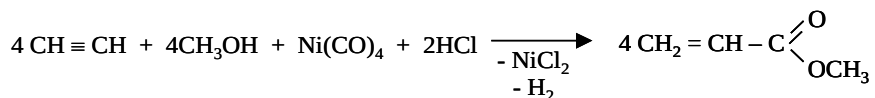
1. Propilenni oksidlash orqali:



2. Akrilonitrini gidrolizlab:

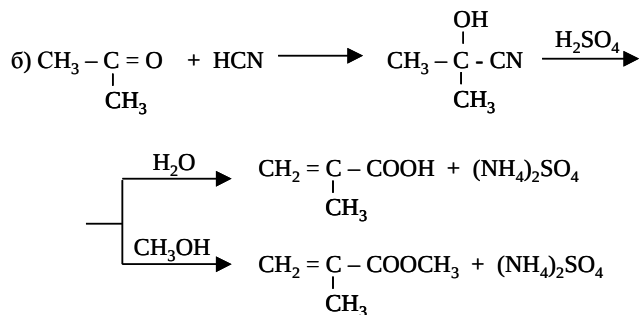
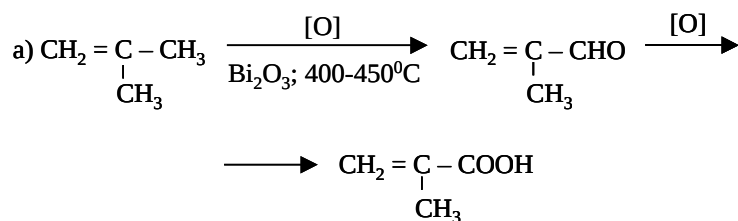


Akril kislotaning metil efiri atsetilenga CO va CH_3OH biriktirib olinadi. Bu reaksiyani nemis olimi V.Reppe 1944 yilda kashf etgan bo'lib, jarayon konsentrlangan xlorid kislota va nikel tetrakarbonili ishtirokida boradi:



Metakril kislota (α – metilakril kislota) – rangsiz suyuqlik, qaynash harorati $160,5^\circ\text{C}$. Metakril kislota va uning efirlari sanoatda katta miqdorda ishlab chiqariladi.

Metakril kislotani izobutilenni oksidlab yoki atseton va sianid kislotadan sintez qilib olish mumkin:



Akril, metakril kislota va ularning efirlari juda oson shishasimon massa hosil qilib polimerlanadilar. Ulardan sanoatda organik shisha ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Olein kislota $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ moysimon, rangsiz suyuqlik, suyuqlanish harorati 16°C , qaynash harorati 225°C .

Tabiatda gliserinni murakkab efirlari shaklida o'simlik moylari tarkibiga kiradi. Uning murakkab efirlari laklar va bo'yoqlar sifatida ishlatiladi. Olein kislota tuzlari sovun deyiladi.

Linol kislota $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ moysimon, rangsiz suyuqlik, suyuqlanish harorati -5°C , qaynash harorati 230°C . Fosfolipidlar tarkibiga kirib, almashtirib bo'lmaydigan yog' kislotasi hisoblanadi.

Linol kislotasini murakkab efirlari lak, bo'yoq va emallar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Linolen kislotasi $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ moysimon, rangsiz suyuqlik, suyuqlanish harorati 11°C . Linolen kislotani murakkab efirlari lak va bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

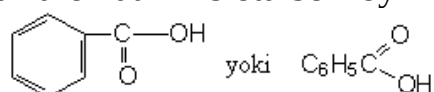
27-mavzu. Aromatik bir asosli karbon kislotalar

Aromatik karbon kislotalarning tuzilishida aromatik halqa bilan birga bir necha karboksil guruhi mavjud bo'ladi. Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bog'langan yoki yon zanjirda bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi yon zanjirda joylashgan kislotalar alkil – aromatik karbon kislotalar deb qaraladi.

Aromatik kislotalar karboksil guruhining soniga qarab bir va ko'p asosli kislotalarga bo'linadilar. Agar karboksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa ularning nomi aromatik uglevodorod nomidan hosil qilinadi, agar karboksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarning nomi tegishli yog' qator kislotasining nomidan olinadi, masalan:

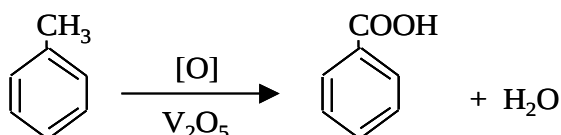
Bir asosli aromatik karbon kislotalar

Bu sinf birikmalari aromatik uglevodorodlarning karboksil guruhi tutgan hosilalaridir. Eng oddiy bir asosli aromatik kislota benzoy kislota deb ataladi:



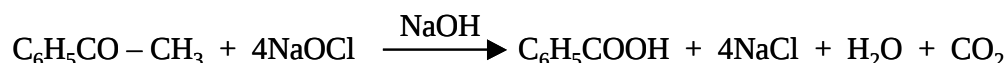
Olinish usullari. Bir asosli aromatik karbon kislotalarni yog' qator kislotalarni olishdagi barcha usullar bilan olish mumkin. Quyida bir asosli aromatik karbon kislotalarni olishda keng qo'llaniladigan ayrim usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. Aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhni oksidlab aromatik kislotalar olish eng keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi.



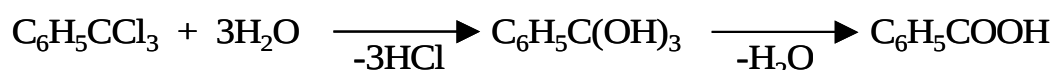
Oksidlashni suyuq fazada ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi yordamida olib borish mumkin. Bundan tashqari oksidlashni havo kislorodi va katalizator ishtirokida olib borish mumkin.

2. Aromatik ketonlarni natriy gipoxlorid bilan oksidlaganda aromatik kislotalar hosil bo'ladi:

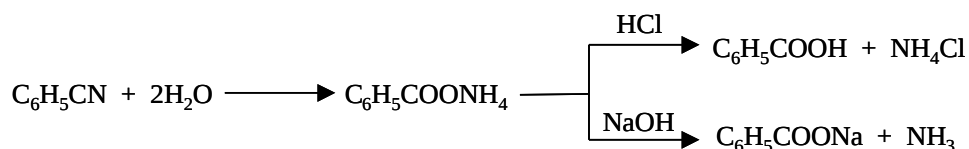


Bu jarayonda boshqa oksidlovchilardan ham foydalanish mumkin.

3. Yon zanjirida bitta uglerod atomida 3 ta galogen tutgan aromatik uglevodorodlarni galogenli hosilalarini gidroliz qilinganda ham aromatik kislotalarga aylanadilar:

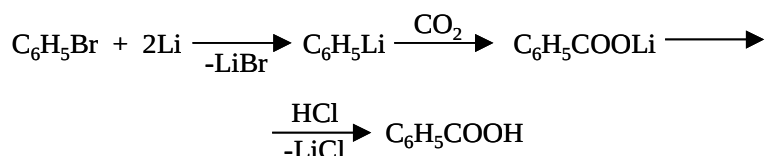


4. Aromatik kislotalarning nitrillarini gidrolizlaganda reaksiyani ishqoriy yoki kislotali muhitda o'tkazilishiga qarab aromatik kislota yoki aromatik kislota tuzi hosil bo'ladi:



Bu usul yog' qator kislotalarini olishda keng qo'llaniladi.

5. Aromatik kislotalarni metallorganik birikmalar orqali ham hosil qilish mumkin.

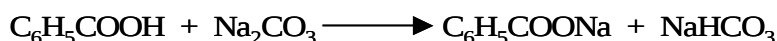


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Benzol qator aromatik monokarbonkislotalari 100°C dan yuqori haroratda suyuqlanadigan rangsiz kristall moddalardir. Agar karboksil guruhiga nisbatan para-holatda o'rinbosar bo'lsa, bunday kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aromatik karbon kislotalar teng uglerod sonli yog' qator kislotalariga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadilar va qaynaydilar. Aromatik monokarbonkislotalar sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydilar.

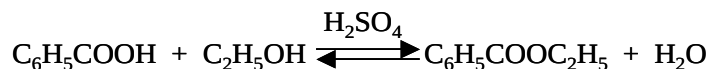
Monokarbonkislotalarning suvli eritmalarida ular yaxshi dissotsiyalangan bo'ladilar va ularning kislotalik doimiyligi yog' qator kislotalarnikiga nisbatan katta, masalan, sirka kislotaning dissotsiyalash doimiysi $1,8 \cdot 10^{-5}$ ga, benzol kislotaniki esa $6,6 \cdot 10^{-5}$ ga teng.

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:

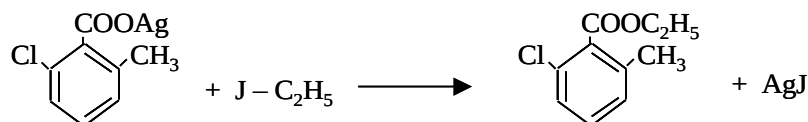


2. Aromatik kislotalarga mineral kislotalar ishtirokida spirtlar bilan ta'sir etilganda efirlar hosil bo'ladi:

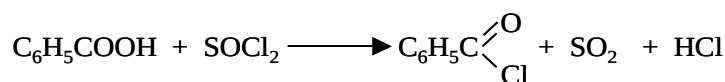


Agar o-holatda o'rinbosarlar bo'lmasa efir hosil bo'lishi oson boradi. Agar o-holatlardan birida o'rinbosar bo'lsa efir hosil bo'lish qiyinroq, har ikkala o-holatlarda o'rinbosarlar bo'lsa, u holda fazoviy qiyinchilik tufayli efir hosil bo'lish jarayoni ketmaydi.

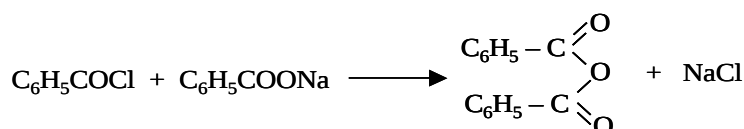
o-holatda o'rinbosarlar bo'lgan kislotalarning efirlarini shu kislotalarning kumushli tuzlariga galoid alkillar ta'sir ettirib hosil qilinadi:

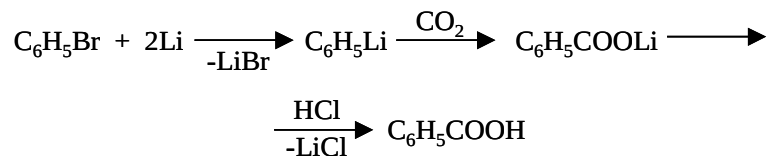


3. Kislotalarga fosforning yoki oltingugurtning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota galoidangidridlari hosil bo'ladi:

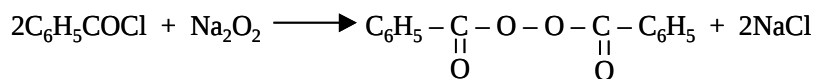


4. Kislota galoidangidridlariga tuzlar ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:

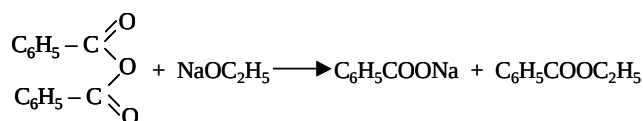




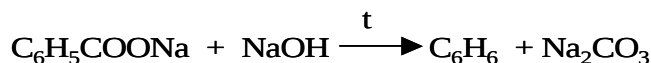
5. Benzoil xloridga natriy peroksid bilan ta'sir etilganda benzoil peroksid hosil bo'lib, polimerlanish reaksiyalarining boshlovchisi (tashabbuskor) bo'lib xizmat qiladi:



Benzoil peroksidga alkogolyatlar bilan ta'sir etilganda natriybenzoy kislotaning tuzi hosil bo'ladi:



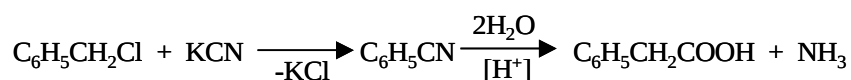
6. Aromatik karbon kislotalarning natriyli tuzlariga ishqorlar qo'shib qizdirilganda dikarboksillanish reaksiyasi hosil bo'ladi:



Alohida vakillari va ularning qo'llanilishi. Benzoy kislota sof holda benzoy qatroni (smolasi) tarkibida uchraydi. Benzoy efiri ko'rinishida ayrim balzamlar tarkibiga kiradi. Glutar kislota ko'rinishida esa, u ayrim xayvonlarning peshobida uchraydi. Sanoatda toluolni oksidlab olinadi. Benzoy kislota 121,5°C da suyuqlanadigan rangsiz iproqlar ko'rinishiga ega.

Suv bilan hosil qilgan kristall gidrati 90°C da suyuqlanadi. Bo'yoqlar va yoqimli hid beruvchi vositalar konservantlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Benzoy kislotaning muhim hosilalaridan biri benzoil xlorid bo'lib, u o'ziga xos hidga ega. Turli molekulalar tarkibiga benzoil guruhini kiritishda foydalaniladi.

Fenilsirka kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ -76°C da suyuqlanadigan kristall modda. Benzilxloriddan nitril va magniy organik birikma orqali olinadi:



Bu kislota va uning efirlari parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

28-mavzu. Ikki asosli to'yingan kislotalar

To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning gomologik qatori va nomenklaturasi.

Tarkibida ikkita karboksil guruh tutgan birikmalar dikarbon kislotalar deyiladi. Dikarbon kislotalar radikal tabiatiga ko'ra to'yingan, to'yinmagan va aromatlarga bo'linadi.

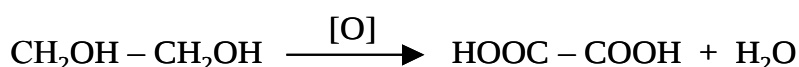
To'yingan ikki asosli kislotalar $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ yoki $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. Ularning gomologik qatori shavel kislotadan boshlanib quyidagicha nomlanadi:

Formulasi	Tarixiy nomenklatura	Sistematik nomenklatura
HOOC-COOH	Oksalat kislota	Etandikislota
HOOC-CH ₂ -COOH	Malon kislota	Propandikislota
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	Qahrabo kislota	Butandikislota
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Glutar kislota	Pentandikislota
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Adipin kislota	Geksandikislota

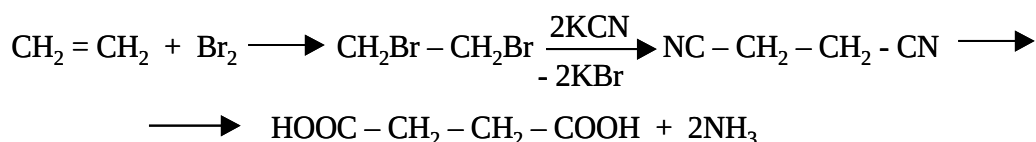
To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning olinish usullari.

Ikki asosli kislotalarni bir asosli kislotalarni olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin.

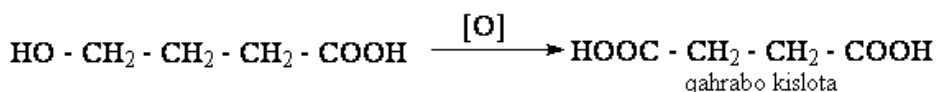
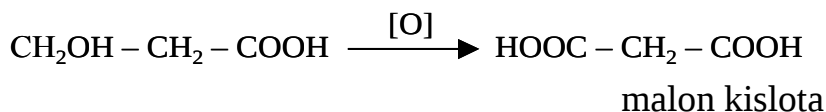
1. Ikki atomli spirtlarni okidlash orqali olish:



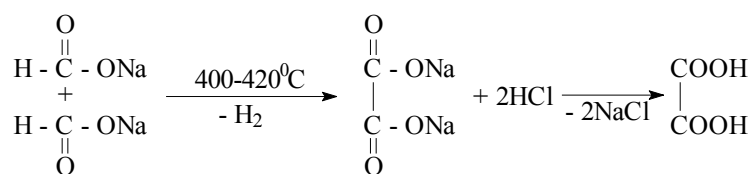
2. Dinitrillarni gidrolizlash orqali olish:



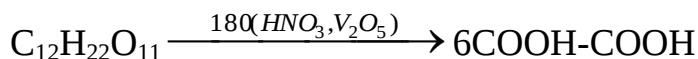
3. Oksikislotalarni oksidlash:



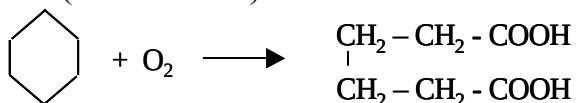
4. Ikki asosli kislotalarning birinchi vakili bo'lgan oksalat kislota sanoatda chumoli kislotaning natriyli tuzini qizdirib olinadi: (sanoat usuli)



5. Laboratoriyada oksalat kislota saxarozadan olinishi:

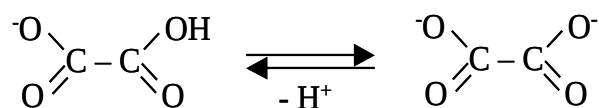
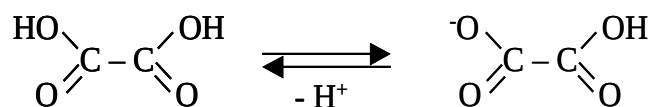


6. Sikloparafinlarni kuchli oksidlovchilar yordamida oksidlash natijasida ikki asosli kislotalar hosil bo'ladi: (sanoat usuli)



To'yingan ikki asosli karbon kislotalarning fizik va kimyoviy xossalari

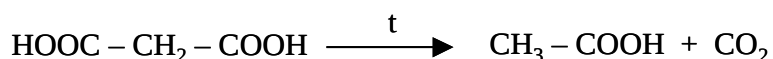
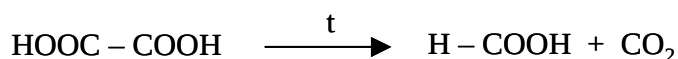
Fizik xossalari. Ikki asosli to'yingan karbon kislotalar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ularning kislotalik doimiyligi tegishli bir asosli kislotalarnikiga qaraganda yuqori. Ular bosqichli dissotsionaladilar:



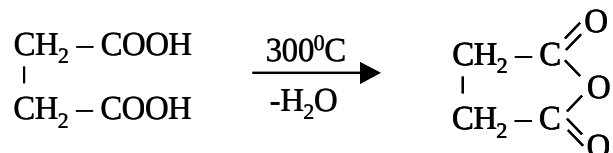
Kimyoviy xossalari. Kimyoviy xossalari jihatidan ikki asosli kislotalar to'yingan bir asosli kislotalarning barcha xossalarini takrorlaydilar, ya'ni ular metall va metall oksidlari, gidrooksidlari bilan tuz hosil qiladilar, murakkab efir, kislota angidridi, galoid angidrid va boshqalar hosil qiladilar. Faqat ularda reaksiya bosqichli borib, o'rta va nordon tuz, mono- va diefir va boshqalarni hosil qilishlari mumkin.

Shuning bilan birga bir asosli kislotalardan farq qiladigan reaksiyalarga ham kirisha oladilar.

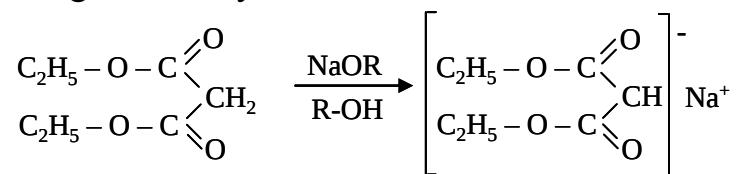
1. α - va β - dikarbon kislotalarni suyuqlanish haroratidan yuqoriroqda qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasi sodir bo'ladi va natijada to'yingan bir asosli kislotalar hosil bo'ladi:



2. γ - va yuqori dikarbon kislotalar bu sharoitda siklik angidridlarni hosil qiladilar:

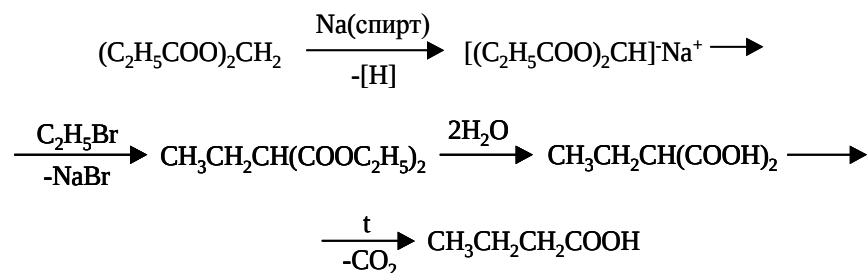


3. Ikki asosli kislotalar orasida malon kislota o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Undagi $-\text{CH}_2-$ (metilen) guruhidagi vodorod atomlari juda qo'zg'atuvchan bo'lib kislota xususiyatlarini namoyon qiladilar, ya'ni metallar bilan almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Malon kislota dietilefiriga natriy metalli yoki natriy alkogolyat bilan ta'sir etilganda natriy malon efiri hosil bo'ladi.



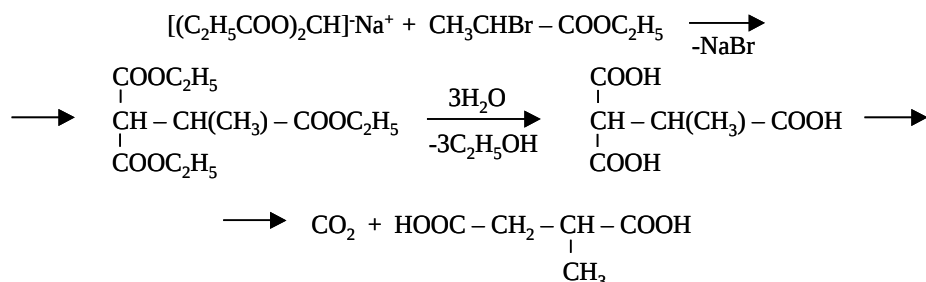
Natriy malon efirida manfiy zaryad uglerod va kislorod atomlari o'rtasida taqsimlangani uchun bu efir o'ta barqaror bo'lib, juda oson hosil bo'ladi. Natriy malon efir bir va ko'p asosli kislotalar va ularning hosilalarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qiladi. Bunga quyidagilar misol bo'lishi mumkin.

4. Bir asosli kislotalarni olish.

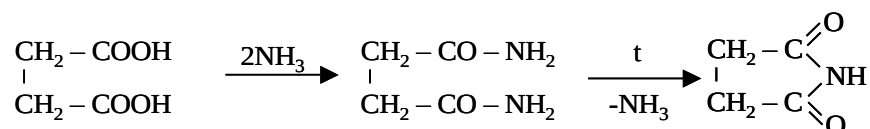


5. Ikki asosli kislotalarni hosil qilish.

Agar natriy malon efiriga galoid alkan o'rniga α -bromalmashgan kislota efirlari 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:

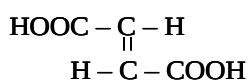


Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.

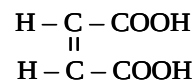
Analitik kimyoda, malon kislota yuqorida ko'rsatib o'tganimizdek, turli qimmatbaho birikmalarni olishda, qahrabo kislota qishloq xo'jaligida, adipin, sebotsin kislotalar esa sun'iy tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

29-mavzu. To'ynmagan ikki asosli karbon kislotalar

To'ynmagan ikki asosli karbon kislotalarga fumar va malein kislotalar misol bo'ladilar. Bularning har ikkisi bir xil tarkibga ega bo'lib, o'zaro izomerdir. Fumar kislota trans-, malein kislota esa cis- izomer hisoblanadi.



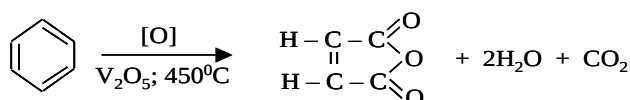
fumar kislota



malein kislota

Fumar va malein kislotalar olma kislotani qizdirish natijasida hosil bo'ladi. Qizdirish sharoitini o'zgartirib u yoki bu kislotani hosil qilish mumkin.

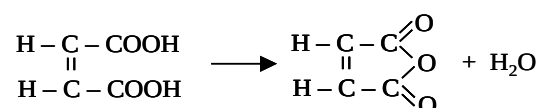
Malein kislota angidridi sanoatda katta mashtabda benzol yoki naftalinni katalitik oksidlab olinadi:



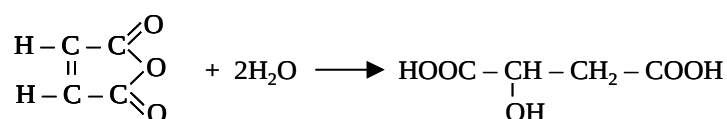
Malein kislota suvda yaxshi eriydi (100 ml suvda 25⁰C da 78,8 g eriydi), 130⁰C da suyuqlanadi; fumar kislota esa 287-290⁰C da suyuqlanadi, suvda yomon eriydi (100 ml suvda 0,7 g eriydi).

Bular vodorod, brom, suv va boshqalarni biriktirib oladilar. Ularga vodorodni biriktirish natijasida qahrabo kislota, suvning birikishi natijasida esa olma kislota hosil bo'ladi.

Malein kislota fumar kislotaga qaraganda kuchli kislota hisoblanadi. Ya'ni malein kislotaning dissotsiyanlash konstantasi $117 \cdot 10^{-2}$, fumar kislotaniki esa $9,3 \cdot 10^{-2}$ ga teng. Fumar kislota anhidrid hosil qilmaydi, malein kislota esa anhidrid hosil qiladi.



Malein anhidrid polimerlar olishda, diyen sintezi reaksiyalarida va oziq-ovqat sanoatida ko'plab ishlatiladi. Unga suvni biriktirib, olma kislotasi olinadi:

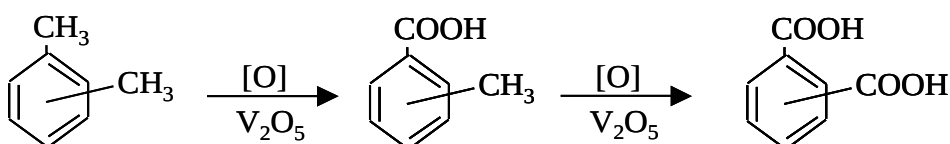


30-mavzu. Aromatik ikki asosli karbon kislotalar

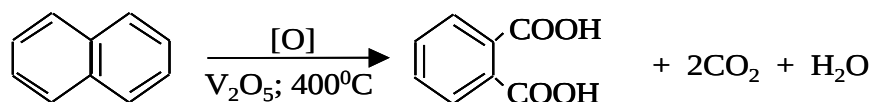
Ikki asosli aromatik kislotalar uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



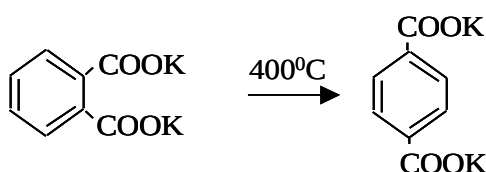
1. Ftal, izoftal va tereftal kislotalarni benzolning tegishli gomogolarini oksidlash orqali olinadi:



2. Ftal kislota sanoatda naftalini oksidlab olinadi:



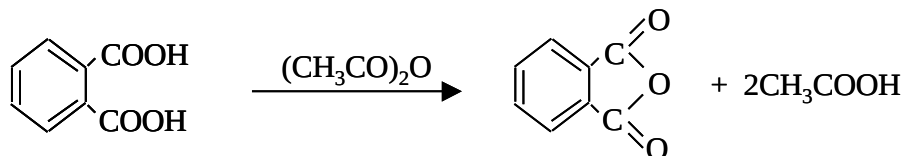
3. Tereftal kislota ftal kislotaning kaliyli tuzini izomerlab olinadi. Reaksiya CO₂ muhitida 400⁰C da yoki kadmiy ftalat ishtirokida boradi. Tereftal kislotani hosil bo'lish unumi 95% tashkil qiladi:



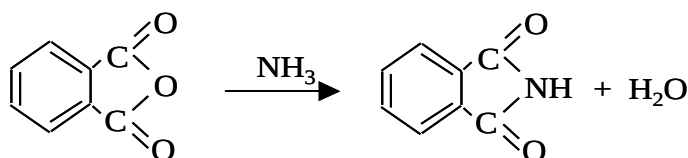
4. Tereftal kislota yana benzol kislotaning kaliyli tuziga 300 atm bosim ostida CO₂ biriktirib olinadi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki asosli kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda kam eridigan moddalardir.

Ftal kislota oson angidrid va boshqa yopiq halqali birikmalar hosil qila oladi. Ftal kislota sirka angidridi bilan qo'shib qizdirilgan ftal angidridi hosil bo'ladi:



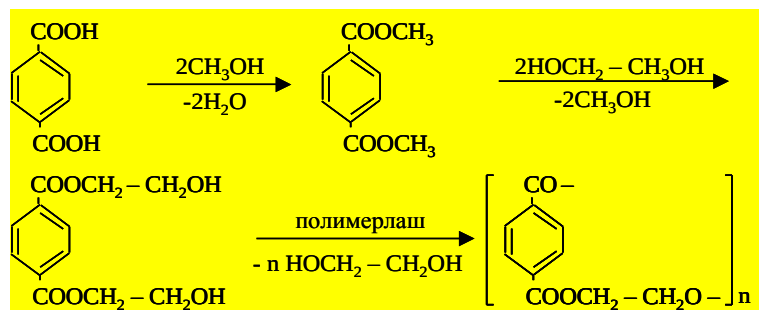
Ftal angidridi ammiak bilan qo'shib qizdirilganda ftal imidini hosil qiladi:



Ftal angidridi glitserin bilan polimerlanish reaksiyasiga kirishib gliftalni hosil qiladi. Gliftal lak sifatida ishlatiladi.

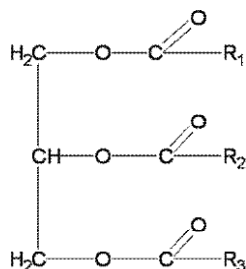
Ftal kislota va uning efirlari sintetik polimer olishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Ftal kislotalar orasida eng katta ahamiyatga ega bo'lgani tereftal kislota hisoblanadi. U su'niy tola –lavan (terilen yoki daxron) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Lavan, ya'ni polietilenglikol teriftalat sanoatda quydagi sxema bo'yicha olinadi:



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 qilgan efirlaridir. Odam organizmida neytral yog'lar hujayraning asosiy struktur komponenti va zahira (yog' depoziti) vazifasini bajaradi. Ularning energetik quvvati oqsillar va uglevodlarga nisbatan qariyb ikki marta yuqori bo'ladi. Biroq qonda triatsilglitserinlarning xolesterin bilan birgalikdagi ortiqcha miqdori aterosklerozga olib keluvchi omil hisoblanadi.



R₁, R₂ va R₃ — k-ta qoldig'i
radikali (bir xil yoki turlicha)

Tabiatda asosan glitserinning to'liq efirlari, ya'ni triatsilglitserinlar uchraydi. Qattiq tiratsilglitserinlar yog'lar, suyuqlari esa – moylar deb ataladi. Hayvonlardan olingan yog'larda to'yingan yog' kislotalari ko'proq, o'simliklardan olinganlarida esa to'yinmagan yog' kislotalari ko'proq bo'ladi.

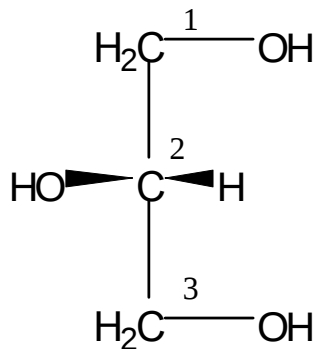
Tabiiy yog'lar va moylar aralash tiratsilglitserinlar hisoblanadi. Ularning miqdoriy tavsiflari alohida olingan kislotalar foiz tarkibi bilan yoki yod soni – to'yinmaganlik o'lchovi bilan belgilanadi. Yod soni 100 g yog' yoki moy biriktirishi mumkin bo'lgan yodning grammlar soni bilan aniqlanadi. Tabiiy yog' va moylarning tarkibi etarlicha keng oraliqda variatsiya qiladi. Masalan, sariyog'da va sutda ko'proq qisqa zanjirli to'yingan kislotalar, zig'ir moyida linol kislotasi (62% gacha), zaytun moyida esa – olien (84% gacha) kislotalari ko'proq bo'ladi. Yog'lar va moylarning kislota tarkibi manbasiga qarab, farq qiladi.

Ba'zi moylarning kislota tarkibi

Kislota	Soya moyi	Kungaboqar moyi	Zaytun moyi	Makka-jo'xori moyi	Zig'ir moyi
Palmitin	6	-	9	15	12
Stearin	4	9	2	-	-
Olien	22	39	82	24	19
Linol	49	46	4	61	16
Linolen	10	-	-	-	52

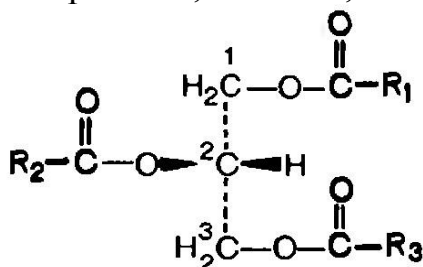
Bir organizmning turli organlaridan olingan triatsilglitserinlar tarkibi bilan sezilarli farqlanishi mumkin. Masalan, teri osti yog' qatlamida to'yingan, jigar yog'larida esa – to'yinmagan kislotalar ko'proq bo'ladi.

Nomenklaturasi. Yog'lar va moylarni nomlashda o'ziga xos stereospetsifik raqamlashdan foydalaniladi. Bir qarashda glitserinning ikki chetidagi atomlar holati bir xildek ko'rinsada, ularda turli xildagi atsil qoldiqlari saqlaganda o'rtada turgan uglerod atomi asimmetrik bo'lib qoladi va tabiatda uchrovchi yog'lar va moylarda asosan markaziy uglerod atomi L-shaklda bo'lganligi sababli shu tarzda molekula joylashtiriladi va yuqoridan pastga tomon raqamlash amalga oshiriladi.



Stereospetsifik raqamlash

1 va 3 uglerod atomlari fazoviy holati jihatidan bir xil bo'lsa ham stereospetsifik raqamlash qat'iy, mutlaq strukturani ifodalaydi. Chunki, organizmdagi fermentlar glitserindagi 3 ta uglerodning aynan bittasiga nisbatan faollikka ega bo'ladi. Masalan, glitserolkinaza glitserinni 3-holatini fosforillaydi va glitserol-3-fosfatni hosil qiladi. Bunda hech qachon glitserol-1-fosfat hosil bo'lmaydi. Agar barcha kislotalar radikallari bir xil bo'lsa, bunday glitseridlar oddiy deb ataladi va ularni tripalmitin, tristearin, triolein va h.k nomlash qabul qilingan.



Триацил-*sn*-глицерол

Agar kislotalar turlicha bo'lsa, bunday yog'lar aralash deb yuritiladi va ularni nomlashda glitserinning qaysi uglerodidagi gidroksilga birikkanligi e'tiborga olinadi. Masalan, 1-oleo-2-palmitostearin va h.k.

Yog'larning nomenklaturasi

$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O---CO---R} \\ \\ \text{CHO---CO---R}^1 \\ \\ \text{CH}_2\text{O---CO---R}^2 \end{array} $ Umumiy formulasi	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CHO---CO---C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{33} \end{array} $ s.n. Trioleoilglitserin t.n. Triolein	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{CHO---CO---C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} $ s.n. Tristearoilglitserin t.n. Tristearin
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{CHO---CO---C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} $ s.n. 1-Palmitoildistearoilglitserin t.n. 1-palmitodistearin	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{33} \\ \\ \text{CHO---CO---C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{CH}_2\text{O---CO---C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} $ s.n. 1-Oleoil-2-Palmitoil-3-stearoilglitserin t.n. 1-oleo-2-palmitostearin	

IYUPAK tavsiyasiga ko'ra yog'larni triatsilglitserollar deb nomlash tavsiya etilgan. Unda yog'larni quyidagicha nomlash to'g'riroq bo'ladi, masalan: 1-oleoil-2-palmitoil-3-stearoilglitserol.

Yog` va moylar tarkibiga kiruvchi to`yingan va to`yinmagan bir asosli karbon kislotalar.

Yuqori yog` kislotalari yog`lardan ajratib olinishi mumkin va shu sababli shunday nom bilan yuritiladi. Bu moddalar ko`pgina lipidlar tarkibiga kirib, gidroksil yoki aminoguruhning atsillanishi 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 yoq` kislotalari o`z navbatida to`yingan va to`yinmagan bo`lishi mumkin. Tirik organizmlarda topilgan yog` kislotalari quyidagi asosiy 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, qolgani 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`shbog` bir nechta bo`lsa ular o`zaro metilen guruhlari bilan ajralgan bo`ladi.

To`yingan 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	Kapril	Oktan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$
10	Kaprin	Dekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
12	Laurin	Dodekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
14	Miristin	Tetradekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
16	Palmitin	Geksadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
18	Stearin	Oktadekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
20	Araxin	Eykozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$
22	Begen	Dokozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$
24	Legnotserin	Tetrakozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$

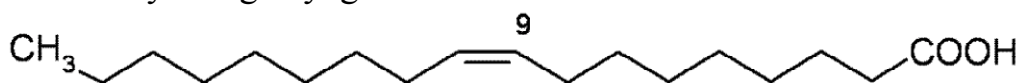
To`yinmagan yog` kislotalari

S soni	Trivial nomi	Sistematik nomi	Qisqa nomlash
16	Palmitoolien	sis-Geksadetsen-9 k-ta	16:1 Δ^9
18	Olien	sis-Oktadetsen-9 k-ta	18:1 Δ^9

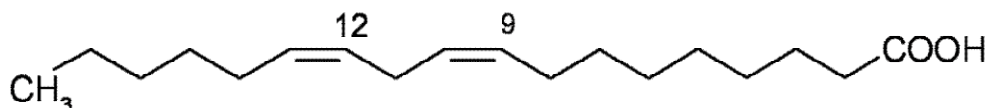
18	Linol	sis, sis-Oktadekadien-9,12 k-ta	18:2 Δ ^{9,12}
18	Linolen	sis, sis, sis-Oktadekatriyen- 9,12,15 k-ta	18:3 Δ ^{9,12,15}
20	Araxidon	sis, sis, sis, sis-Eykozatetrayen5,8,11,14 k-ta	20:4 Δ ^{5,8,11,14}

Tarkibida qo‘shbog‘lar soni ko‘p bo‘lgan yog‘ kislotalarining ahamiyati katta bo‘lib, ular odam organizmi uchun almashmaydigan birikmalar qatoriga kiradi, ya’ni organizm o‘zi sintez qila olmaydi. Ushbu yog‘ kislotalariga linol va linolen kiradi va oziq-ovqat bilan kuniga 5 g atrofida kirib turishi zarur.

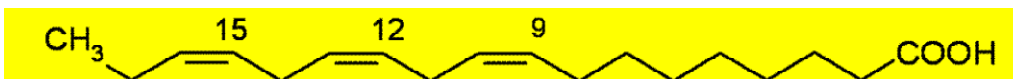
To‘yinmagan yog‘ kislotalari



$C_{17}H_{33}COOH$ Олеиновая кислота



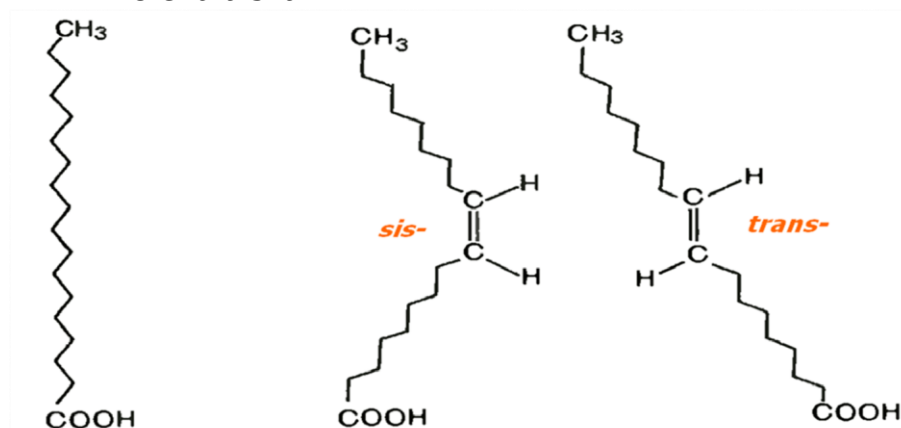
$C_{17}H_{31}COOH$ Линолевая кислота



$C_{17}H_{29}COOH$ Линоленовая кислота

Ushbu kislotalar asosan o‘simlik moylari tarkibida bo‘ladi. Qonda xolesterinni kamaytirish hisobiga odamda ateroskleroz kasalligini profilaktikasi va davolashda qo‘llaniladigan dorivor preparat – linetol tarkibiga kiradi.

Molekula shakli



Stearin k-ta

Olien k-ta

Elaidin k-ta

32-mavzu. Nitrobirikmalar.

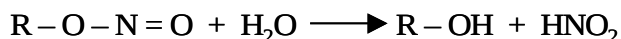
To'yingan nitrobirikmalarining nomlanishi, izomeriyasi va olinish usullari

Tuzilishi. To'yingan nitrobirikmalar $C_nH_{2n+1}NO_2$ yoki $R-NO_2$ umumiy formula bilan ifodalanadilar. Ular nitril kislota efirlari $R-O-N=O$ bilan izomer bo'lib, ulardan quydagi xususiyatlari bilan farq qiladilar.

1. Nitrit kislota efirlari (alkilnitritlar) nitrobirikmalarga qaraganda past haroratda qaynaydilar.

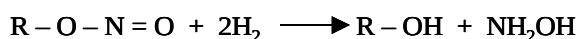
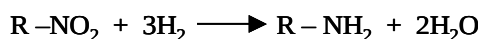
2. Nitrobirikmalar alkilnitritlariga qaraganda kuchli qutblanganlar va ularning dipol momentlari katta.

3. Alkilnitridlar oson gidrolizlanadilar:

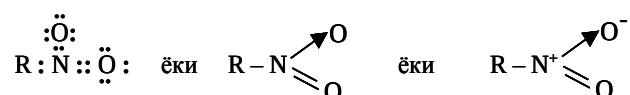


Nitrobirikmalar gidrolizga uchramaydilar.

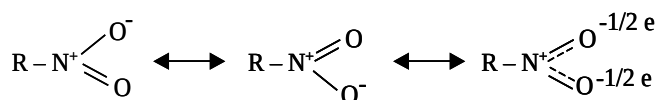
4. Nitrobirikmalar qaytarilganda aminobirikmalar, alkil nitritlardan esa spirtlar va gidroksilamin hosil bo'ladi:



Nitrobirikmalar yarim qutblangan bog'lanish hosil qilib tuzilgan bo'lib, ularning tuzilishini quyidagi oktet formulalar bilan ifodalanshi mumkin:



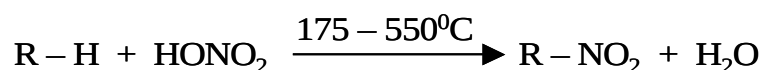
Nitrobirikmalarni yana quydagi formulalar ko'rinishida ifodalaniladi:

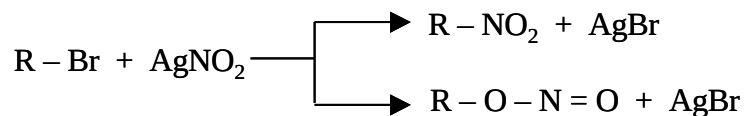


Izomeriyasi va nomlanishi. Nitrobirikmalarning gomologik qatori nitrometan CH_3NO_2 dan boshlanadi. Nitroguruhining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga bo'linadilar va quyidagicha nomlanadilar:

CH_3-NO_2	nitrometan
$CH_3-CH_2-NO_2$	nitroetan
$CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$	1-nitropropan
$CH_3-\underset{\substack{ \\ NO_2}}{CH}-CH_3$	2-nitropropan
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{\underset{\substack{ \\ NO_2}}{C}}-CH_3$	2-metil-2-nitropropan

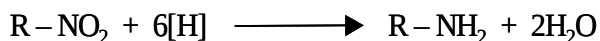
Olinish usullari. Nitrobirikmalarni alkanlarga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirib (Konovalov reaksiyasi) va galoidalkillarga kumush nitrit ta'sir ettirib olinadi.



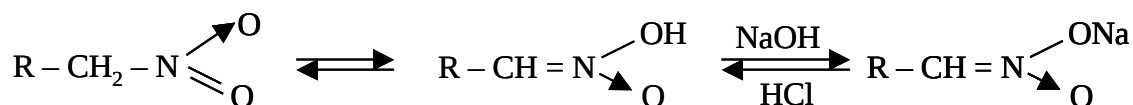


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Nitrobirikmalar yoqimli hidga ega bo'lgan, suvda kam eriydigan suyuqliklardir. Zaharli, parchalanmasdan haydaladi. Tuzilishida to'rttagacha uglerod bo'lgan nitrobirikmalarning zichligi birdan kichik.

1. Nitrobirikmalarning eng muhim xossalari biri ularni qaytarganda aminobirikmalarga aylanishi hisoblanadi:



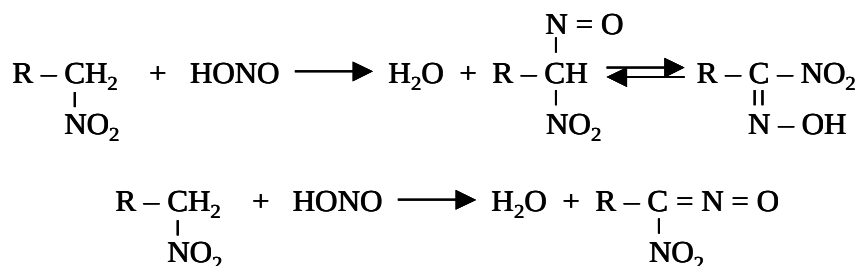
2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar ishqorlarda tuz hosil qilib eriydi. Buning sababi ularning ikki xil tautomer shakl – neytral va psevdokislota shaklida mavjud bo'la olishligi hisoblanadi:



Psevdokislotalar dissotsiatsiyaga uchraydilar, lekin ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladilar.

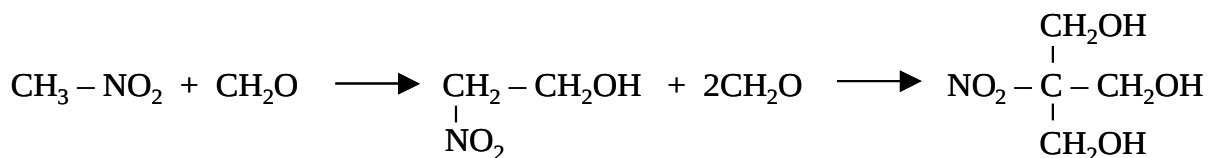
3. Nitrogrupp bilan bevosita bog'langan ugleroddagi vodorod atomlari o'ta qo'zg'aluvchan bo'ladi.

a) Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislota, aldegidlar va boshqalar bilan reaksiyaga kirisha oladilar:



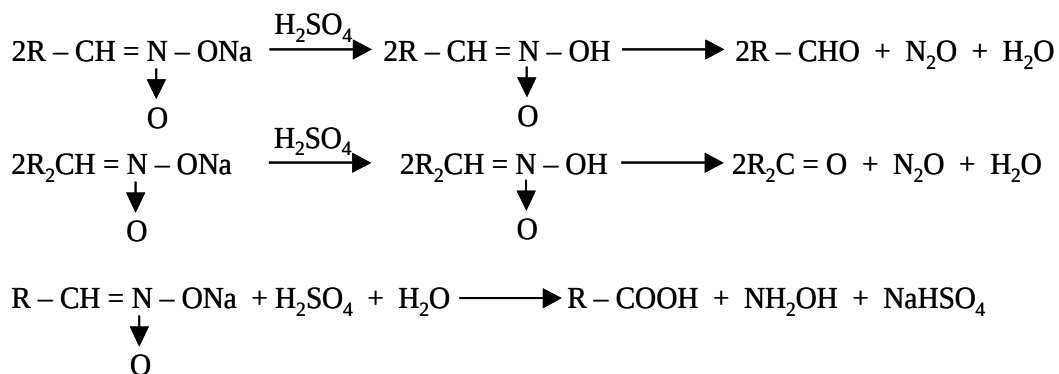
b) Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar aldegidlar bilan reaksiyaga kirishib, nitrospirtlarni hosil qiladilar.

Nitrometan formaldegid bilan reaksiyaga kirishib, trimetilol nitrometanni 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:



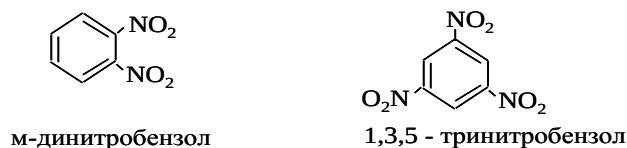
Ishlatilishi. Nitrobirikmalar erituvchi sifatida, aldegid, kislota, keton va boshqalar olishda, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Aromatik nitrobirikmalar

Tuzilishida benzol halqasi bilan birgalikda – NO₂- nitroguruhi ishtirok etadigan birikmalarga nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkiga: nitroguruhi benzol halqasida joylashgan va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadilar va quyidagicha nomlanadilar:

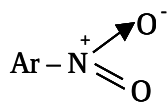


Nitroguruhning soniga qarab nitrobirikmalar mono-, dinitrobirikmalarga :



Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi moddalar, erituvchilar, hid beruvchi moddalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladilar.

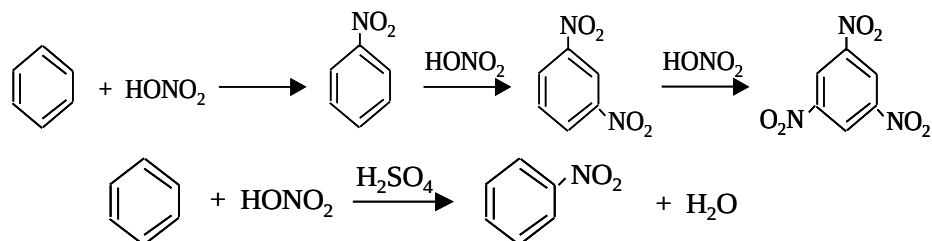
Yog' qator nitrobirikmalari kabi aromatik nitro-birikmalar



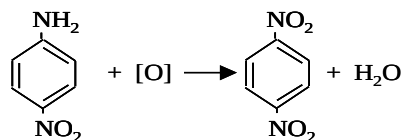
ham yarim qutblangan tuzilishga egadirlar:

Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar

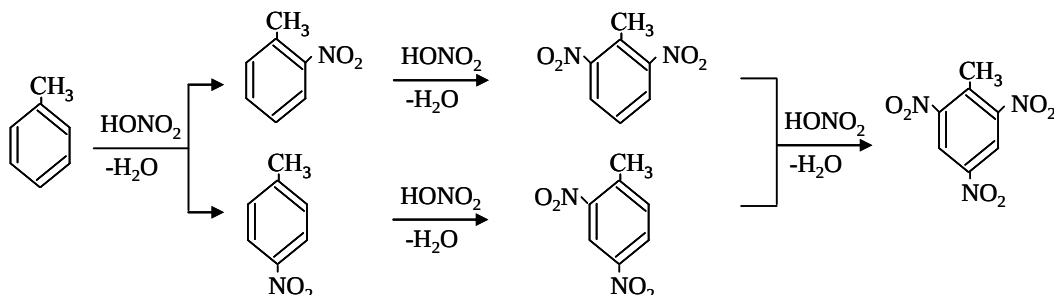
Olinish usullari. Nitroguruhi halqada joylashgan nitrobirikmalar benzol va uning gomologlariga konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) ta'sir ettirib olinadi. Bunda birinchi nitroguruh 50-60⁰C da halqadagi vodorod bilan oson almashadi, ikkinchi nitroguruh qiyinlik bilan almashinadi. Almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga boradi. Uchinchi nitroguruh halqaga juda qiyinchilik bilan kiritiladi. Dinitrobenzol tutovchi nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan qo'shib 5 kun qizdirilganda 45% unum bilan 1,3,5- trinitrobenzol hosil bo'ladi:



di- yoki trinitrobirikmalar tegishli nitroanilinlarni oksidlab olinadi:



Benzolning gomologlari benzolga qaraganda oson nitrolanadilar. Masalan, toluolni nitrolaganda mono-, di- va trinitrotoluollar aralashmasi hosil bo'ladi:



Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga va nitrolanayotgan uglevodorodlarning tuzilishiga bog'liq, benzolni nitrolash uchun 90% li sulfat kislota ishlatiladi. Sulfat kislota konsentratsiyasining 90% dan 80% ga kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligini 3000 marta kamayishiga sabab bo'ladi.

Nitrolash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha. Sulfat kislota eritmasida nitrat kislota quyidagicha dissotsiyanadi:

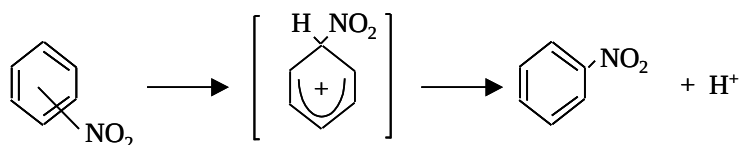


Toza nitrat kislota nitrolash sharoitida quyidagicha dissotsiyanadi:



Aralashmada NO_2^+ - nitroniy ionining bo'lishligi ko'pchilik usullar bilan isbotlangan.

Hosil bo'lgan nitroniy ioni benzol halqasi bilan dastlab π -so'ngra δ -kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ioni) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi.



Ajralgan proton bisulfat ioni bilan birikib sulfat kislalani hosil qiladi.

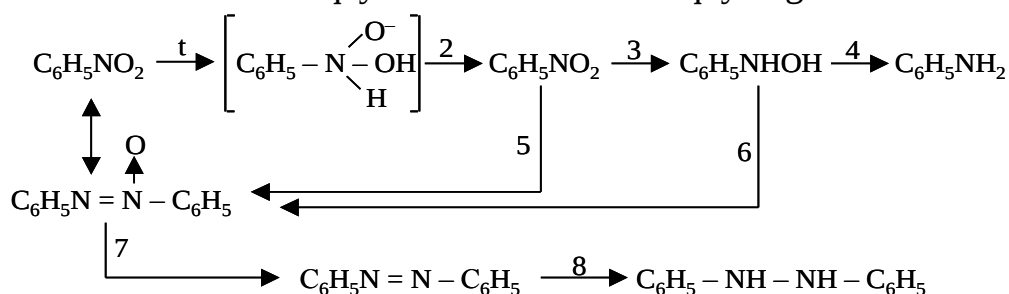
Fizik xossalari. Tuzilishida bitta nitroguruhi bo'lgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, rangsiz yoki och sariq rangli bo'ladi. Suvda erimaydi. Suvdan og'ir. Achchiq danak hidiga ega, zaharli. Nitrobenzol ayniqsa zaharli. Organizmdan juda qiyinchilik bilan chiqib ketadi.

Nitroguruhining qutblanganligi va uning molekula o'rtasidagi kuchli ta'siri sababli nitrobirikmalar yuqori haroratda qaynaydilar.

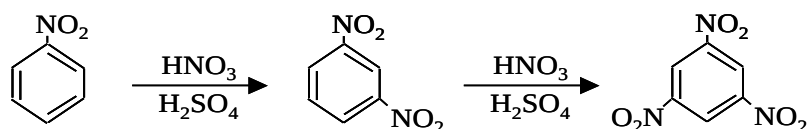
Kimyoviy xossalari. Aromatik qator nitrobirikmalarining tuzilishida nitroguruhi va benzol halqasining bo'lishi va ularning o'zaro ta'siri nitrobirikmalarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

Aromatik nitrobirikmalarni qaytarilganda reaksiya sharoitiga qarab, turli birikmalar hosil bo'radi. Aromatik aminobirikmalar qaytarilish jarayonining oxirgi mahsuloti hisoblanadi. Ular, asosan, nitrobirikmalarni kislotali sharoitda qaytarib olinadilar.

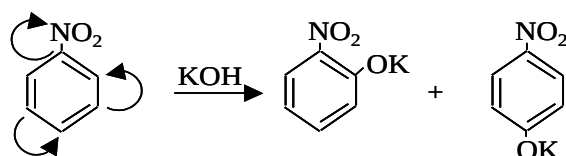
Nitrobenzolni qaytarilish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



2. Nitroguruhi ikkinchi tur yo'naltiruvchi bo'lganligi sababli elektrofil agentlarini meta-holatga yo'naltiradi. Nitroguruhi benzol halqasining reaksiyaga kirishuvchanlik xossasini kamaytiradi.

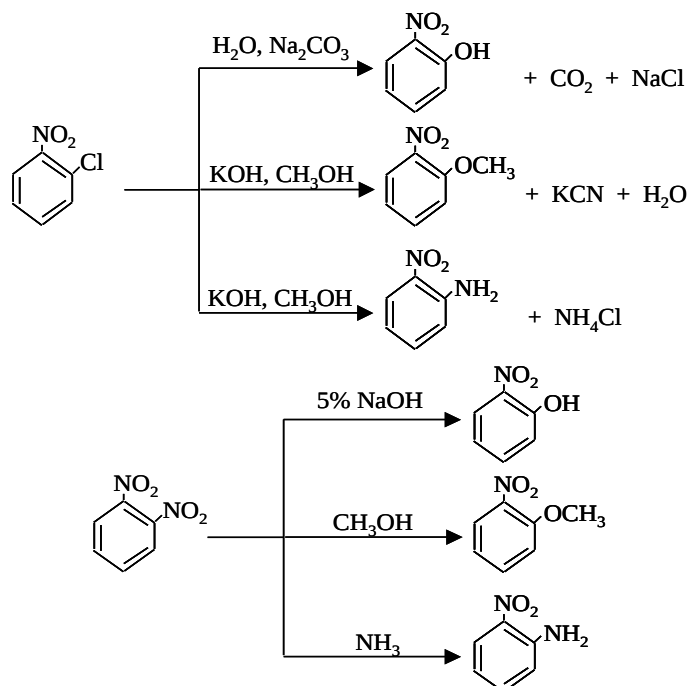


Nukleofil agentlarini esa o- va n-holatlarga yo'naltiradi. Agar nitrobenzolga kukun holdagi o'yuvchi kaliy qo'shib qizdirilsa o- va p-itrofenolyatlar aralashmasi hosil bo'ladi:

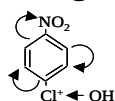


Nitroguruhi kuchli elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli, u o'ziga nisbatan o- yoki p- holatlarda joylashgan atomlar va guruhlariga kuchli ta'sir etadi. Agar nitroguruhiga nisbatan o- yoki p- holatlarda galogayen yoki nitroguruh bo'lsa, ular

(galogen yoki nitroguruh) gidroksil, alkoloksil yoki aminoguruhi bilan oson almashina oladilar:



Nitroguruhga nisbatan o- yoki p- holatlardagi o'rinbosarlarni qo'zg'aluvchanligiga sabab, nitroguruh ta'sirida bu holatlarda elektron bulutining zichligi kamayadi va nisbatan musbat zaryad tutadi. Bu esa xujum qilayotgan nukleofil agentni o- yoki p- holatlardagi o'rinbosarlar bilan almashinishini osonlashtiradi.



Alohida vakillari. Nitrobenzol ko'p miqdorda benzolni nitrolab olinadi. Toza nitrobenzol achchiq danak xidiga ega bo'lgan rangsiz suyuqlik. Suvda erimaydi. Zaharli. Asosan anilin ishlab chiqarishiga sarflanadi.

Trinitrobenzol benzoldan qiyin hosil bo'ladi. Asosan, trinitrotoluolni oksidlab va dekarboksillab olinadi. 172°C da suyuqlanadi, kuchli portlovchi modda.

Nitrotoluollar. Toluollarni nitrolab olinadi. Ular bo'yoqlar uchun xom ashyo bo'lgan taloidinlarni olishda ishlatiladi.

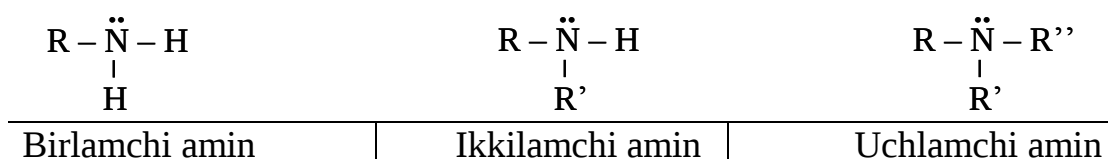
Trinitrotoluol (trotil). Toluolni nitrolab olinadi. $80,6^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan sariq rangli kristall, portlovchi modda.

33-mavzu. Alifatik aminlar.

To'yingan alifatik aminlar

Aminobirikmalarni ammiak molekulasidagi vodorod atomlarini uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin.

Ammiakdagi bitta vodorod radikalga almasha birlamchi, ikkita vodorod almasha ikkilamchi va uchta vodorod almasha uchlamchi amin hosil bo'ladi:

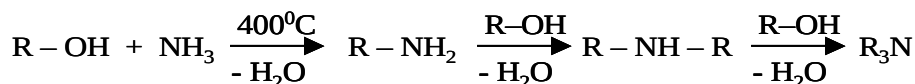


Nomlanishi va izomeriyasi. Aminobirikmalarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminoguruh bilan bog'langan radikal nomi oxiriga amin so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda esa aminobirikma molekulasidagi uglerod atomining soniga qarab, unga mos keladigan to'yingan uglevodorod nomi oldiga «amino» so'zi qo'shib o'qiladi va aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

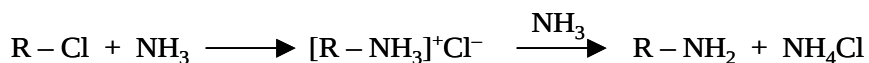
Aminobirikmalar formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_3NH_2	Metilamin	Aminometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etilamin	Aminoetan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Propilamin	1-aminopropan
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	Izopropilamin	2-aminopropan
CH_3NHCH_3	Dimetilamin	Metilaminometan
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Metiletilamin	Metilaminoetan
$(\text{CH}_3)_2\text{N-CH}_2\text{CH}_3$	Dimetiletiamin	N,N-dimetilaminoetan

Olinish usullari. Aminobirikmalarni spirtlar va galoidalkillarga ammiak ta'sir ettirib, nitrobirikmalar, nitril va izonitrillarni qaytarib kislota amidlarini oksidlab olish mumkin.

1. Spirtlarga yuqori haroratda katalizator ishtirokida ammiak bilan ta'sir ettirilganda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi:

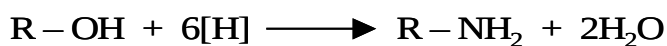


2. Galoidalkillarga ammiak bilan ta'sir etilganda dastlab tuz hosil bo'ladi. Bu tuz ammiak bilan parchalanganda aminobirikma erkin holda ajralib chiqadi:



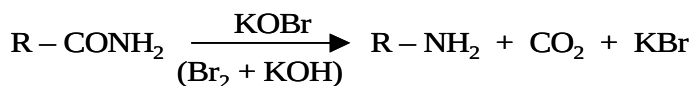
Bu jarayonda ham birlamchi amin bilan birga ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasi hosil bo'ladi.

3. Nitrobirikmalarni qaytarib aminobirikmalar olish usuli 1842 yilda rus kimyogari N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan bo'lib, aminobirikmalarning asosiy qismi sanoatda shu usul bilan olinadi:

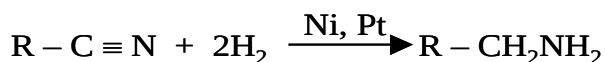


Bunda qaytaruvchi sifatida vodorod va boshqalardan foydalaniladi. Jarayonni neytral, kuchsiz kislotali va ishqoriy muhitlarda olib borish mumkin.

4. Aminobirikmalarni kislota amidlarini parchalab (Gofman reaksiyasi) hosil qilish mumkin:



5. Nitrillar qaytarilganda birlamchi, izonitrillardan esa ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi:

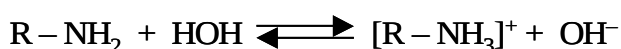


Fizik xossalari. Aminlarning dastlabki vakillari – metilamin, dimetilamin, trimetilamin – oddiy sharoitda gaz. Suvda yaxshi eriydi, ammiak hidiga ega. Qolgan aminlar ammiak hidiga ega bo'lgan suyuqliklardir; yuqori aminlar yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuq yoki qattiq moddalardir. Teng uglerod atomi saqlagan ikkilamchi aminlar birlamchi aminlarga qaraganda past haroratda qaynaydi. Masalan: dietilamin $56^{\circ}C$ da n-butilamin $75^{\circ}C$ da qaynaydi.

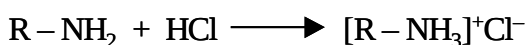
Oddiy aminlar ammiakdan farq qilib havoda yonadi.

Kimyoviy xossalari. Aminlar kimyoviy jihatdan ammiakka o'xshash reaksiyalarga kirishadilar. Ular reaksiya vaqtida nukleofil hususiyatni namoyon qiladilar.

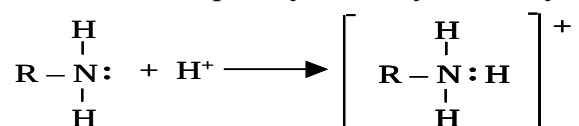
1. Aminlarni suvdagi eritmaları asos xossasiga ega, buni quyidagicha tushuntirish mumkin.



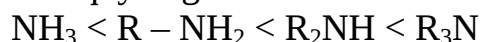
2. Aminlar mineral kislotalar bilan tuz hosil qiladilar.



Aminobirikmalarning asoslik xossasi azot atomidagi juftlashmagan elektronlarning protonni biriktirib olish qobiliyati tufayli namoyon bo'ladi.

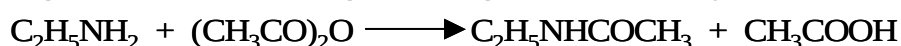


Aminlarning asoslik xossasi quyidagi tartibda ortadi.

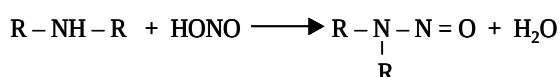
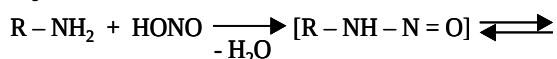


3. Aminlar alkallanish xususiyatiga ega. Buni biz aminlarni olish usullarida ko'rib chiqqan edik.

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 kislota bilan reaksiyaga kirishmaydilar:



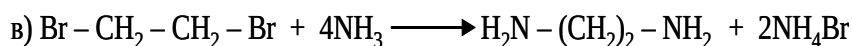
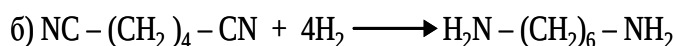
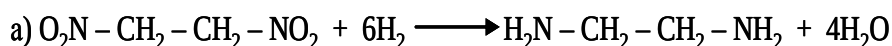
Ishlatilishi: aminlar organik asoslar sifatida, dori-darmonlar, erituvchilar, pestitsidlar sifatida ishlatiladi.

Diaminlar

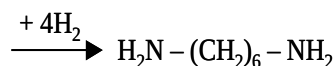
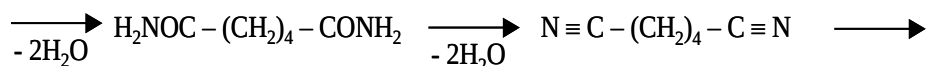
Molekulasida ikkita aminoguruh saqlagan birikmalar diaminlar deyiladi.

Diaminlarning formulasi	Nomlanishi
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	Dimetilendiamin; 1,2-diaminoetan
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	Trimetilendiamin; 1,3-diaminopropan
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_3$	Propildiamin; 1,3-diaminopropan
$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	Geksametilendiamin; 1,6-diaminogeksan

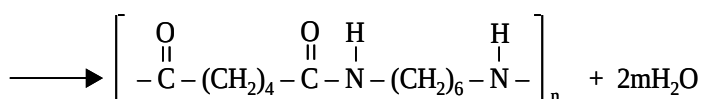
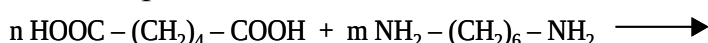
Diaminlar aminlarni olishdagi barcha usullar bilan olinishi mumkin. Masalan:



Geksametilendiamin (GMDA) sanoatda adipin kislotadan quyidagicha olinadi:



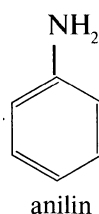
GMDA naylon tolasi olishda ishlatiladi. Naylon tolasi GMDA bilan adipin kislotani o'zaro polikondensatlab olinadi:



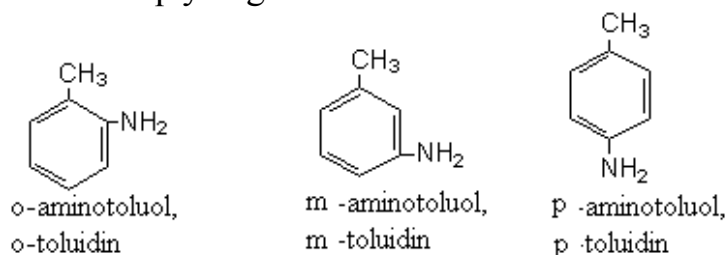
Diaminlar organik kimyoda polimerlar olish, dori-darmonlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

34-mavzu. Aromatik aminlar.

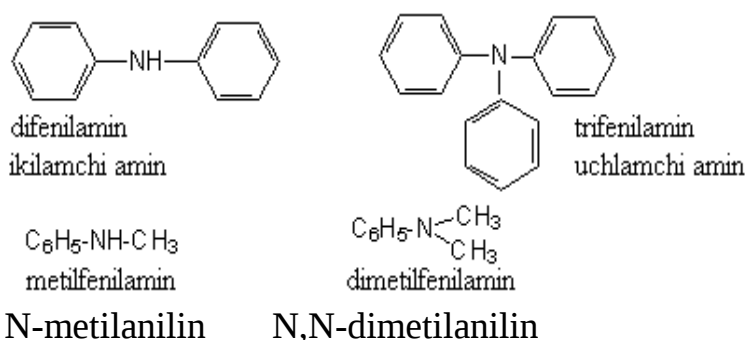
Aromatik yadrosining vodorod atomi o'rnida $-\text{NH}_2$ guruhi tutgan birikmalar aromatik aminlar deb ataladi. Eng sodda aromatik amin bu anilindir.



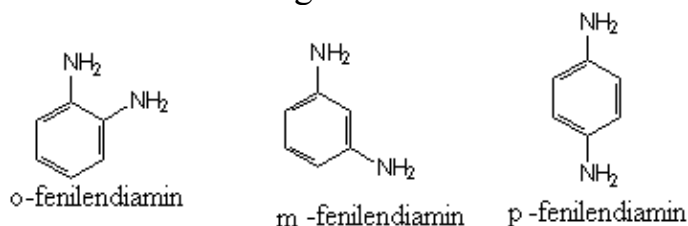
Nomlanishi. Anilinning bitta metil o'rinbosar tutgan gomologi 3 xil izomeriya ko'rinishida bo'ladi va ular quyidagicha nomlanadilar:



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 deb ataladi. Bundan tashqari ular toza aromatik va alkil aromatik aminobirikmalar ko'rinishida ham mavjud bo'ladilar



Aromatik yadroda bir nechta aminoguruh bo'lishi ham mumkin:



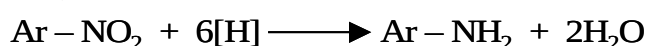
Aminoguruhi yon zanjirda joylashgan aminobirikmalar yog' qator aminobirikmalarning xossalarini takrorlaydilar.

Aminoguruhi benzol halqasida joylashgan aminobirikmalar. Bular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminobirikmalar ko'rinishida mavjud bo'ladilar. Bundan tashqari, ular toza aromatik va alkil aromatik aminobirikmalar ko'rinishida ham mavjud bo'ladilar, masalan $C_6H_5-NH_2$; $C_6H_5NH-CH_3$ va x.k.

Birlamchi aminlar. Birlamchi aminlar $Ar-NH_2$ umumiy formula bilan ifodalanadilar.

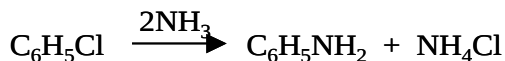
Olinish usullari. Birlamchi aromatik aminobirikmalar asosan quyidagi usullar yordamida olinadilar:

1. Aromatik nitrobirikmalarni qaytarib aromatik aminobirikmalar hosil qilish (N.N.Zinin):

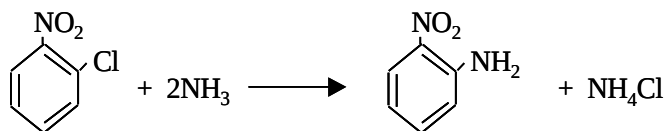


Bu jarayonda qaytaruvchi sifatida temir va xlorid yoki sulfat kislota; kaliy va xlorid kislota; vodorod sulfid yoki ishqoriy metallar sulfidlari, gidrosulfidlari ishlatilishi mumkin. Bundan tashqari hozirgi kunda elektrokimyoviy qaytarish usullari ham keng qo'llanilmoqda.

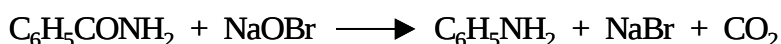
2. Aromatik aminlarni aromatik galogenli birikmalarga ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan galogen atomi kam qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayon yuqori bosim, harorat va mis birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Agar galogenga nisbatan o- yoki p- holatlarda nitroguruh joylashgan bo'lsa, bu holda galogen aminoguruh bilan oson almashinadi:

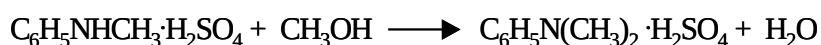


3. Toza aromatik birlamchi aminlarni kislota amidlaridan Gofman reaksiyasi yordamida olish mumkin:

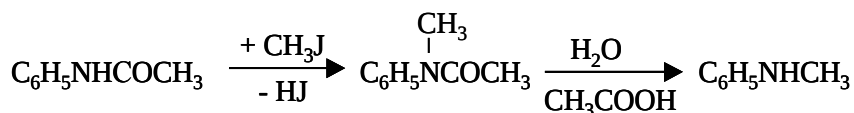


Ikkilamchi aminlar va ularning olinish usullari. Toza aromatik ikkilamchi aminlar Ag–NN–Ag; alkil aromatik ikkilamchi aminlar Ar–NH–Ar umumiy formula bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$ – difenilamin; $\text{CH}_3\text{—NH—C}_6\text{H}_5$ – metilfenilamin (metilanilin).

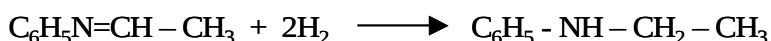
1. Ikkilamchi alkilaromatik aminlar birlamchi aromatik aminlarni galogenalkanlar yoki spirtlar bilan alkillash yordamida olinadilar. Sanoatda alkillash mineral kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan olib boriladi. Bunda ikkilamchi va uchlamchi alkil aromatik aminlar tuzlarining aralashmasi hosil bo'ladi:



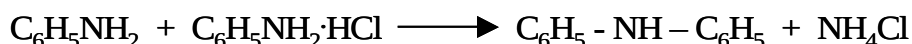
Toza ikkilamchi alkilaromatik aminlarni olish uchun dastlab birlamchi aromatik aminlar atsillanadi va alkillanadi, so'ngra esa gidrolizlanadi:



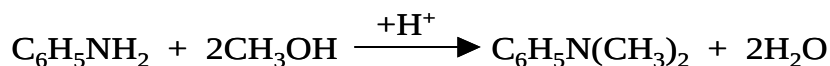
2. Ikkilamchi alkil aromatik aminlar azometillar (infra asoslari) ni gidrogenlab olinishi mumkin:



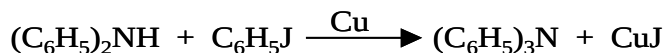
3. Toza aromatik etilanilin birlamchi aminlarni ikkilamchi aminlar tuzlari bilan qizdirib olinadi:



Uchlamchi aminlar. Bularga trifenil amin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$; difenilmetilamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N—CH}_3$; N,N-dimetilanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ va boshqalar misol bo'ladi. Uchlamchi aminlar birlamchi aminlarni alkillab yoki arillab olinadi:



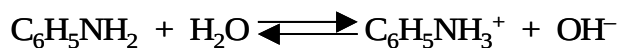
Toza uchlamchi aromatik aminlar ikkilamchi aminlarni arilyodidlar bilan mis kukuni ishtirokida qizdirib olinadilar:



Fizik va kimyoviy xossalari. Aromatik aminlar – suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, yoqimsiz hidga ega. Suvda kam eriydi, zaharli.

Aromatik aminlarning asoslik xossalari yog' qator aminlarnikiga nisbatan kuchsiz ifodalangan.

Masalan, metilaminning dissotsiyanish konstantasi $4,4 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'lsa, anilinniki esa $3,8 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Ularning suvdagi eritmaları asos xossasiga egadir:



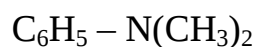
Anilinning asos xossasini metilaminnikiga nisbatan kichiklik sababini azotdagi juftlashmagan elektronlarni benzol halqasidagi elektronlar o'zaro ta'siri va ularning tutash elektron bulut hosil qilishi bilan tushuntirish mumkin:



Bu tutatish tufayli azotdagi juftlashmagan elektronlarning protonini biriktirib olish qobiliyati kamayadi.

Benzol–halqasida elektroakseptor guruhining bo'lishi ham aromatik aminlarning asosli xossasini kamayayishiga sabab bo'ladi. Masalan, o-, m- va p-nitroanilinlarning asos xossalari $1 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-12}$ va $1 \cdot 10^{-24}$ ga teng.

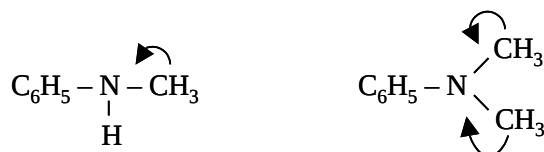
Alkilaromatik aminlarning asosli xossalari birlamchi aminlarnikiga qaraganda kattadir. Masalan,



$$K = 7,1 \cdot 10^{-10}$$

$$K = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Bunga sabab, alkil guruhlar o'z elektron bulutlari zichligini azot atomi tomon siljitadilar:

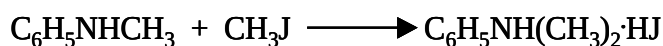
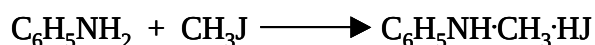


Bu, o'z navbatida azot atrofida elektron buluti zichligini keskin ortishiga sabab bo'ladi va bunday amin kuchli asos xossasiga ega bo'ladi.

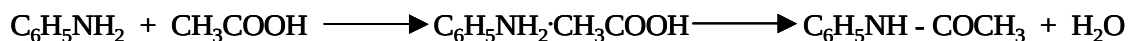
Toza ikkilamchi aromatik aminlarni asoslik xossasi birlamchi aminlarnikiga qaraganda kichik bo'ladi. Bunga sabab fenil guruhi elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli azotdagi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Uchlamchi toza aromatik aminlar asos xossasini namoyon etmaydilar.

Aromatik aminlar aminoguruh va benzol halqasi hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

1. Alkilaminlarga o'xshash birlamchi va ikkilamchi aminlar azotdagi vodorodni alkil guruhiga almashtira oladilar. Bu jarayondan ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olishda foydalaniladi:

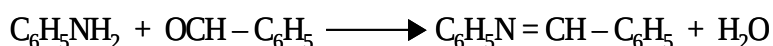


2. Birlamchi va ikkilamchi aminlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilganda, azotdagi vodorodlar kislota qoldig'iga almashinadi. Masalan, anilinga sirka angidridi yoki sirka kislota qo'shib qizdirilganda atsetanilid hosil bo'ladi:

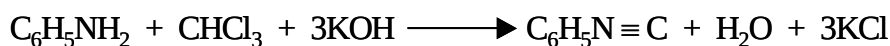


Aminlarning atsil hosilalari kislota amidlariga o'xshab, asos xossasiga ega emas, ular kristall moddalar bo'lib, yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lganliklari uchun alohida aminlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladilar.

3. Birlamchi aromatik aminlarni aldegidlar bilan qo'shib sekin qizdirilganda azometinlar, Shiffa asoslari hosil bo'ladi:

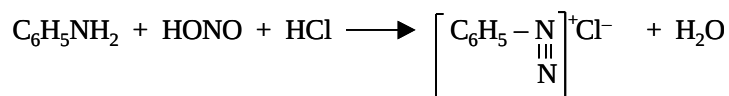


4. Birlamchi aromatik aminlarni xloroform va ishqorning spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda karbilaminlar yoki izotsianidlar hosil bo'ladi. Izotsianidlar o'ta qo'lansa hidga ega.

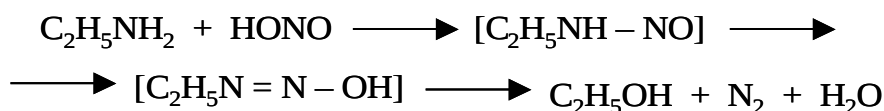


Bu reaksiya birlamchi aminlarni aniqlashda ishlatiladi.

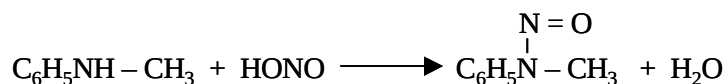
5. Birlamchi aromatik aminlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi g'oyat katta ahamiyatga ega. Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi. Diazoniyl tuzlari kimyoviy jihatdan g'oyat faol birikmalar bo'lib, ular turli birikmalarni olishda dastlabki modda bo'lib ishlatiladilar. Bu haqda diazo- va azobirikmalar bo'limida to'liq tanishib chiqamiz:



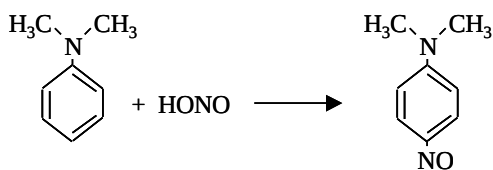
Avval ko'rib o'tganimizdek yog' qator aminlari bu sharoitda spirtlarni hosil qiladilar:



Ikkilamchi aminlarga nitrat kislota bilan ta'sir etilganda nitroza aminlarni hosil qiladilar:

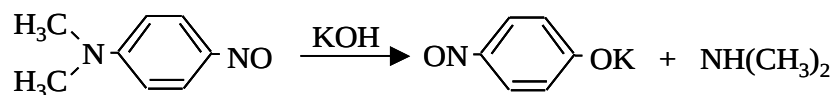


Uchlamchi aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda, ular nitroza guruhini p-holatga yo'naltiradilar:

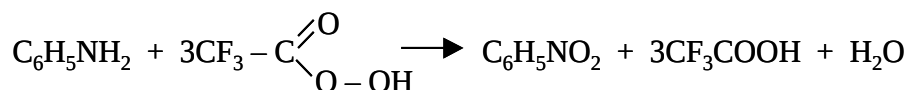


para-nitrozodimetilanilin

1) p-nitrozodialkylanilinlar ishqorlar ishtirokida nitrozon ion va ikkilamchi anilinlarga parchalanadilar:

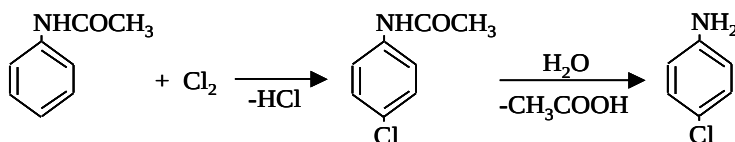
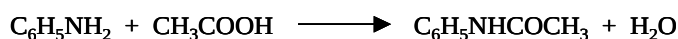


7. Aminlarning oksidlanishi. Aromatik aminlar yog' qator aminlariga qaraganda oson oksidlanadilar. Ular, hatto uzoq saqlanganda ham oksidlanib ketadilar, anilinni xromli aralashma bilan oksidlanganda qora bo'yoq «qora anilin» hosil bo'ladi. Aromatik aminlar triftoratsetil gidroperoksidi bilan oksidlangan tegishli nitrobirikmalarni hosil qiladilar:

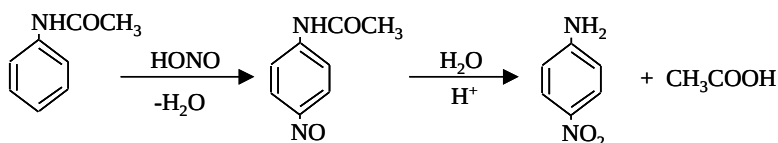


8. Benzol halqasidagi aminoguruhga nisbatan o- va p-holatdagi vodorod atomlari yuqori qo'zg'aluvchanlikka ega. Shuning uchun aromatik aminobirikmalar almashinish reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda almashinish asosan p-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

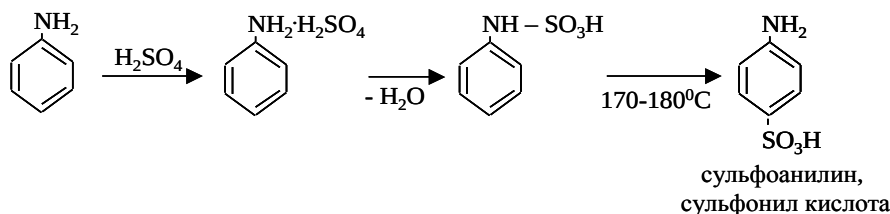
Aromatik aminlarni galogenlanganda asosan bir necha modda aralashmasi hosil bo'ladi va jarayon aromatik aminning oksidlanishi bilan birga sodir bo'ladi. Shuning uchun galogenlashda toza aromatik amin emas, balki uning atsil hosilasidan foydalaniladi:



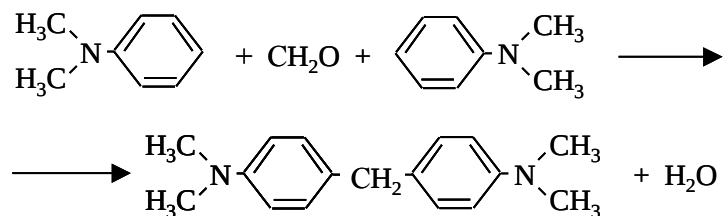
Aromatik aminobirikmalarni bevosita nitrolab bo'lmaydi, chunki bunda nitrat kislota aminoguruhni oksidlab yuboradi. Shuning uchun dastlab aminoguruh himoyalanaadi, ya'ni aromatik guruh atsilanadi va so'ngra nitrolanadi. Hosil bo'lgan nitroatsetinilidni gidrolizlanganda nitroanilin hosil bo'ladi:



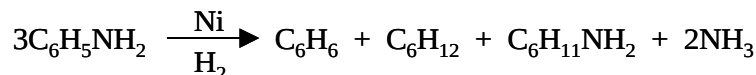
Aromatik aminlarni sulfolanganda ham p-izomer hosil bo'ladi:



9. Aromatik halqadagi vodorodlar o'ta qo'zg'aluvchan bo'lganligi tufayli uchlamchi aminlar turli molekulalar bilan jiplashish reaksiyalariga kirisha oladilar. Masalan, dimetilanilinga chumoli aldegi 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.

Dimetilanilin – 193°C da qaynaydigan suyuqlik, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Difenilamin – 54°C da suyuqlanadigan kristall modda. Bo'yoqlar tayyorlashda, poroxni barqarorlashtirishda ishlatiladi.

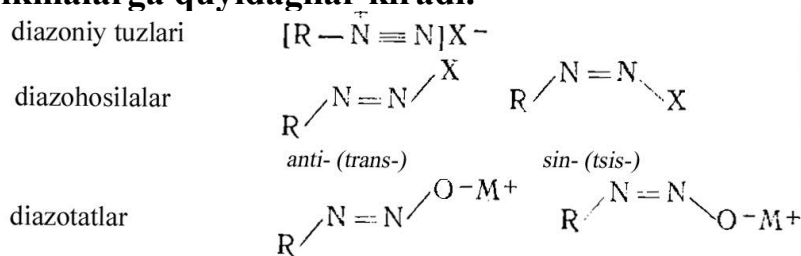
Toluidinlar – tegishli nitrotoluollarni qaytarish orqali olinadilar. Bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladilar.

36-mavzu. Diazo- va azobirikmalar

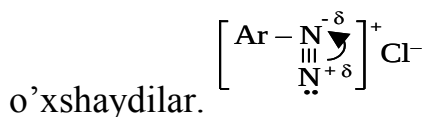
Diazo va azobirikmalarning nomenklaturasi

Uglevodorod qoldig'idagi bitta uglerod bilan birikkan =N₂ yoki -N₂⁺X⁻ (diazo guruh, diazoni guruh) guruh tutgan birikmalar diazo birikmalar deyiladi. Ular ichida aromatik qatorning diazobirikmalari muhim ahamiyatga ega.

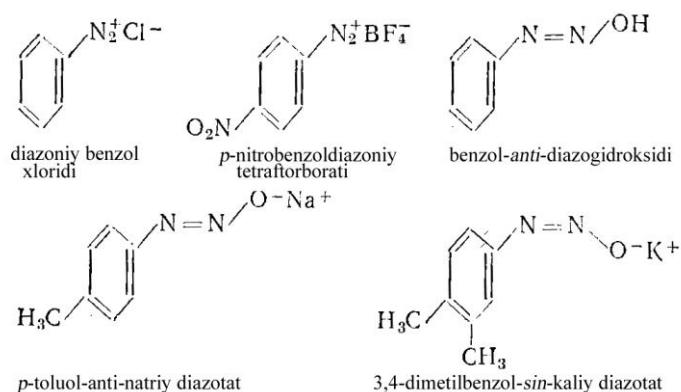
Diazo birikmalarga quyidagilar kiradi.



Diazobirikmalarning eng muhim vakillari diazoni tuzlari hisoblanadi. Diazoni tuzlari diazokation va aniondan tashkil topgandirlar, masalan: [C₆H₅N₂]⁺Cl⁻ benzol diazoni xlorid. Diazoni tuzlari tabiatlariga ko'ra ammoniyli tuzlarga



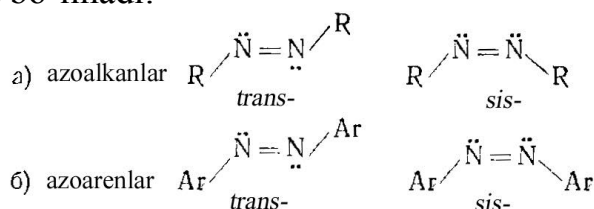
Nomenklaturasi.



Azobirikmalarning nomenklaturasi

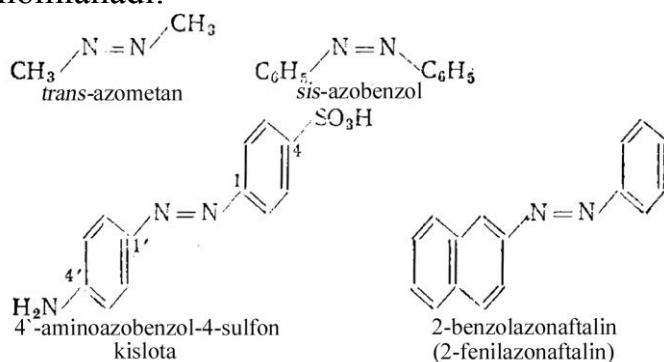
Azo birikmalar N=N guruh (azoguruh) tutib, u ikkita uglevodorod qoldig'i bilan birikkan bo'ladi.

Azo birikmalar azot atomi birikkan uglevodorod qoldig'i tabiatiga bog'liq ravishda quyidagilarga bo'linadi:



N=N qo'shbo'g'iga nisbatan o'rinbosarlarni joylashishi ikki xil bo'lishi mumkin: trans- (yoki anti-) va tsis (yoki sin-).

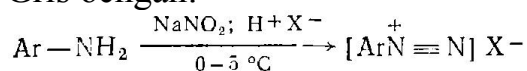
Bir xil o'rinbosarli azo birikmalar nomi uglevodorod nomi va azo-old qo'shimchasidan hosil bo'ladi. Ushbu birikmalar hosilalari almashingan asosiy birikmalar kabi nomlanadi; agar azo guruhda turli o'rinbosarlar bo'lsa, ular ayrim nomlanadi:



Diazobirikmalarning olinishi. Diazotirlash reaksiyasi. Reaksiya mexanizmi.

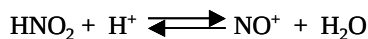
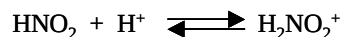
Olinish usullari. Diazobirikmalar birlamchi aromatik aminlarga diazotirlovchi agent ta'sir ettirib olinadi. Birlamchi aromatik aminlardan diazobirikma hosil qilish reaksiyasiga **diazotirlash reaksiyasi** deyiladi. Diazotirlashda birlamchi aromatik aminga nitrat va birorta boshqa mineral kislota aralashmasi bilan ta'sir ettiriladi. Nitrit kislota beqaror kislota bo'lganligi sababli uning o'rniga nitrit kislota tuzi bilan ta'sir ettiriladi. Reaksiya past haroratda (0-5°C) da olib boriladi.

Reaksiyani 1858 yilda P. Gris ochgan:

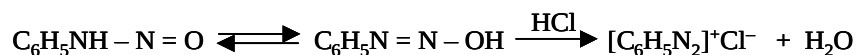
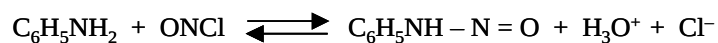
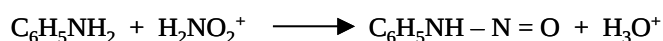
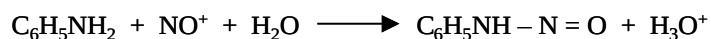


Reaksiya mexanizmi. Diazotirlash reaksiyasi mexanizmi juda murakkab bo'lib, bunda oraliq mahsulot sifatida N-nitrozoamin hosil bo'ladi deb hisoblanadi:

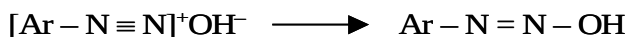
Aromatik aminlardan diazobirikmalar hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Nitrit kislota kislotali muhitda bir necha diazotirlovchi agentlar (H_2NO_2^+ ; N_2O_3 ; NO^+ ; NOCl) ni hosil qilishi mumkin, ya'ni



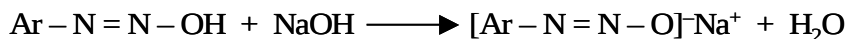
Yuqoridagi diazotirlovchi agentlar ma'lum sharoitda aromatik aminlar bilan ta'sir etishlari natijasida dastlab nitrozoaminlarni hosil qiladilar. Nitrozoaminlar kislotali muhitda oson diazoniyl tuzlariga aylanadilar, masalan:



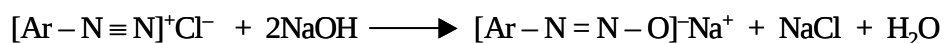
Diazoniyl tuzlari eritmalariga ishqor ta'sir ettirilganda diazogidratlar hosil bo'ladi:



Diazogidratlar erkin holda ajratib olinmagan. Ular suvli eritmalarida amfoter xususiyatga egalar. Kislota ta'sir ettirilganda diazoniyl tuzlarini, ishqorlar ta'sirida esa **diazotatlarni** hosil qiladilar:



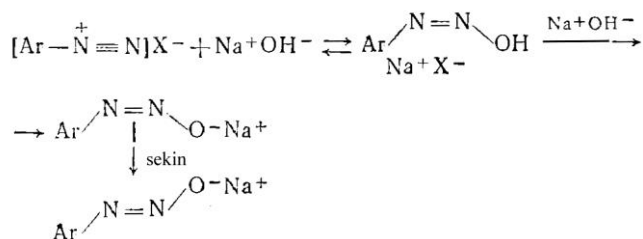
Diazoniyl tuzlarining ishqorlar bilan reaksiyasini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



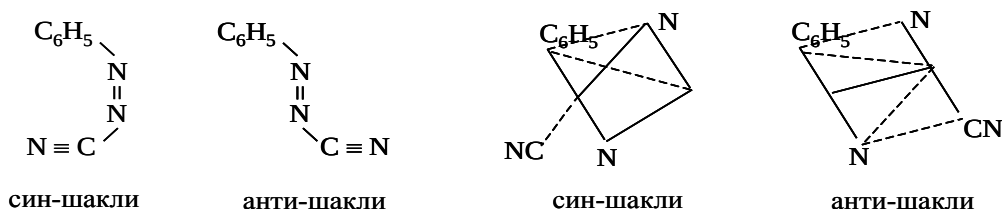
Diazotatlar nisbatan barqaror birikmalar, suvda yomon eriydilar.

Diazotatlarning sin-anti shakllari. Har bir diazoniyl tuziga ikkita diazotat mos keladi. Eritmadan ajraladigan diazotat diazoniyl tuzini ayrim xossalarni saqlab qoladi (masalan, suvli eritmalarida fenollar, arilaminlar bilan azobirikish reaksiyalarini beradi). Saqlash yoki kristallizatsiyadan keyin ikkinchi diazotat (izo-diazotat) olinadi, u azobirikish reaksiyalariga kirishmaydi. Diazotat eritmalariga kislota qo'shganda yana diazoniyl tuzi hosil bo'ladi. A. Ganch (1894) ikkita diazotat mavjud bo'lishini sin-anti-izomeriya bilan tushuntirgan. Ishqoriy muhitda diazoniyl ionini gidroksil ionini birlashtirib sin-diazotatga o'tadi, u esa sekin anti-izomerga aylanadi.

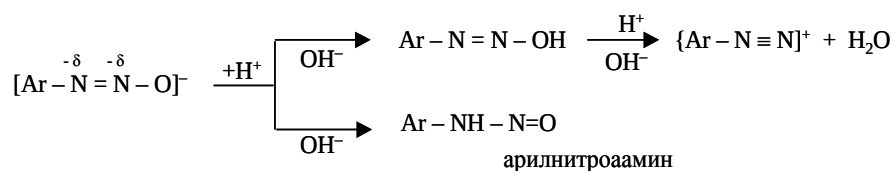
Izomerlanishni qizdirib yoki benzol xalqasiga elektrono akseptor guruhlar kiritib tezlatish mumkin. Masalan, 20°C da sin-p-nitrobenzoldiazotat bir necha sekund ichida anti-izomerga o'tadi:



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:

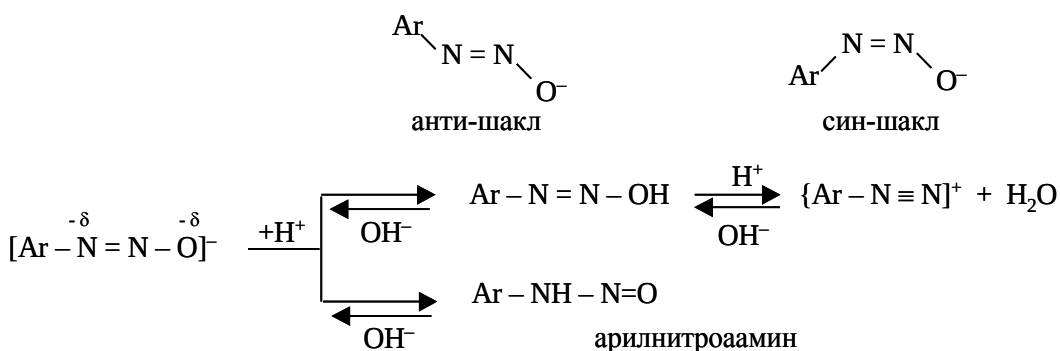


Diazotatga kislota bilan ta'sir etilganda ikkita shakldagi birikma – diazogidrat va nitrozoamin hosil bo'ladi:



Amilnitroza suvda yomon eriganligi tufayli cho'kadi. Diazogidrat kislotali muhitda asta-sekinlik bilan diazoniy tuziga o'tadi. Diazobirikmalar eritmasida diazokation $(\text{ArN}_2)^+$ va diazoanion $(\text{ArN}_2\text{O})^-$ mavjud bo'ladi.

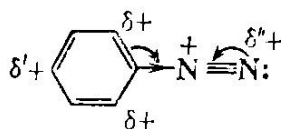
Diazobirikmalarning bir-biriga o'tish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



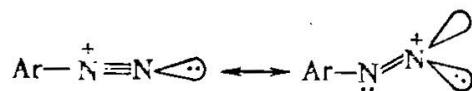
Diazobirikmalarning fizik xossalari.

Fizik xossalari: Arendiazoniy tuzlari rangsiz, suvda yaxshi eruvchan kristall moddalar. Birikmalar beqaror, ayrimlari portlovchi. Ayniqsa perxloratlari va nitratlari xavfli, ular ishqalanish va qizdirishdan portlaydilar. Tetraflorboratlari va boshqa kompleks anionli tuzlari barqaror hisoblanadi.

Arildiazoniy ioni tutash ion hisoblanadi, unda arenni π -elektronli sistemasi va diazoniy guruhining uch bog'i orasida kuchli ta'sir mavjud:

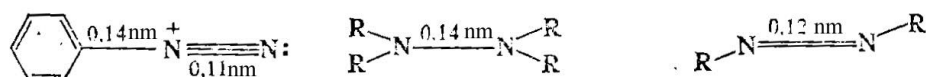


Azotni ikkala atomi ham sp-gibridlangan xolatda bo'ladi, bunda bitta azot atomi musbat zaryadlangan. Bu esa diazoniy guruhida elektron siljishiga olib keladi:



Azotni ikkinchi atomi qisman musbat zaryadga ega bo'ladi. Bu mezomer chegara struktura bilan ifodalanishi mumkin, bunda musbat zaryad to'liq ushbu azot atomida lokallashgan bo'ladi. Ikkinchi azot atomi diazoniyl tuzlari reaksiyalarida asosiy reaksiya markaz vazifasini bajaradi.

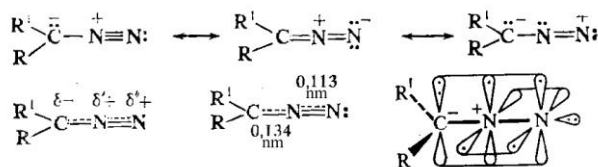
Rentgenostruktur taxlillar natijalariga ko'ra, C – N – N bog' chiziqli bo'lib, N – N bog' uzunligi uch bog' uzunligiga mos kelar ekan:



Organik birikmalarda diazoniyl guruhi kuchli elektronoakseptor guruhlariga kiradi, u nitroguruhga nisbatan kuchli ta'sir ko'rsatadi. Arendiazoniyl ioni kuchli elektronoakseptor hisoblanadi.

Diazoalkanlar – sariq rangli gaz yoki suyuq moddalar, barchasi portlovchi va zaharli. Masalan, diazometan CH_2N_2 qaynash harorati -23°C bo'lgan gaz, toza xolda oson portlaydi. SHuning uchun diazometanni efirdagi eritmasi ishlatiladi.

Diazoalkanlarning asosiy guruhi C – N – N chiziqli tuzilishga ega. O'ziga xos tutash sistema hosil bo'ladi, uni bir nechta mezomer strukturalar yoki bitta bog'lari to'g'rilangan struktura bilan ifodalash mumkin:

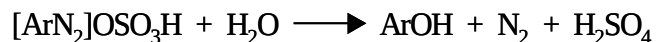


Diazobirikmalarning kimyoviy xossalari.

Diazoniyl tuzlari reaksiyaga o'ta oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, aromatik aminlardan turli kimyoviy birikmalarni sintez qilishda katta istiqbollarni ochadi. Diazoniyl tuzlarining o'zgarish reaksiyalarini ikkiga bo'lish mumkin: azot ajralish bilan boruvchi reaksiyalar va azot ajralmaydigan reaksiyalar.

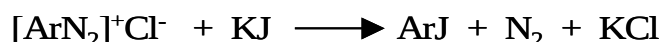
Diazobirikmalarning azot ajralib chiqishi bilan boruvchi reaksiyalari.

1. Diazoniyl tuzlari eritmasini kislotali muhitda qizdirilganda azot ajralib chiqib fenollar hosil bo'ladi:



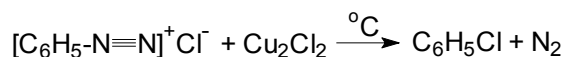
Bunda diazobirikmaning sulfat kislota bilan hosil qilgan tuzidan foydalanish maqsadga muvofiq. Buning sababi, boshqa kislotalar bilan qo'shimcha reaksiyalar borishi mumkin.

2. Diazoniyl tuzlarini kaliy yodid bilan qo'shib qizdirilganda diazoguruhi yod bilan almashadi.

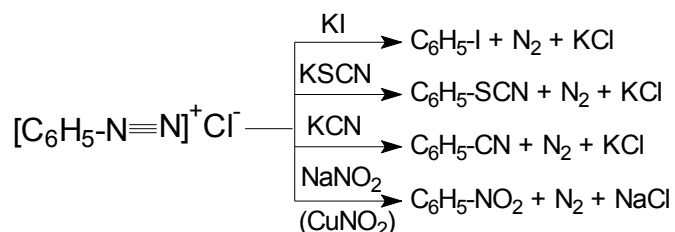


3. Diazoguruhning boshqa qoldiqlar bilan almashinishi katalizatorlar ishtirokida boradi. Katalizator sifatida kukun holidagi mis yoki uning tuzlari ishlatiladi. Bu **Gatterman-Zandmeyer reaksiyasi** deyiladi:

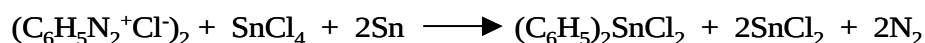
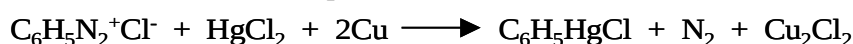
Mis tuzlari ishtirokida diazoniyl tuzlari quyidagicha parchalanadilar: Bunda **xlорbenzol** hosil bo'ladi.



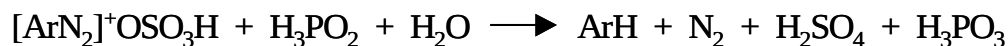
Diazoguruhni boshqa qoldiqlarga almashinishiga misollar keltiramiz: Bu reaksiyalarda **Benzonitril, yodbenzol, nitrobenzol** va boshqalarning hosil bo'radi.



4. Diazoniy tuzlari simob, qalay xloridlari bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladilar:



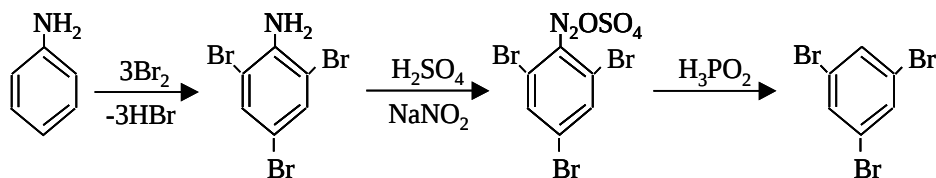
5. Diazoniy tuzlari qaytarilganda diazoguruhi vodorod bilan almashinadi. Qaytaruvchi sifatida fosfat kislota, chumoli aldegidi yoki spirtlardan foydalanish mumkin:



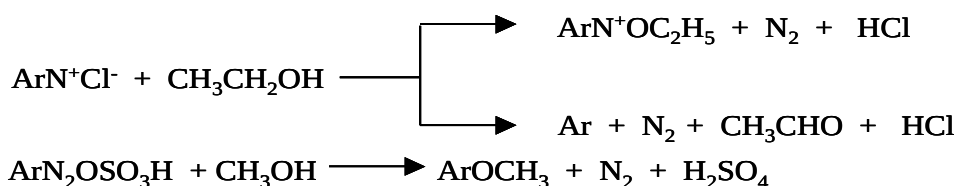
Qaytarishni chumoli aldegidning ishqordagi eritmasi bilan olib borish mumkin:



Diazoniy tuzlarining qaytarilish reaksiyasidan foydalanib, ayrim olinishi qiyin bo'lgan birikmalarni sintez qilib olish mumkin:



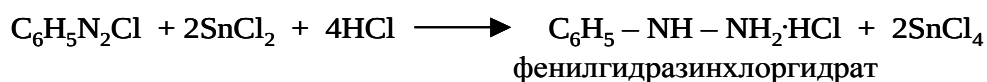
Qaytaruvchi sifatida ayrim hollarda alifatik spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida aromatik uglevodorod yoki oddiy efir hosil bo'lishi mumkin:



Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmasdan boradigan reaksiyalari.

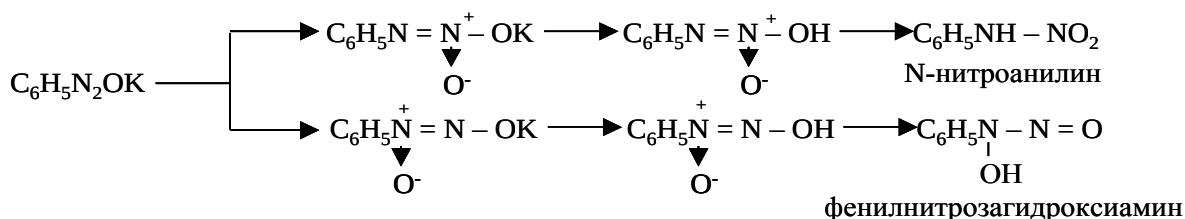
Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalariga ularni qaytarish, oksidlash va azoqo'shish reaksiyalari misol bo'radi.

1. Diazobirikmalarning qaytarilishi. Diazobirikmalar asta-sekinlik bilan qalay xloridini xlorid kislotadagi eritmasi bilan qaytarilganda arilgidrazinlarining tuzlari hosil bo'radi:



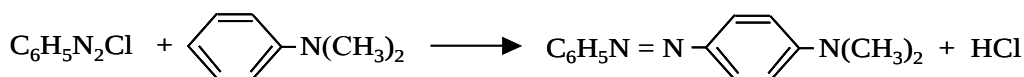
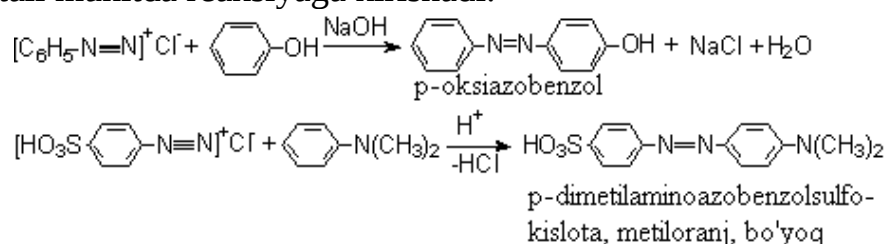
Arilgidrazinlar bo'yoqlar hamda tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladilar.

2.Diazobirikmalarning oksidlanishi. Diazotatlar vodorod peroksid bilan oksidlanganda nitroaminlar va nitrozogidroksilaminlar hosil bo'ladilar:



3.Azoqo'shish reaksiyalari. diazoniyl tuzlari fenollar, naftollar aromatik aminobirikmalar bilan azoqo'shish reaksiyalariga kirishadilar.

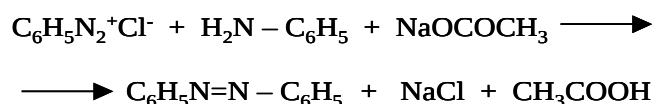
Ushbu reaksiya natijasida muhim ahamiyatga ega bo'lgan azobo'yoqlar olinadi. Diazoniyl tuzlari fenollar bilan kuchsiz ishqoriy muhitda, aromatik aminlar bilan esa kislotali muhitda reaksiyaga kirishadi:



Azobirikish reaksiyalari har doim p-holatga, agar u band bo'lsa o-holatga yo'naladi

Azoqo'shish elektrofil almashinish reaksiyasiga mansub bo'lib, elektrofil agent sifatida diazokation ishtirok etadi.

Agar dastlabki modda sifatida birlamchi va ikkilamchi aminlar olinsa, bunda diazoaminlar hosil bo'ladi. Reaksiya neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda boradi:



Hosil bo'lgan diazoamin birikma kislota ishtirokida qizdirilganda aminoazobirikmaga aylanadi:



Bu reaksiyada oraliq modda sifatida diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi.

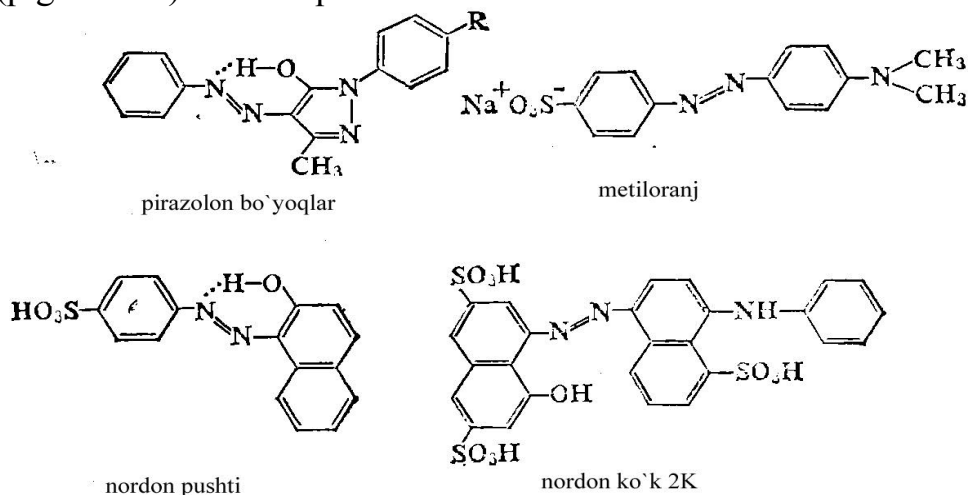
Azobo'yoqlar haqida tushuncha. Xromofor va auksoxrom guruhlar.

Azobirikmalarni tuzilishida xromofor guruh – N=N- bo'lib, ular nurning ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan spektrini yutganligi sababli rangli bo'ladilar. Oksi- va aminoazobirikmalar bo'yoq sifatida ishlatiladilar. Oksi- va aminoguruhlar(OH, NH₂, N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂ va b.) rangni kuchaytiruvchi (auksoxrom) lar hisoblanadilar. Bundan tashqari, nitro, sulfoguruhlar ham bo'lishi mumkin. Agar bo'yoqlarning tuzilishida –SO₃H sulfoguruh bo'lsa, bunday bo'yoqlar suvda eriydilar.

Ko'pgina azoarenlar ko'zga ko'rinadigan sohada intensiv nur yutadilar va gazlama, qog'oz, polimer moddalar va boshqalarni bo'yashda ishlatilishi mumkin.

Azo bo'yoqlar juda ko'p bo'lib, ularning rangi sariqdan boshlanib, ko'k, yashil va deyarli qora bilan tugaydi. Azo bo'yoqlar suvda eruvchan (sulfokislotalar va

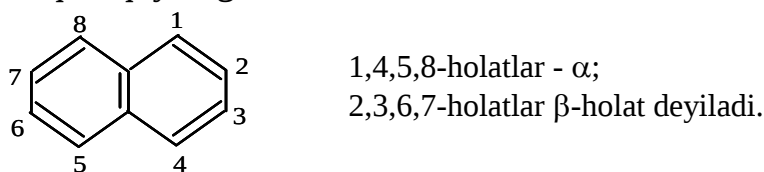
ularning tuzlari, aminlar tuzlari), suvda erimaydigan, ammo yog'larda eriydigan, kam eriydigan (pigmentlar) va boshqalar bo'lishi mumkin:



37-mavzu. Ko'p xalqli aromatik uglevodorodlar.

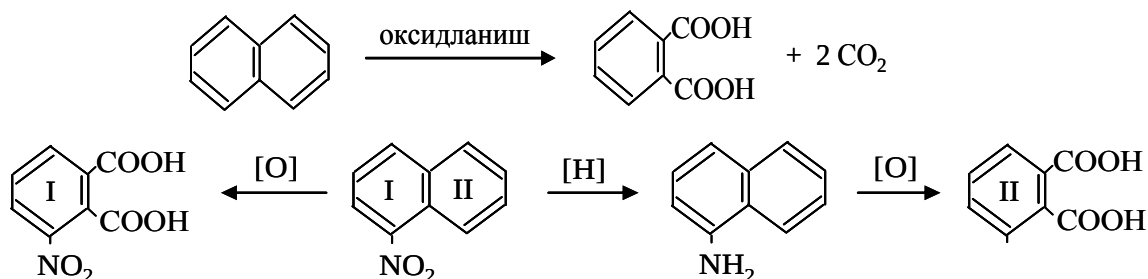
Ko'p xalqli aromatik uglevodorodlarga naftalin va antratsen misol bo'ladi. Naftalin va uning hosilalari toshko'mir smolasining 230-270°C da qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Naftalinning tarkibi 1838-yilda A.A. Voskresenskiy tomonidan, tuzilishi esa 1866 yilda Erlenmeyer tomonidan aniqlangan.

Naftalinning tuzilishi. Naftalinning ikki benzol halqasidan tashkil topgan. Naftalin halqasi quyidagicha ifodalanadi:



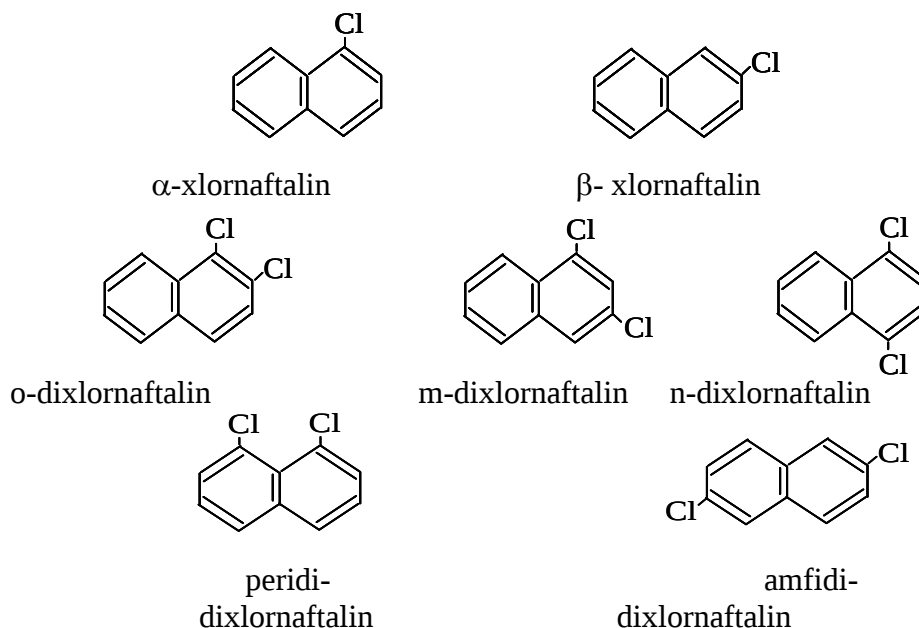
Naftalinni tuzilishi quyidagicha aniqlanilgan. Naftalinni oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi. Bu naftalindagi bitta halqa benzol halqasi ekanligini ko'rsatadi. Naftalinni nitrolab, so'ngra oksidlaganda esa 3-nitroftal kislota hosil bo'ladi.

Nitronaftalinni qaytarilganda naftilamin hosil bo'ladi. Naftilamin oksidlanganda ftal kislotaga aylanadi. 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:



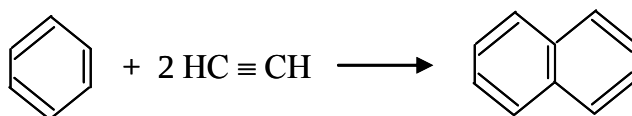
1,5- va 2,6-ikki almashgan naftalinlarning dipol momentlarining mavjud emasligi naftalindagi ikkala benzol halqasini ham bir tekislikda yotishligini ko'rsatadi.

Naftalinning bir almashgan hosilasining 2 ta izomeri, 2-almashgan hosilasining esa 5 ta izomeri bor, masalan:

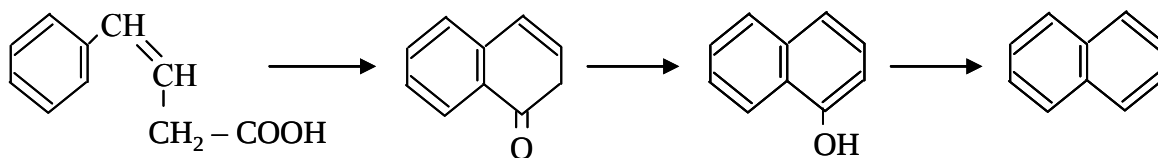


Olinish usullari. Naftalin asosan toshko'mir smolasidan ajratib olinadi. Uni laboratoriya sharoitida quyidagi usullar bilan olish mumkin.

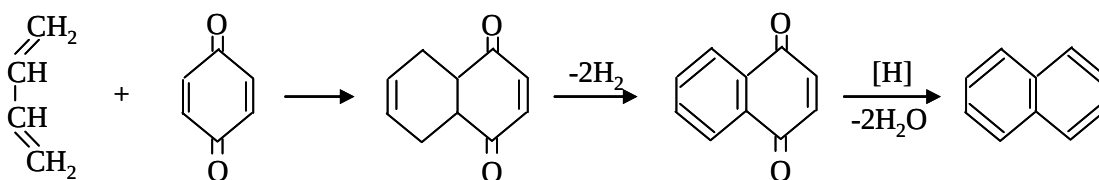
1. Benzol bilan atsetilen aralashmasini yuqori haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda naftalin hosil bo'ladi:



2. Fenilizokroton kislota qizdirilganda naftal hosil bo'ladi, Naftalni qaytarib esa naftalin olinadi:



3. Divinil bilan xinonni biriktirib, so'ngra degidrogenlab va qaytarilganda ham naftalin hosil bo'ladi:

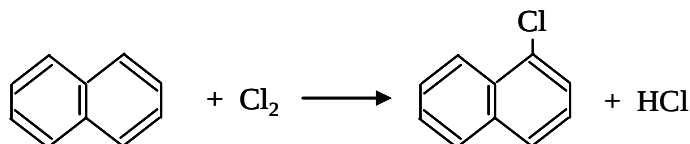


Fizik xossalari. Naftalin 80°C da suyuqlanadigan kristall modda, uchuvchan.

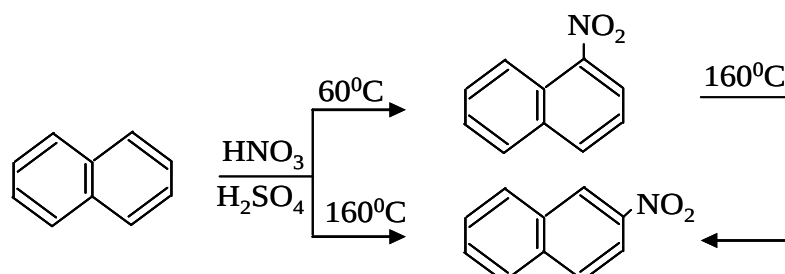
Kimyoviy xossalari. Naftalin benzol kabi almashinish va birikish reaksiyalariga kirishadi.

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 vodorodlar almashinadi.

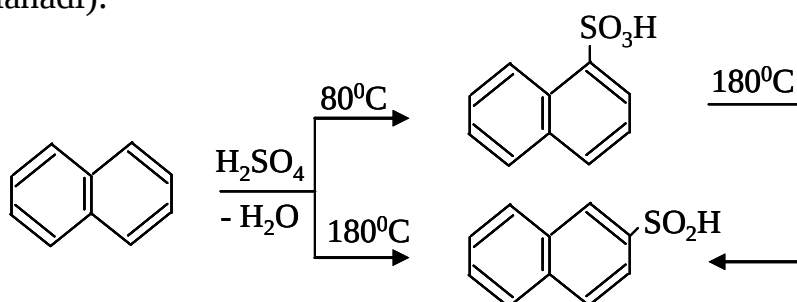
1. Naftalinga galogenlar bilan ta'sir ettirilganda α -galogennaftalin hosil bo'ladi. Bunda 5% atrofida β -izomer hosil bo'ladi:



2. Naftalin 80°C nitrolanganda α -nitronaftalin, 160°C da β -nitronaftalin hosil bo'ladi:

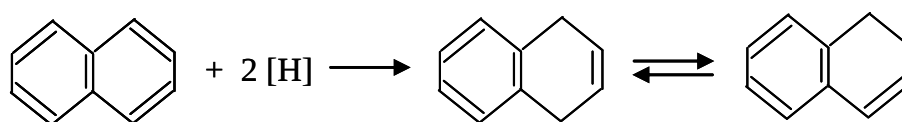


3. Naftalinga sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 80°C da α -naftalin sulfokislota, 180°C da esa β -naftalin sulfokislota hosil bo'ladi. α -Naftalin sulfokislota 160°C da qizdirilganda sulfoguruh α -holatdan β -holatga ko'chadi (nigratsiyalanadi):



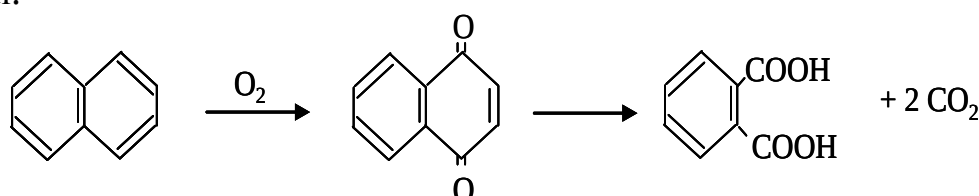
Naftalin sulfokislota muhim buyoqlar olish uchun qimmatli xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

Birikish reaksiyalari. Naftalin benzolga qaraganda kam to'yinmagan birikmadir. Uni benzoldan farqli vodorod bilan ajralib chiqish vaqtida gidrogenlash mumkin. Naftalinga amil spirti va natriy bilan ta'sir ettirilganda, dastlab 1,4-digidronaftalin hosil bo'ladi, hosil bo'lgan 1,4-digidronaftalin juda oson 1,2-digidronaftalinga izomerlanadi:

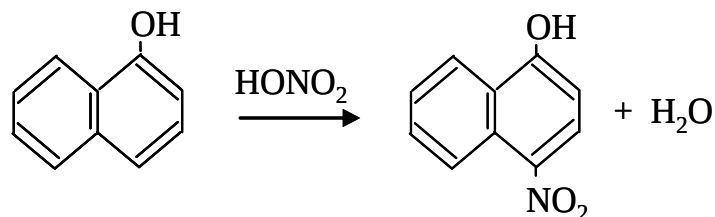


Naftalinni katalizatorlar ishtirokida bosim ostida gidrogenlanganda tetralin va dekalin hosil bo'ladi:

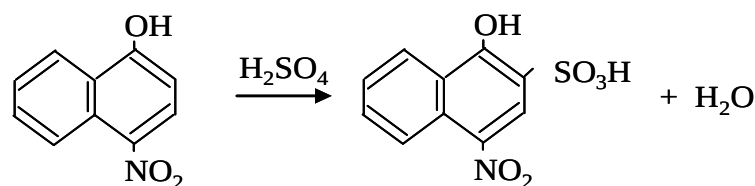
Oksidlanishi. Naftalinni sekin astalik bilan oksidlanganda 1,4-naftaxinon, katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi.



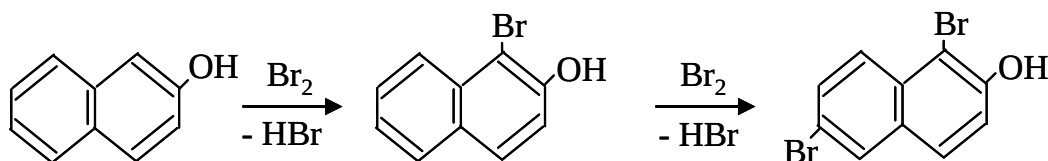
Naftalin halqasida yo'naltirish qoidasi. 1. Agar naftalin halqasida α -holatda birinchi tur o'rinbosarlari (galogenlardan tashkari) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda yangi ta'sir etayotgan reagent 4-holatga, keyingisi esa 2-holatga yo'naltiriladi:



2. Agar β -holatda birinchi tur o'rinbosari va ta'sir etayotgan reagent galogen bo'lsa, almashinish dastlab birinchi, so'ngra 6-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:

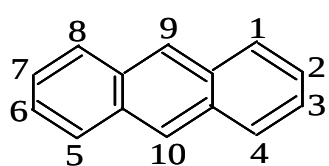


3. Agar naftalindagi bitta benzol halqasidagi α - va β -holatlarda ikkinchi tur o'rinbosarlari yoki galogen bo'lsa, yangi ta'sir etayotgan o'rinbosar ikkinchi halqadagi α -holatdagi vodorod bilan almashinadi:



Antratsen

Antratsenning tuzilishida 3 t benzol halqasi ishtirok etadi.



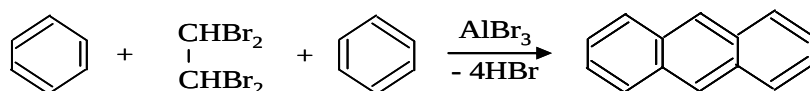
1,4,5,8-holatlar α -holat

2,3,6,7-holatlar β -holat

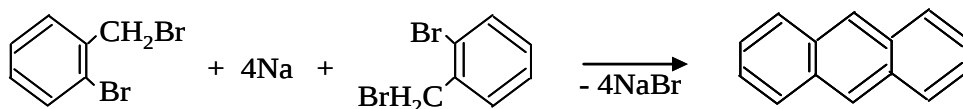
va 9,10-holatlar γ -(mezo)-holat deb ataladi.

Olinish usullari. Antratsen texnikada toshkumir smolasining 300-350°C da qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Toshko'mir smolasi tarkibida 0,25-1,0% antratsen bo'ladi.

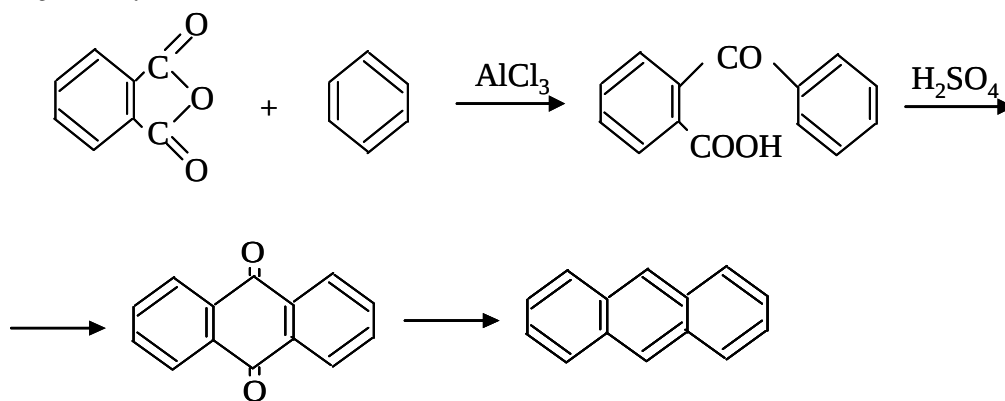
Antratsen sintetik usulda 1,1,2,2-tetrabrometan va benzoldan Fridel - Krafts reaksiyasi yordamida olish mumkin:



Ikki molekula o-brombenzilbromiddan Fittig reaksiyasi yordamida hosil qilish mumkin:

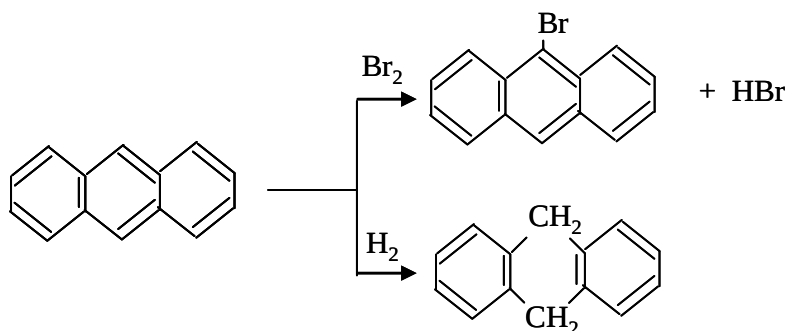


Bulardan tashkari, antretseniye ftal angidridiga benzol ta'sir ettirib ham hosil qilish mumkin:

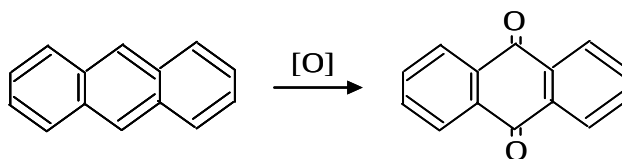


Fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari. Antratsen 213⁰C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning molekulasidagi 3 ta benzol halqasi bir tekislikda yotadi.

Antratsen naftalinga nisbatan ham to'ynmagan, kimyoviy jarayonlarga osongina kirisha oladi. γ -Holatdagi vodorodlar brom, nitro-, sulfoguruhlar bilan osongina almashina oladi. Unga vodorod bilan ta'sir etilganda 9,10-digidroantratsenni hosil qiladi. Malein angidridi bilan diyen sintezi reaksiyasiga kirishadi:



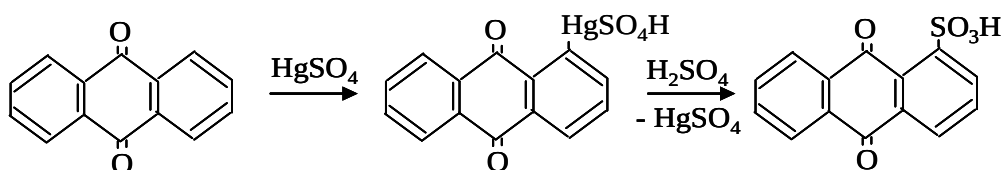
Antratsen oksidlovchilar ta'sirida antraxinonni hosil qiladi:



Antraxinon 285⁰C da suyuqlanadigan sariq kristall modda. Elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinlik bilan kirishadi. Unga sulfat kislota xatto 259⁰C da ham qiyin ta'sir etadi. 25-40% li oleum bilan 140⁰C da ta'sir etilganda β -antraxinon sulfokislotani hosil qiladi.

Antraxinonga simob ishtirokida sulfat kislota bilan ta'sir etilganda antraxinon 1-sulfokislota va 1,5- 1,8-disulfokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.

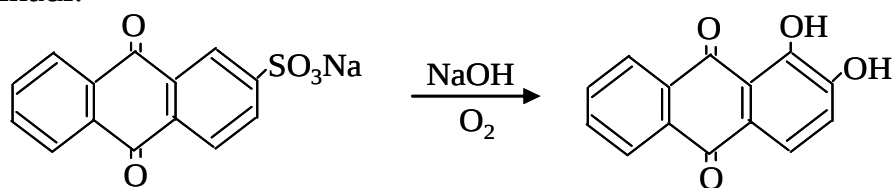
Antraxinon ishqorlar ishtirokida benzoy kislota hosil qilib parchalaydi:



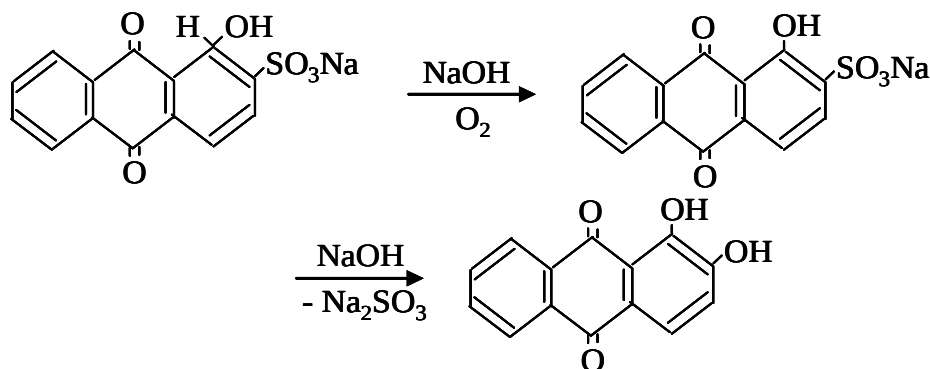
O'simliklar, zamburg'lar xashoratlarda antraxinonning ellikdan ortiq hosilalari borligi aniqlangan. Ularning barchasi ranglidir.

Antroxinon hosilalari orasida alizarin katta ahamiyatga ega.

Alizarin 1,2-dioksiantraxinon antraxinon 2-sulfokislotani ishqor bilan suyuqlantirib olinadi:



Bu reaksiyada atroxinon sulfonatni ishqor bilan suyuqlantirilishi 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.

38-mavzu. Metallorganik birikmalar

Metallorganik birikmalar organik birikmalar sinfining katta qismini tashkil qiladi. Metallorganik birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan organik birikmalardir.

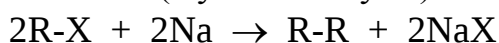
Organik birikmalar davriy sistemaning I, II, III grupp va o'zgaruvchan valentli (Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt) metallari bilan uglerod-metall bog'lari hosil qilishlari natijasida metallorganik birikmalar hosil bo'ladi.

Metallorganik birikmalarning nomlanishi uglevodorod qoldig'i va metall nomlaridan hosil bo'ladi:

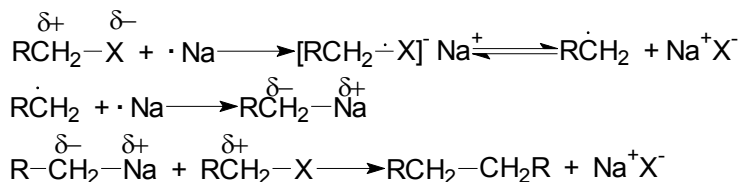
CH₃Na-metilnatriy, C₆H₅Na-fenilnatriy, (C₂H₅)₂Hg-di-etilsimob va h-zo.

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):



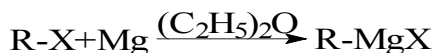
Reaksiya kuchli elektronodonor bo'lgan Na atomidan galogenga elektronlarning siljishi orqali boshlanadi. Bunda oraliq mahsulotlar sifatida ozod radikallar va natriyorganik birikmalar hosil bo'ladi:



Litiyorganik birikmalar N_2 yoki Ar atmosferasida erituvchi ishtirokida galogenuglevodorodlarga litiy metali ta'sir ettirib olinadi:



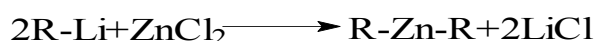
Magniyorganik birikmalarni esa tetragidrofuran yoki quruq dietil efiri eritmasida galogenuglevodorodlar bilan magniy metali ta'sirida olish mumkin: Grinyar reaktivi.



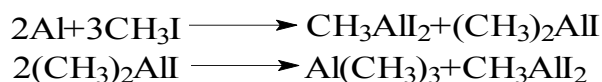
Ruxorganik birikmalar birinchi marta E. Frankland tomonidan 1849 yili ruxga etil yodid ta'sir ettirib olingan:



Ruxorganik birikmalar asosan litiyorganik birikmalarga suvsiz ZnCl_2 ta'sir ettirish bilan olinadi:



Alyuminiyorganik birikmalar odatda alkilyodidlarga alyuminiy ta'sir ettirib sintez qilinadi:

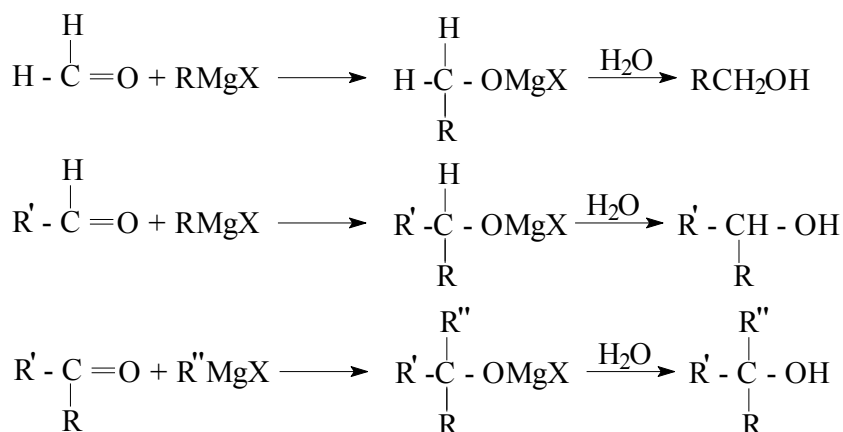


Trialkilalyuminiy texnikada $100-120^\circ \text{C}$ da bosim ostida alken, vodorod va maydalangan alyuminiydan olinadi:



Bu birikma havoda yonib ketadi.

Grinyar reaktivining formaldegidga birikishi natijasida birlamchi spirtlar, boshqa aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan esa uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:



39-mavzu. Bir asosli oksikislotalar

Oksikislotalarning klassifikatsiyasi, nomlanishi va tuzilishi

Tarkibida ham gidroksil guruh, ham karboksil guruh tutgan birikmalar oksikislotalar (gidroksikislotalar) deb ataladi. Boshqacha aytganda ular spirt-kislotalardir.

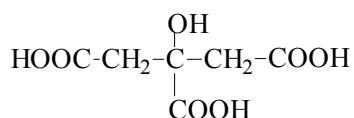
Karboksil guruhi oksikislotaning asosligi (negizligi) ni, gidroksil va karboksil guruhi yig'indisi esa uning atomliligini belgilaydi. Shunga ko'ra oksikislotalar quyidagicha sinflanadi.

1. Bir asosli 2 atomli oksikislotalar. Masalan: sut kislota $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$

2. Ikki asosli uch atomli oksikislotalar. Masalan: olma kislota $\text{COOH-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$

3. Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar. Masalan: vino kislota $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$

4. Uch asosli to'rt atomli oksikislotalar. Masalan: limon kislota



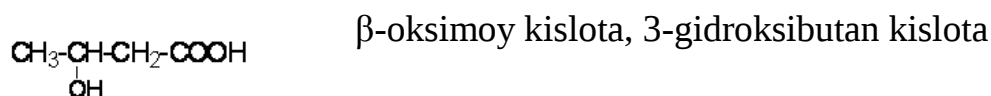
Oksikislotalarning ko'pchiligi trivial nom bilan ataladi.

Masalan, $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ birinchi marta sutda topilganligi uchun sut kislota deyilgan, $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ olmada topilganligi uchun olma kislota, $\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$ limonda topilganligi uchun limon kislota deb ataladi.

Bir asosli ikki atomli oksikislotalar.

Izomeriyasi va nomlanishi. Oksikislotalarning dastlabki vakillari tarixiy nomenklatura bo'yicha nomlanadi (masalan, sut kislota). Qolganlarining nomi tegishli kislotalar nomiga gidroksi yoki oksi so'zini qo'shib hosil qilinadi. Gidroksil va karboksil guruhlarining o'zaro joylashuviga qarab ular α -, β -, γ - va boshqa oksikislotalarga bo'linadilar.

Oksikislotalar ratsional nomenklatura bo'yicha ham nomlanadi. Bunda bir asosli karbon kislota radikalidagi bitta vodorod atomi gidroksil bilan o'rin almashgan deb qaraladi va kislota nomiga oksi- so'zi qo'shiladi, gidroksil gruppasi o'rnini esa yunon harfi bilan belgilanadi. Sistematik nomenklaturada gidroksil guruhining holati raqam bilan ko'rsatiladi. Oksikislotalarni ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlashga misollar keltiramiz.



Oksikislotalarda izomeriya oksipropion kislotadan boshlanadi. Bu kislota ikki xil tuzilish izomer shaklida bo'lib biri α -oksimoy kislota (sut kislota), ikkinchisi β -oksimoy kislota.



α -oksiopropion kislota

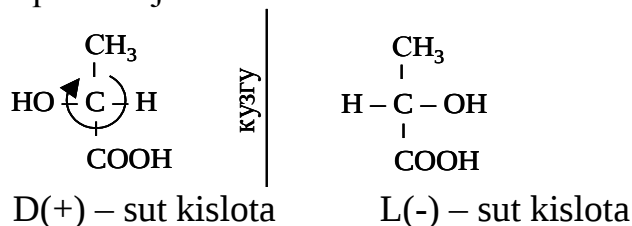


β - oksiopropion kislota

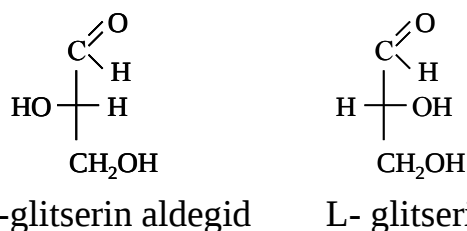
Bundan tashqari sut kislotada optik izomeriya ham mavjud.

Optik izomeriya haqida tushuncha

1874 yilda Vant-Goff va Debel bir-biridan bexabar holda deyarli bir vaqtda tarkibida kamida bitta to'rtta har xil funksional guruh bilan bog'langan uglerod atomi bo'lgan organik birikmalar yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga yoki chapga burish hodisasini kashf etdilar. To'rtta har xil funksional guruh bilan bog'langan uglerod atomini asimmetrik uglerod atomi deyiladi va S bilan belgilanadi. Yorug'likning qutblanishi tekisligini soat strelkasi bo'yicha yuradigan izomerni d – yoki (+) ishorasi bilan chapga buradigan izomerini esa l – yoki (-) ishorasi bilan belgilanadi. Asimmetrik uglerod atomi (p) bilan optik izomerlar soni (m) o'rtasida quyidagi matematik bog'liqlik mavjud.



Sut kislotasi misolida optik izomerlarning ifodalanishini ko'rib chiqamiz.



O'ngga buruvchi sut kislota chapga buruvchi sut kislotaning ko'zgudagi tasvirini aks ettiradi.

O'ngga va chapga buruvchi izomerlarni antipodlar deyiladi.

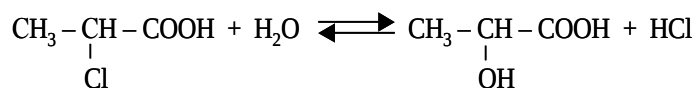
1891 yilda Z.Fisher, 1916 yilda Rozanov nisbiy standart sifatida o'ngga buruvchi glitserin aldegididan foydalanishni taklif qilgan edilar va uni D harfi bilan belgilagan edilar.

Chapga buruvchi glitserin aldegidini esa L harfi bilan ixtiyoriy ifodalangan edi.

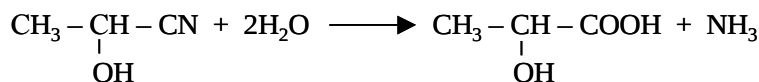
1951 yilda rentgenografik tadqiqotlar asosida nisbiy standart sifatida glitserin aldegidini to'g'ri tanlanganligi isbotlandi.

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.

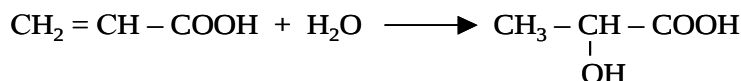
Olinish usullari. 1. Oksikislotalarni galogen almashgan kislotalarni gidroliz qilib olish mumkin. Bu usul α -oksikislotalrini olishning eng qulay usuli hisoblanadi. α -galogen almashgan kislotalar kislotalarni bevosita galogenlab olingani va ulardagi galogeni gidroksil guruhiga oson almashganligi sababli bu usul muxim ahamiyatga ega:



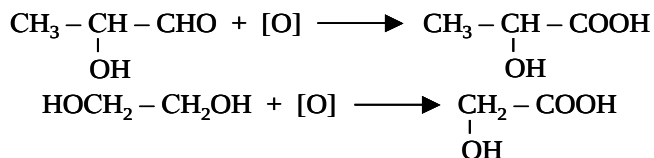
2. Oksinitrillarni gidrolizlab oksikislotalar olinadi:



3. β -oksikislotalar to'yinmagan kislotalarga suv biriktirib olinadi:



4. Oksialdegidlar va glikollarni oksidlab ham oksikislotalar olinadi:

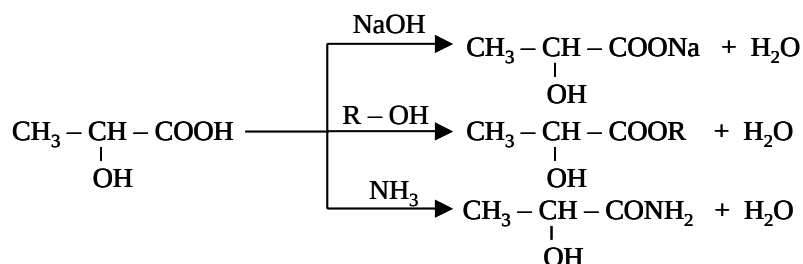


Fizikaviy xossalari. Oksikislotalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydi. Oksikislotalarning kislotalik xususiyatlari tegishli kislotalarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Masalan, glikol kislotaning kislotalik konstantasi sirka kislotanikiga qaraganda 6,5 marta katta.

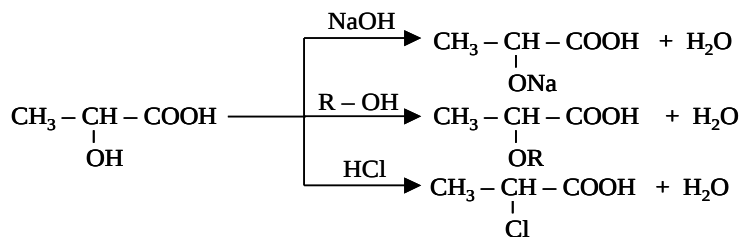
Kimyoviy xossalari.

I. Kislota hamda spirt sifatidagi xossalari. Oksikislotalar kimyoviy xossalari jixatidan kislotalar va spirtlarning xossalarini 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:

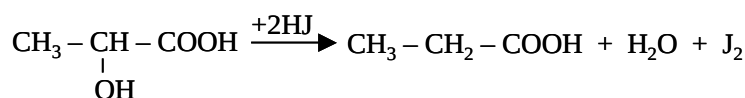


Reaksiyani karboksil yoki gidroksil guruhi hisobiga olib borish uchun ta'sir etadigan reagentlarni tanlab olib boriladi.

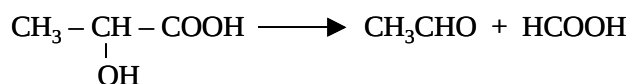
II. α , β va γ - oksikislotalarning o'ziga xos reaksiyalari.

Oksikislotalar uchun yuqorida ko'rsatilgan reaksiyalardan tashqari yana bir qancha faqat oksikislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir:

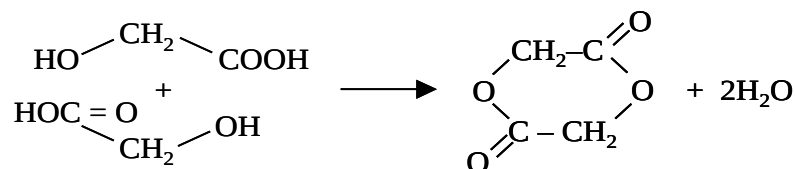
1. α -oksikislotalar oson qaytarilib to'yingan bir asosli kislotalarni hosil qiladilar:



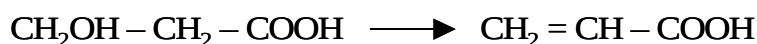
2. α -oksikislotalar suyultirilgan kislotalar bilan qo'shib qizdirilganda chumoli kislota ajratib parchalanadilar:



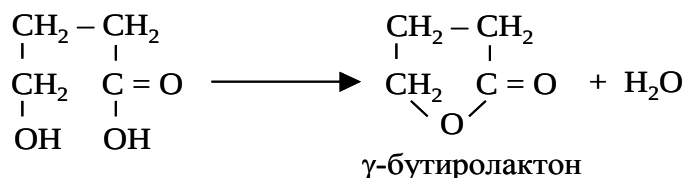
3. α -, β - va γ -kislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydilar. Bunda α -oksikislotalardan **laktid**lar hosil bo'ladi:



β -oksikislotalar qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib **to'yinmagan kislotalarga** aylanadilar:



γ , δ - va boshqa kislotalar qizdirilganda **lakton**larni hosil qiladilar.



Alohida vakillari. Bir asosli 2 atomli oksikislotalar ko'p bo'lganligidan ularning muhim vakillari ustidagina to'xtalamiz.

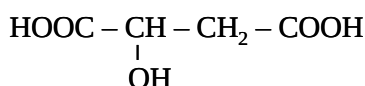
Glikol kislota $\text{HOCH}_2\text{-COOH}$ oksikislotalarning eng oddiy vakili. U birinchi marta etilenglikolni oksidlab olingan shuning uchun glikol kislota deb ataladi. Glikol kislota tabiatda yaxshi pishmagan mevalarda uchraydi. U asosan xlorsirka kislota yoki uning tuzini katalizator ishtirokida gidroliz qilib olinadi:

Sut kislota(α -oksipropion kislota). U achigan karamda, tuzlangan bodringda bo'ladi. U sintetik usulda sirka aldegididlan olinadi va texnikada ko'pchilikda, gazmollarni bo'yashda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

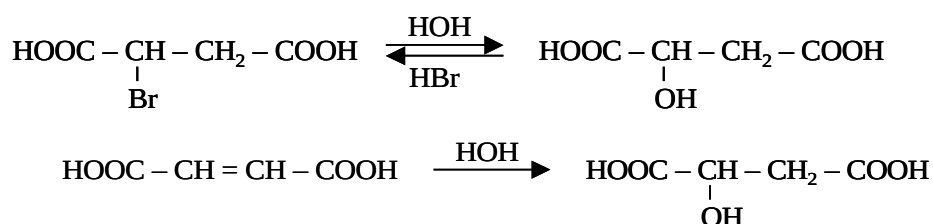
40-mavzu. Ikki va uch asosli oksikislotalar

Ikki asosli uch atomli oksikislotalar

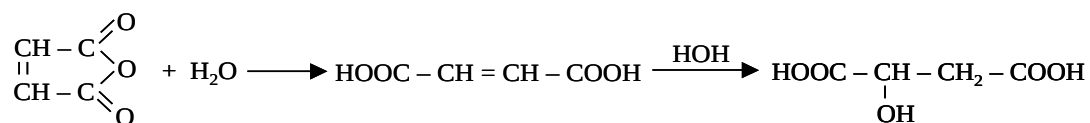
Ikki asosli uch atomli oksikislotalarga olma kislota misol bo'la oladi.



Olma kislotani brom qahrabo kislotani gidrolizlab, yoki malein va fumar kislotalariga suv biriktirib hosil qilish mumkin.



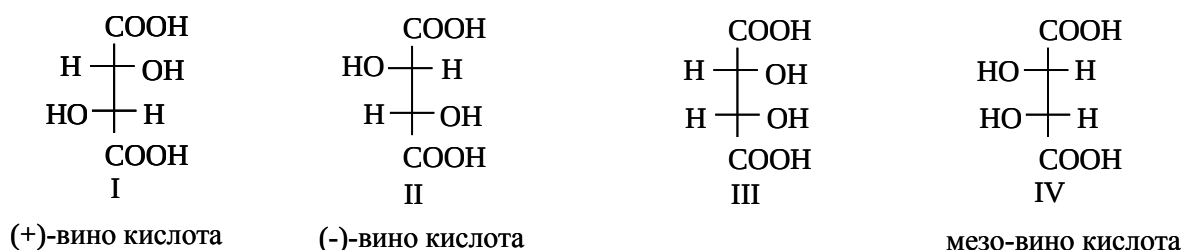
Kimyoviy xossalari bo'yicha olma kislota α - va β -oksikislotalarning xossalari takrorlaydi. Qaytarilganda qahrabo kislotani, suvni toritb olinganda esa malein yoki fumar kislotani hosil qiladi. Sanoatda olma kislota malein anhidridiga suv biriktirib olinadi. Bunda optik jihatdan faol bo'lmagan (ratsemat) olma kislota hosil bo'ladi. (suyuqlanish harorati $130-131^{\circ}\text{C}$):



Alohida vakillari. Olma kislotasi olmada, ryabinada, maxorkada bo'ladi. Olma kislota oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi.

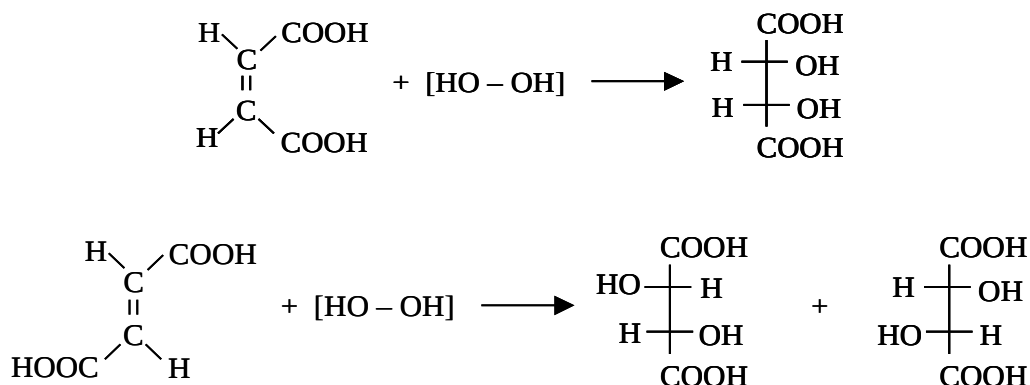
Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar.

Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalarga vino kislotalar $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ misol bo'ladi. Vino kislota tuzilishida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi sababli to'rtta optik izomer hosil qilish kerak edi.

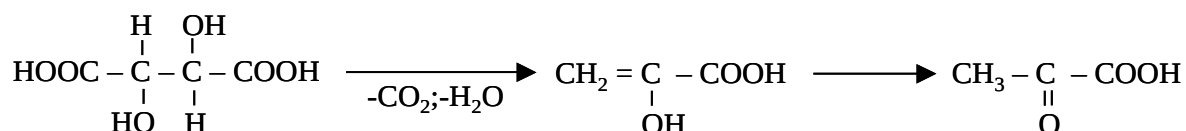


Tekshirishlar natijasida shu narsa aniqlanganki, vino kislotalar 4 ta emas, 3 ta izomer hosil qilar ekan. Yuqorida keltirilgan 3 va 4 formulalar bitta molekulani optik faol bo'lmagan vino kislotani tuzilishini ifodalay ekan. D va L vino kislotalardan hosil bo'lgan ratsemat – uzum kislota deb ataladi.

Vino kislotalar sintetik usulda dibrom qahrabo kislotani gidrolizlab yoki malein va fumar kislotalarga vodorod peroksid ta'sir ettirib hosil qilinadi:



D -vino kislota o'simlik dunyosida keng tarqalgan (uzumda, ryabinada va x.k.). uning kaliyli nordon tuzi uzumni bijg'ishi vaqtida changlarning tagida vino toshi ko'rinishida cho'kadi. d = vino kislotani qizdirilganda pirouzum kislotaga aylanadi:

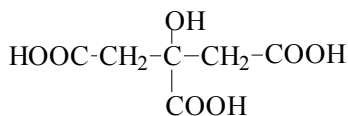


Alohida vakillari. Vino kislotasi vinolarning achishi natijasida hosil bo'ladi. Vino kislota bo'yoqchilikda oziq-ovqat sanoatida, uning kaliyli-natriyli tuzi

$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ segnet tuzi nomi bilan kimyoviy analizda va radiotexnikada ishlatiladi.

Uch asosli to'rt atomli oksikislotalar.

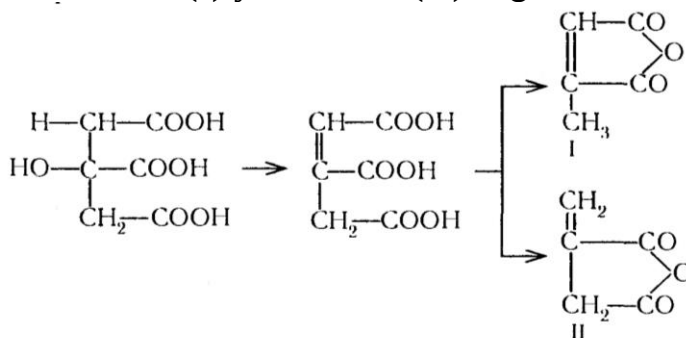
Uch asosli to'rt atomli oksikislotalarga limon kislota misol bo'la oladi. U sistematik nomenklaturada 2-gidroksi-1,2,3-propantrikarbon kislota deb nomlanadi.



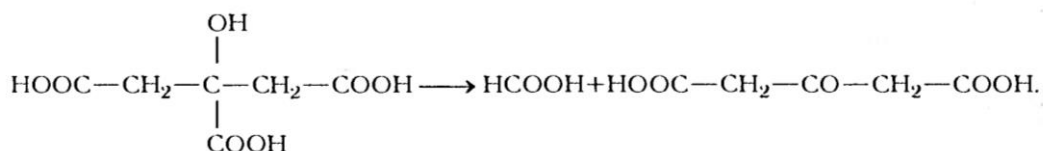
Limon kislota tabiatda keng tarqalgan. U lavlagi, malina, uzum va limon tarkibida bo'ladi. Limon tarkibida uning miqdori 6-7% gacha bo'ladi. Limon kislota $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ko'rinishida kristallanadi va uning suyuqlanish temperaturasi $70-75^\circ\text{C}$ ga teng.

Limon kislota texnikada glyukozani maxsus sharoitda bijg'itish usuli bilan olinadi.

Limon kislota qizdirilganda o'zini β -oksikislotalar singari tutadi va **akonit**(1,2,3-propentrikarbon)kislota ga aylanadi. U haydalganda H_2O va CO_2 ajratadi. Bunda sharoitga qarab **sitrakon(I)** yoki **itakon(II)** anidridi hosil bo'ladi.



Limon kislota konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida u o'zini α -oksikislotalar singari tutadi. Bunda chumoli kislota ajratib chiqaradi va atsetondikarbon kislota ga

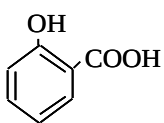


aylanadi.

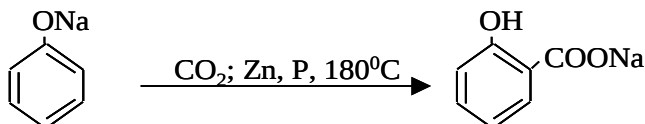
Limon kislota oziq ovqat sanoatida, meditsinada va boshqa sohalarda ishlatiladi.

41-mavzu. Aromatik oksikislotalar

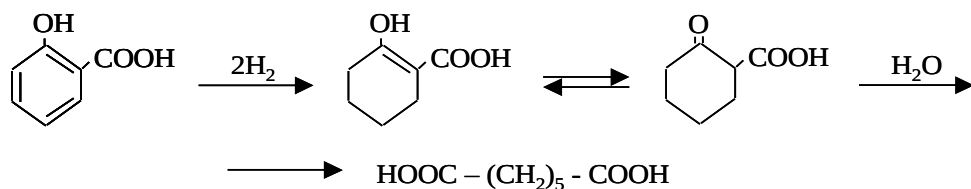
Aromatik oksikislotalar orasida ko'p atomli, bir asosli kislotalar katta ahamiyatga ega.



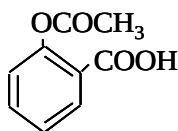
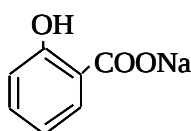
Salitsil kislota 197°C da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi. Sanoatda natriy fenolyatga bosim ostida uglerod IV- oksidi tasir ettirib olinadi (Kolbe-Shmitd usuli).



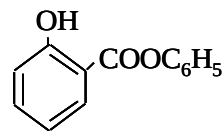
Salitsil kislota fenol va benzol kislota ning xossalari ni takrorlaydi. Oson qaytarilib pimetin kislota ni hosil qiladi:



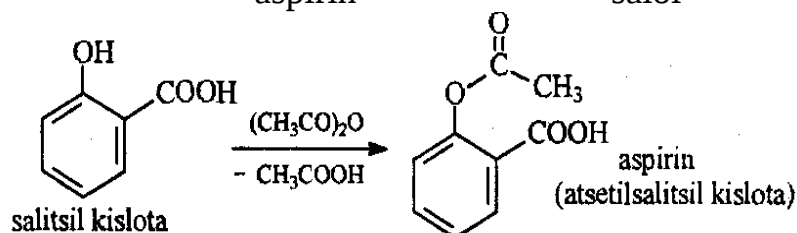
Salitsil kislota va uning efirlari tabiatda keng tarqalgan. Ular tibbiyotda va anilin bo'yog' sanoatida ishlatiladi. Tibbiyotda salitsil kislotaning natriyli tuzi, salitsil kislota atsetati – aspirin va salitsil kislotaning fenil efiri–salol haroratni pasaytiruvchi, dezinfeksiyalovchi vosita sifatida qo'llaniladi:



aspirin



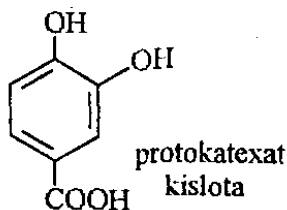
salol



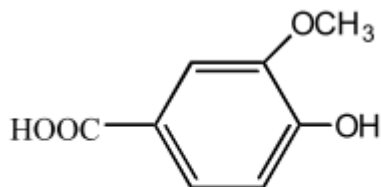
salitsil kislota

aspirin
(atsetilsalitsil kislota)

Protokatexat kislota ko'pchilik o'simliklar tarkibida uchraydi. U oshlovchi moddalarni ishqor bilan suyuqlantirilganda hosil bo'ladi. Uning gidrati 199°Cda suyuqlanadigan kristalldir.

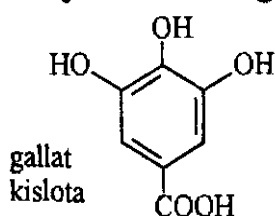


protokatexat
kislota

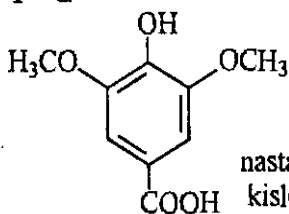


vanilin kislota

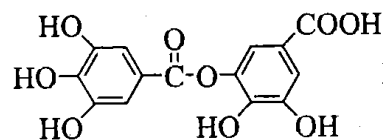
Gall kislotasi va uning hosilalari.



gallat
kislota



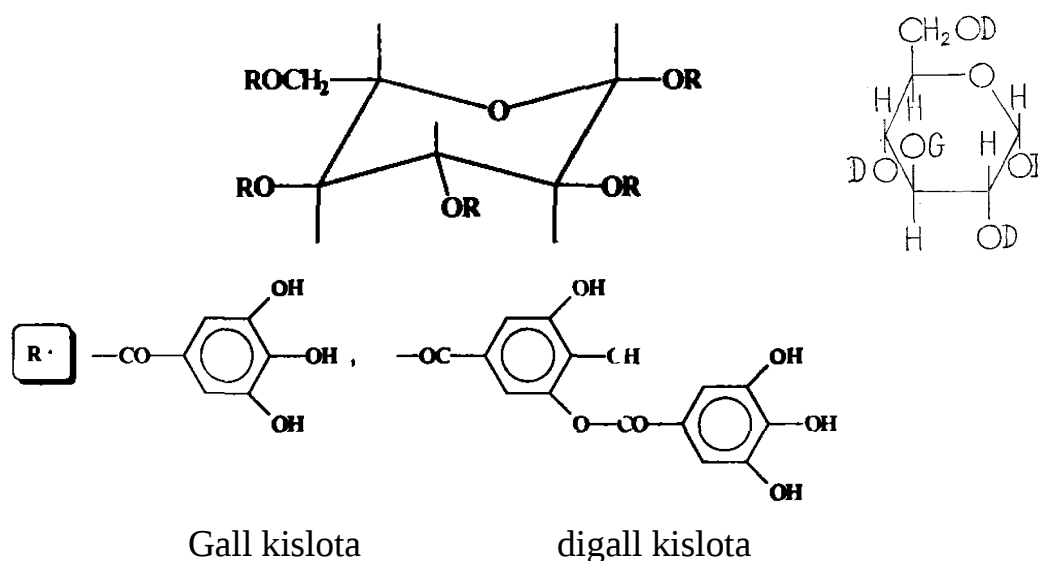
nastarin
kislota



1 м-дигалловая кислота

Gall kislota va uning hosilalari tabiatda keng tarqalgan bo'lib, yong'oq, dub (eman) daraxti po'stlog'i, anor posti, choy bargida bo'ladi. Gall kislota oq kristall modda, qaynoq suvda, spirt va efirda oson eriydi. Sovuq suvda yaxshi erimaydi. Gall kislota sanoatda katta ahamiyatga ega. Gall kislotasining dimetilefiri bo'lgan nastarin (siren) kislota ham o'simlik dunyosida keng tarqalgan.

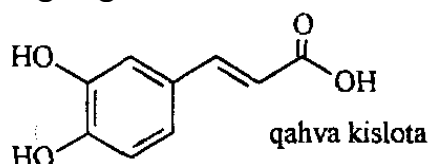
Gall kislota oshlovchi moddalarning asosiy namoyondalaridan biri hisoblangan – taninning asosiy komponenti hisoblanadi. Tanin eman bargi g'uddalaridan olinadi. Tanin – choy, qahva tarkibida ko'p bo'ladi. Ulardagi achchiq ta'm tanin borligini bildiradi. U oq kukun suvda yaxshi eriydi. Tanin antiseptik xossaga ham ega. Tibbiyotda qon to'xtatuvchi vosita sifatida va kuyganda ishlatiladi. Tanin alkaloidlar uchun reaktiv hamdir, u alkaloidlarni choktiradi, shuning uchun ham alkaloidlar bilan zaharlanganda tannin eritmasi ichiriladi. Taninning tuzilishini o'rganishda nemis kimyogari Fisherning xizmati katta bo'ldi. U taninning to'liq gidrolizi natijasida glukoz va gall kislota hosil bo'lishini aniqladi. Shu narsa ham aniqlandiki, gall kislota tannin molekulasida, asosan meta-digall kislota holida bo'lar ekan. Shunga ko'ra xitoy taninining tuzilishini quyidagicha yozish mumkin.



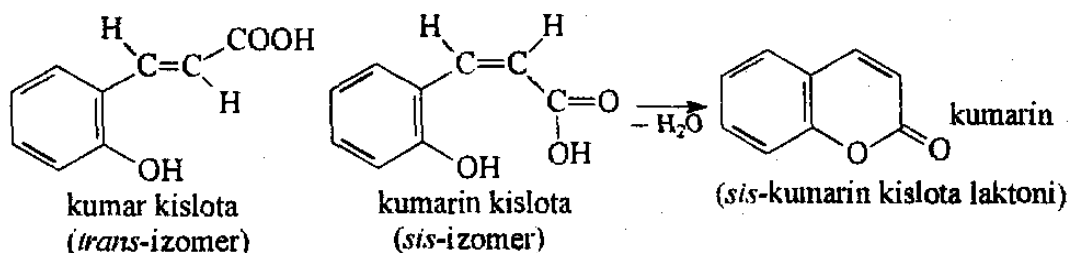
Tabiiy to'yinmagan fenolkarbon kislotalar.

Tabiiy to'yinmagan fenolkarbon kislotalarga o'simliklar olamida tarqalgan qahva, oksidolchin(kumar, kumarin) ferul kislotasini misol qilib keltirish mumkin.

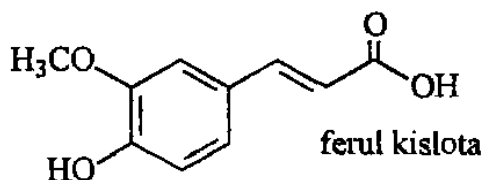
Qahva(kofe) kislotasi. U barcha o'simliklar tarkibida uchraydi, ligninlar biosintezida kalit oraliq modda hisoblanadi. Qahva kislotasi immunomodulyyator va shamollashga qarshi ta'sirga ega.



o-oksidolchin kislota *sis*-(kumar) va *trans*-(kumarin) holatda uchraydi va bu kislotalardan kumarin nomli tabiiy birikmalar hosil bo'ladi. Kumarin -rangsiz, xushboy hidli kristall modda.



Ferul kislotasi. U lignin komponenti hisoblanadi, trans- konfiguratsiyaga ega.



42-mavzu. Aminokislotalar

Aminokislotalarning tuzilishi, sinflanishi va nomlanishi.

Aminokislotalar-molekulasi tarkibida ham amino-(NH₂), ham karboksil - (COOH) guruhi bo'lgan moddalardir. Oqsillar aminokislotalar qoldig'idan tashkil topganligi sababli, aminokislotalar juda katta ahamiyatga egadirlar.

Aminokislotalarning gomologik qatori aminosirka kislotadan boshlanadi. Aminochumoli kislota mavjud emas. Aminokislotalarni nomlashda emperik va sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

Emperik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminokislotalar nomi tegishli kislota nomi oldiga amino so'zi qo'shib hosil qilinadi. Karboksil va aminoguruhlarining holati α-, β-, γ- kabi harflar bilan ifodalaniladi. Sistematik nomenklaturada esa aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi va 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.

NH ₂ -CH ₂ -COOH	Aminosirka kislota, 2-aminoetan kislota, glikokol, glitsin
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α-aminopropion kislota, 2- aminopropan kislota, α-alanin
NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	β-aminopropion kislota, 3- aminopropan kislota, β-alanin
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α-aminoizokapron kislota, 2-amino-3-metilpentan kislota, izoleytsin
NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	γ-aminomoy kislota, 4- aminbutan kislota

Aminokislotalar tarkibidagi 2 ta funksional guruhning bir-biriga nisbatan 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 aminoguruhi bo'lishi mumkin. Ular ichida **bir asosli monoaminokislotalar** muhim ahamiyatga ega. Aminokislotalar izomeriyasi oksikislotalarnikiga o'xshash bo'ladi.

Aminokislotalar tarkibida asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun ularga ham optik izomeriya xosdir. Ular ham qutblangan nurni o'ngga (+) yoki chapga (-) buradi. D va L qatorlarga bo'linadi.

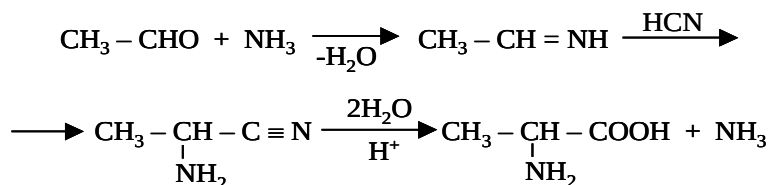
α -, β -, γ -aminokislotalarning olinish usullari.

1. α -aminokislotalarning olinish usullari. α -aminokislotalar muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun ularni olishning bir necha usullar ishlab chiqilgan.

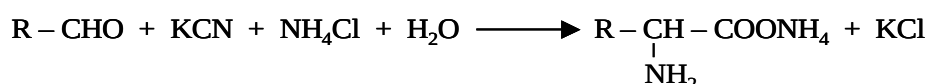
1. Xlor almashgan kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, α aminokislotalarni hosil qilish mumkin:



2. Aldegidlarga ammiak va sianid kislota ta'sir ettirib, α -aminokislotalar olinadi. Bunda dastlab aldemin, so'ngra α -aminokislotalarning nitrili hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitril gidrolizlanganda α -aminokislotalarga aylanadi:



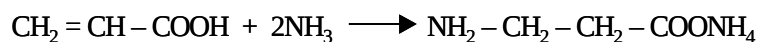
N.D. Zelinskiy bu usulni ancha soddalashtirdi. U karbonil birikmaga ketma-ket ammiak va sianid kislota ta'sir ettirish o'rniga kaliy sianid bilan ammoniy xlorid aralashmasini ta'sir ettirdi:



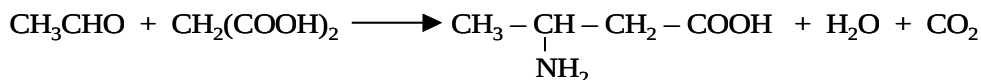
3. Aminokislotalar aralashmasi oqsilni gidrolizlab olinadi. Bunda 25 ga yaqin aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan alohida aminokislotalarni ajratib olish mushkul hisoblanadi. Odatda, bitta yoki ikkita aminokislotalarning miqdori aralashmada katta bo'ladi. Miqdori ko'p bo'lgan aminokislotalarni ajratib olish va tozalash oson bo'ladi.

2. β -Aminokislotalarning olinish usullari. β -aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib yoki malon kislota yordamida olinishi mumkin.

1. To'yinmagan kislotalarga ammiak Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalish bo'yicha birikadi:

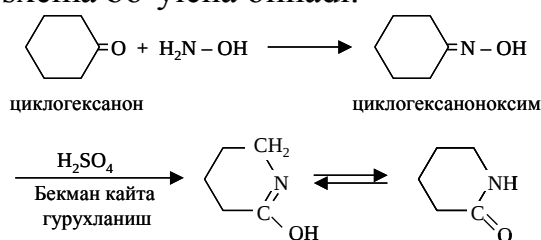


2. β -aminokislotalarning juda ko'pchiligi V.M. Radionov tomonidan malon kislota yordamida sintez qilingan:

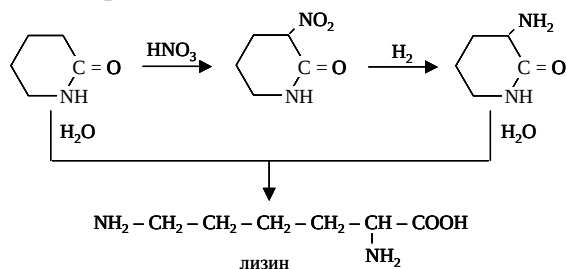


Bu reaksiyaning mexanizmi aniqlanmagan.

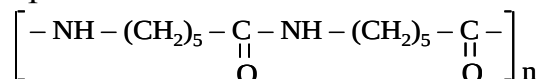
Muhim aminokislotalardan bo'lgan ω -aminokapron kislota va lizin siklogeksanondan quyidagi sxema bo'yicha olinadi.



Kaprolaktam gidrolizlanganda ω -aminokapron kislota, nitrolab, so'ng qaytarib va gidrolizlanganda lizinni hosil qiladi:



Kaprolaktam polimerlanganda yoki aminokapron kislota polikondensatlanish reaksiyasiga uchratilganda kapron hosil bo'ladi.



Aminokislotalarning fizik va kimyoviy xossalari.

Fizikaviy xossalari. Aminokislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Ularning suyuqlanish haroratlari bir-biridan kam farq qiladi.

Bir asosli aminokislotalarning suvdagi eritmaları neytral xarakterga ega. Aminokislotalar ichki tuz (bipolyar ion) $\text{N}^+\text{H}_3 - \text{CH}_2\text{COO}^-$ ko'rinishida mavjud bo'ladi. Ularning bunday tuzilishga ega bo'lishligi fizikaviy tekshirish usullari yordamida aniqlanilgan.

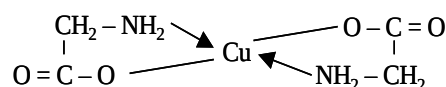
Bipolyar ion kislotali muhitda kation, ishqoriy muhitda esa anion sifatida mavjud bo'ladi. Aminokislota eritmaları izoelektrik nuqtada elektr tokini o'tazmaydi.

Tabiiy aminokislotalar ikkiga: almashtirib bo'lmaydigan (lizin, metionin, izoleysin, trionin, tiptofan, valin va boshqalar) va almashtirsa bo'ladigan aminokislotalarga bo'linadilar. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faollikka ega bo'lib, ulardan L-qatorga mansublari achchiq, yoki mazasiz, D-qatorga mansublari esa shirin mazaga egadirlar.

Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar kislotalar va aminlar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladilar. Bundan tashqari, aminokislotalarning o'zlariga xos reaksiyalari ham bor.

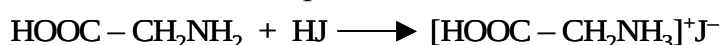
I. Aminokislotalarning kislota-asoslik xossalari. Karboksil va aminoguruh uchun reaksiylar.

1. Aminokislotalar asoslar bilan tuz hosil qiladilar: aminokislotalarning og'ir metallar bilan hosil qilgan tuzlari kompleks xususiyatga ega bo'lib, rangli bo'ladi. Masalan, aminosirka kislota mis bilan hosil qilgan tuzi ko'k ranga ega.

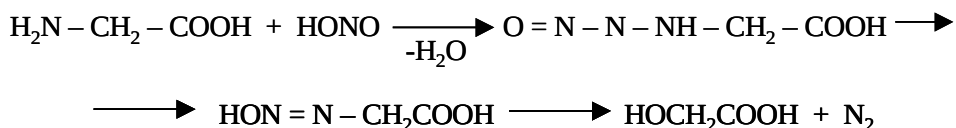


2. Kislotalar kabi aminokislotalar ham murakkab efirlar, galogen anhidridlar, amidlar va boshqalarni hosil qiladilar.

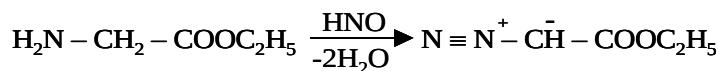
3. Aminokislotalar aminoguruh hisobiga anorganik kislotalar, kislota xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan tuz hosil qiladilar:



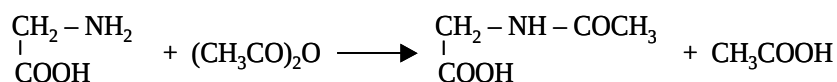
4. Aminokislotalarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda oksikislotalarni hosil qiladilar:



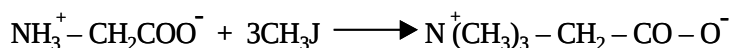
Aminokislotalarning efirlariga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda barqaror diazobirikmalar hosil bo'ladi:



5. Aminokislotalarga kislota angidridlari va galoid angidridlar bilan ta'sir etilganda aminoguruh atsillanadi:



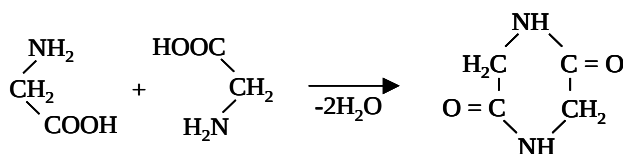
6. Aminokislotalardagi aminoguruhi alkillash reaksiyalariga kirisha oladi. Bunda ikkilamchi, uchlamchi aminokislotalar va to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi. To'rtlamchi ammoniy asoslarining ichki tuzi betaminlar deb ataladi:



II. α -, β va γ -aminokislotalarning o'ziga xos xususiyatlari.

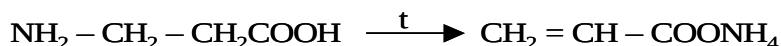
α -, β -, γ - Aminokislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydilar.

1. α - Aminokislotalar qizdirilganda **diketopiperazin**larni hosil qiladilar:

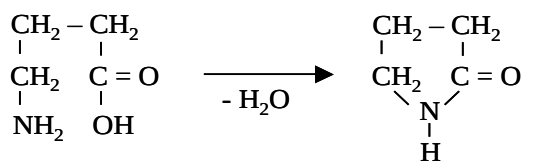


2,5-дикето-1,4-пиперазин

2. β - aminokislotalar qizdirilganda **to'yinmagan kislotalar** hosil bo'ladi:



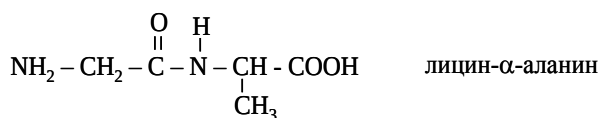
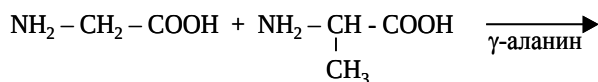
3. γ - va yuqori aminokislotalar qizdirilganda esa **laktamlarni** hosil qiladilar:



γ -бутиролактam

Yuqoridagi reaksiyalar yordamida α -, β - va γ -aminokislotalarni bir birlaridan farqlash mumkin.

4. α -Aminokislotalar **peptid, dipeptid va polipeptidlarni** hosil qilib polimerlanadilar:



Bu reaksiya oqsilni sintez qilishda ishlatilganligi tufayli katta ahamiyatga ega. Aminokislotalarni ma'lum tartibda biriktirib, polipeptidlar hosil qilish uchun, ulardagi amino- yoki karboksil guruhi himoya qilganida.

Alohida vakillari.

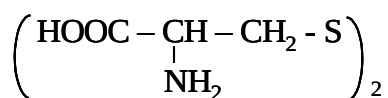
Aminosirka kislota (glikokol, glitsin) jelatinani, fibroinni gidrolizlab olinadi. Xlorsirka kislota ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin.

α -aminopropion kislota (α -alanin). (+)-alanin hamma oqsillar tarkibiga kiradi. siangidrin usuli bilan olinadi.

α -aminoizokapron kislota (leytsin). (+)-leytsin ko'pchilik oqsillar, ayniqsa gemogloblin tarkibiga kiradi.

Diaminokapron kislota (lizin), (+)-lizin ayrim baliqlarning ikrasidagi oqsil tarkibiga kiradi. Almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar qatoriga mansub.

Sistin



Sistin qoldig'i soch, jun, tirnoq, oqsili tarkibiga kiradi.

43-mavzu. Peptidlar va oqsillar

Oqsillar to'grisida qisqacha ma'lumot. Oqsillarning xossalari.

Oqsillar yoki proteinlar – murakkab, yuqori molekulali 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, modda almashinish va to'qimalar ko'payishida muhim vazifani bajaradi. Garmonlar, enzimlar, pigmentlar, antibiotiklar, toksinlar oqsil birikmalar bo'lib hisoblanadilar.

Oqsillar katta molekulyar massaga ega. Masalan, inson qoni zardobi albuminining molekulyar massasi 61500, qon zardobidagi γ -globulinining molekulyar massasi 153000, gemotsianiniki esa 6600000 ga teng.

Ko'pchilik oqsillar qattiq holda batiy vakilni (jun, ipak) saqlaydilar yoki kukun shaklida mavjud bo'ladilar.

Ayrim oqsillarni kristall shaklda olish mumkin.

Ko'pchilik oqsillar suvda, suyultirilgan kislota eritmalari eriydilar. Deyarli barcha oqsillar ishqorlarda eriydilar. Hamma oqsillar organik erituvchilarda erimaydilar. Oqsil eritmaları kolloid xususiyatiga ega bo'lib, dializ usulida tozalanadi. Oqsillar eritmalarida suvda eruvchi organik erituvchilar (spirt, atseton va boshqalar), tuz eritmaları, kislotalar yordamida cho'ktiriladi. Cho'ktrishi vaqtida ko'pchilik oqsillar zanjirining konformatsiyasi o'zgaradi va erimaydigan holatga o'tadi. Bu jarayonga oqsilning denaturatsiyalanishi deyiladi.

Ko'pchilik oqsillar qizdirilganda ham denaturatsiyaga uchraydilar. Oqsillar qizdirish vaqtida o'zgarib ketishlari, ularni aniq suyuqlanish nuqtasiga ega emasliklari va haydash mumkin bo'lmaganligi ularni ajratish va tuzilishini aniqlashda qiyinchilik tug'diradi.

Aminokislotalar kabi oqsillar ham amfoterlik xususiyatiga ega.

Izoelektrik nuqtaning holati oqsilning tarkibiga kiruvchi aminokislotalarning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Bu qiymat jelatinada 4,2; kazeinda 4,6; tuxum albuminida 4,5; gemoglobinda 6,8; bug'doy gliadinida 9,8; klupeinda 12,5 ga teng.

Oqsillarni kislota –asosliklaridagi farqdan foydalanib ularni elektroforez usuli bilan ajratiladi.

Barcha oqsillar optik faollikka ega. Ko'pchilik oqsillar yorug'likning qutiiblanish tekisligini chapga buradi.

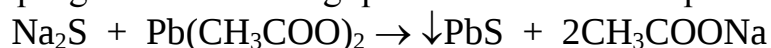
Oqsillarni aniqlashda bir qator rangli reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir.

1. Ksantoprotein reaksiyasi. Oqsillarga azot kislotasi bilan ta'sir etilganda sariq rang hosil bo'ladi. Bu rang ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi. Bu reaksiya yordamida radikalida aromatik tabiatli halqalar tutgan α -aminokislota (fenilanilin, tirozin, gistidin, triptofan)lar aniqlanadi. Ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangning hosil bo'lishi fenol gidroksilning ionlanishi va anion bilan halqadagi π -elektronlar o'zaro ta'sirlanishining kuchayishi bilan tushuntiriladi.

2. Biuret reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy gidroksid eritmalari ta'sir ettirilsa, binafsha rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya peptid – NH – CO – bog'li hamma moddalarda sodir bo'ladi.

Agar mis sulfat tuzi ortiqcha miqdorda olinsa hosil bo'ladigan ko'k rangli mis-(II)-gidroksid binafsha rangni niqoblab, ko'rinishiga xalal beradi.

3. Oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalarga sifat reaksiyasi. Tarkibida oltingugurt saqlagan α -aminokislotalar sistein, sistin, metionin bor oqsillar eritmasini ortiqcha natriy gidroksidi eritmasi bilan qaynatilib, so'ngra unga bir necha tomchi qo'rg'oshin atsetat eritmasi qo'shilsa eritma qo'ng'ir-qora rangli bo'ladi yoki qora cho'kma hosil bo'ladi. Bunda oqsil tarkibidagi bo'sh bog'langan oltingugurt ishqor ta'sirida o'ziladi va natriy sulfid hosil qiladi. Natriy sulfid qo'rg'oshin atsetat bilan reaksiyaga kirishib, qo'rg'oshin sulfidning qora cho'kmasi hosil qiladi:



4. Erlix reaksiyasi. Triptofanni aniqlash uchun uning eritmasiga sulfat kislota ishtirokida para-dimetilaminobenzaldegid kushiladi. Bunda eritma kizil-binafsha rangga buyaladi. Boshqa α - aminokislotalar bu reaksiyani bermaydi. Bu reaksiyadan foydalanib, oksilning parchalanish mahsulotlarida triptofan miqdori aniklanadi.

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 proteidlarda (murakkab oqsillar) ga bo'linadilar.

Oddiy oqsillar-proteinlar.

Proteinlar gidrolizlanganda faqat aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Proteidlarda gidrolizlanganda esa aminokislotalar bilan birga fosfor kislota, glyukoza, 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 eritmalari 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 eritmaları 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 ikresi, jinsiy garmonlar tarkibida uchraydilar.

Gistonlar. Kuchsiz asos xossasiga ega ega bo'lib, ko'pchilik murakkab oqsillar tarkibiga kiradilar.

Skleroproteinlar. Suvda, tuzlar, kislota va ishqorlar eritmalarida erimaydilar. Bu guruh oqsillar teri, jun, suyak, tirnoq, 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 guruhlariga bo'linadilar.

Nukleoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar, asosan gistonlar va protaninlar bilan nuklein kislotalar hosil bo'ladi. Nuklein kislotalar o'z navbatida uglevodlar, fosfor kislota va geterotsiklik birikmalarga gidrolizlanadilar. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydilar, kislotalarda erimaydilar. Ular protoplazmalar, to'qimalar va viruslar tarkibiga kiradilar.

Fosfoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan fosfor kislota hosil bo'ladi, kuchli kislotalik xususiyatiga ega. Kislotalar ta'sirida iviydi. Ularga sut kazeiniga taalluqlidir.

Glyukoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan uglevodlar hosil bo'ladi. Suvda erimaydi. Suyultirilgan ishqor eritmalarida eriydi. Neytral xususiyatga ega. Qizdirilganda ivimaydi.

Xromoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan rangli moddalarni hosil qiladi. Ularga qon gemoglobini misol bo'ladi. Murakkab oqsillarning boshqa guruhlari ham ma'lum.

Oqsillarning tarkibi va tuzilishi.

Oqsillarning tarkibi. Oqsillar kislota yoki ishqorlarning suyultirilgan eritmaları bilan qizdirilganda gidrolizga uchraydilar. Buning natijasida α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Ayrim aminokislotalar bunda o'zgarib ketadilar.

Proteolitik fermentatemi (fermenti), (proteazalar), pesin (oshqozon fermenti), tripsin (oshqozon osti temiri fermenti), peptidalar (ichak fermentlari) oqsillari uchun kuchli gidrolitik vositalar bo'lib xizmat qiladilar. Har qaysi 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 almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar deb atalib, ularni inson tayyor holda iste'mol qiladi. Agar, shu 8 ta aminokislotalardan birortasi inson

Aminokislotalarning birikish tartibi ularning ikki tarafida molekulalarni ajratib olish bilan aniqlanadi. Buning uchun aminokislotalar gidrolizga barqaror bo'lgan birikmalarga aylantiriladilar. Shu usul bilan ko'pchilik oddiy oqsillar misulin,

Polipeptid zanjirda spiral holatda o'ralgan aminokislota radikallari spiralning tashqi tomoniga yo'nalgan bo'ladi. Bu esa uchlamchi tuzilishning hosil bo'lishi uchun ahamiyatli. Oqsil molekulasidagi ayrim ferment (bo'lak)larning o'zaro ta'sirlashuviga uning uchlamchi tuzilishi deyiladi. Hamma vaqt ham barcha polipeptid zanjirlar spiralsimonlashmagan. Turli oqsillar har xil darajada chpirallanganligi bilan ifodalanadi. Oqsillarda spirallanish darajasi 11 dan 100 % gacha bo'lishi aniqlangan.

Ba'zi bir oqsillar, masalan, soch keratini cho'zilgan α -spirallar shakli chiziqsimon shaklga yaqinlashadi. Qo'shni molekulalar orasida molekulalararo vodorod bog'lanishlar vujudga keladi. Oqsillarning bunday ikkilamchi tuzilishi β -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 guruhlarining o'zaro ta'siri natijasida saqlanib turadi. Masalan, karboksil $-\text{COOH}$ -guruhlar bilan amino $-\text{NH}_2$ -guruhlar tuz ko'prigini, oltingugurt atomlari disulfid $-\text{S}-\text{S}-$ ko'priklarni hosil qiladi. Gidroksil $-\text{OH}-$ va karboksil $-\text{COOH}$ -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 oqsil moddaning xususiyatini 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 birikmalardir.

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 $0,9^{10} \cdot 100 = 12\%$ ni tashkil etadi.

Oddiy polipeptidlar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, spirtida esa deyarli erimaydi. Ular uchun Bnuro reaksiyasi xosdir. Polipeptidlar oqsillar kabi inson, hayvon va o'simliklar hayot faoliyatida muhim rol o'ynaydilar. Ular oqsillarning qismli gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Polipeptidlarning sintezi turli usullar bilan amalga oshirilishi mumkin. Bu usullardan eng oddiylarini 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.

Birinchi bosqich. Amino- yoki karboksil guruhini vaqtincha himoyalash aminokislotalarni kerakli tartibda ketma-ket biriktirish imkonini beradi. Ikki asosli aminokislotalar uchun qo'shimcha ikkinchi karboksil guruhini himoyalash, diaminkislotalar uchun esa qo'shimcha ikkinchi aminoguruhni himoyalash va sulfidril (CH_2 -) guruh saqlovchi aminokislotalar uchun esa bu guruhni himoyalash talab etiladi. Himoyalovchi guruhlar sintez sharoitiga barqaror bo'lishlari, ularni

kiritilishi aminoksilotalarda ratsenat hosil qilmasligi kerak. Aminoguruhlarni himoyalash uchun quyidagi guruhlardan foydalaniladi.

Karbobenzoksil guruh – $C_6H_5CH_2OCO-$. Bu guruh karbobenzooksil-xlorid – $C_6H_5CH_2OCOCI$ yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash yoki ammoniy bromidning suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

n-toluolsulfanil (tozil) $nCH_3-C_6H_4-SO_2-$ guruhi. Bu guruh n-toluolsulfoxlorid $nCH_3-C_6H_4-SO_2-Cl$ yordamida kiritiladi va vodorod yodid hamda fosfoniy yodid aralashmasi yordamida ajratiladi.

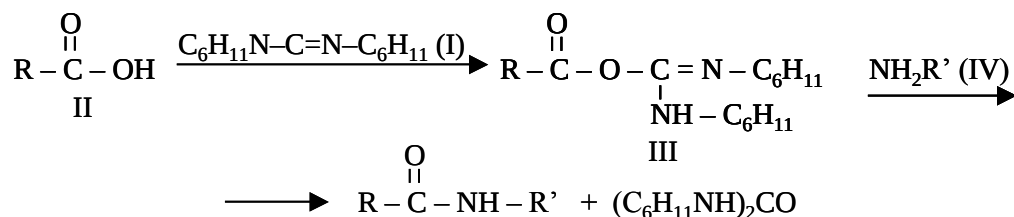
Trifenilmetil $(C_6H_5)_3S-$ guruhi trifenilxlorometan $(C_6H_5)_3SCl$ yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash orqali ajratib olinadi.

Karboksiguruhini himoyalash uchun asosan ular metil-uchlamchi butil, etil-, benzil efirlariga, amidlar, gidrazidlarga aylantiriladilar.

Sulfogidril guruhini himoyalashning eng qulay usuli uning vodorodini benzil guruhiga aylantirish hisoblanadi, bu guruh natriy metallining suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida juda oson ajratib olinadi.

Ikkinchi va uchunchi bosqichlar.

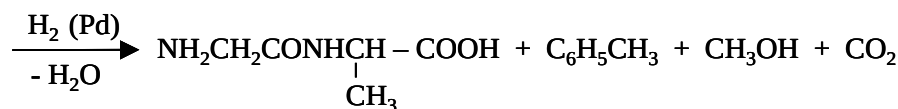
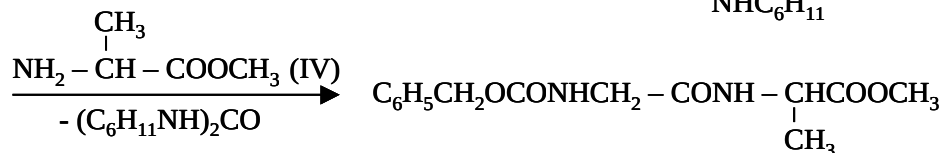
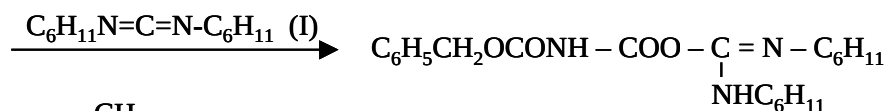
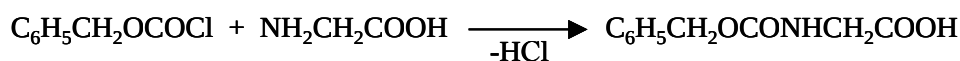
Yuqori polipeptid va oqsillar sintezida juda ko'p usullardan foydalaniladi. Bu usullar orasida karbodiimid usuli eng qulay usul hisoblanadi. Ditsiklogeksil – garbondiimid (I) komponentning konsentrlangan eritmasiga qo'shiladi. Aminoguruhi himoyalangan aminokislota (II) bilan ta'sir etish natijasida o-atsillangan ditsiklogeksilmocheivna (III) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan birikma (III) juda osonlik bilan aminokislota efiri (IV) bilan ta'sirlanadi va dipeptid (V) ni hosil qiladi. Qiyin eriydigan ditsiklogeksilmochevina (VI) peptid tarkibidan oson ajratib olinadi:



Bu yerda R-aminokislota radikali.

Aminoguruh karboksixlorid – $C_6H_5CH_2OCOCI$ yordamida himoyalaniishi mumkin. Benziloksikarbonil guruhi katalitik qaytarilish orqali oson ajratib olinadi.

Barcha o'zgarishlar ketma ketligini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



Yangi usullardan foydalanish natijasida oqsillar sintezida sezilarli muoffaqiyatlarga 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 qorldig'idan tashkil topgan insulin garmoni va boshqalar sintez usulida hosil qilindi.

O'simliklar organizmida oqsillar anorganik birikmalardan enzimlar yordamida; hayvon va insonlar organizmida esa aminokislotalardan sintez qilinadilar.

Inson yoki hayvon organizmlari almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalarni yetarli miqdorda qabul qilmasligi turli kasalliklar kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

44-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 «begona» 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 geterotsikllar deb ham ataladi) barqaror bo'ladilar. Geterotsiklik birikmalar jipslashgan tuzilishga ega bo'lishlari mumkin.

Geterotsiklik birikmalar tabiatda keng tarqalgan (darmondorilar, alkaloidlar, pigmentlar va boshqalar geterotsiklik birikmalar jumlasiga kiradi), ularning biologik jarayonlardagi, bo'yoqlar 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 xossalarini o'rganishga qaratilgan.

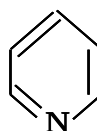
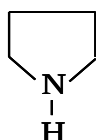
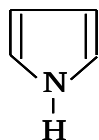
O'z xususiyatlari bilan yog' qator birikmalariga yaqin turadigan ko'pchilik geterotsiklik birikmalar–etilen oksid, laktonlar, ikki asosli karbon kislotalar angidridlarining xossalari avvalgi bo'limlarda yoritilgan. Bu birikmalar ochiq zanjirli birikmalaridan oson hosil bo'ladi va halqaning uzilishi natijasida 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 xossalarini takrorlaydilar, bular aromatik birikmalar kabi birikish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishadilar. Ular benzol uchun xos bo'lgan galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash, atsillash kabi reaksiyalarga oson kirishadilar. Bu xususiyatlar ularning halqasida elektronlar sekstetining mavjudligi tufayli yuzaga keladi.

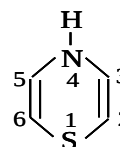
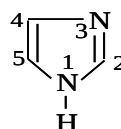
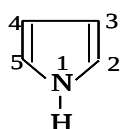
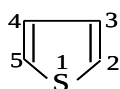
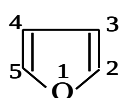
Halqadagi 2 ta π -bog' va geteratodagi juftlashmagan erkin elektronlarning o'zaro ta'siri natijasida halqadagi tutash elektron buluti yuzaga keladi va halqa bir tekislikda joylashadi. Ammo benzol halqasidagi va geterotsikldagi π -elektronlar sekstetining barqarorligi turlichadir.

Aromatik uglevodorodlar uchun xos bo'lgan almashinish va birikish reaksiyalaridan tashqari, geterotsiklik birikmalar uchun halqadagi geteroatomning almashinishi, halqaning ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar ham xarakterlidir.

Geterotsiklik birikmalarni hozirgi vaqtda nomlashda quyidagi qoidaga amal qilinadi: geteroatomning tabiatiga qarab ular oksa (O), tio (S), azo (N); halqadagi atomlarning soniga qarab ir – (3), yet – (4), ol – (5), in – (6); to'yinganlik darajasiga qarab – idin- (N-li to'yingan halqa), - an- (N-siz halqa), -in- (to'yinmagan) hokazo qo'shimchalar ishlatiladi, masalan:

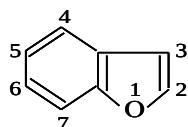


Yuqoridagi geterotsikllarni odatda pirrol, pirrolidin, piridin deb nomlanadi. Halqada bitta geteroatom bo'lsa, raqamlash bu geteroatomdan boshlanadi. Agar halqada bir necha geteroatom bo'lsa, raqamlashda avval kislorodga, so'ng oltingugurt va azotga raqam qo'yiladi. Agar halqada NH va N bo'lsa, raqam avval – NH- ga, so'ngra – N-ga qo'yiladi. Besh va olti a'zoli geterotsiklik birikmalarni quyidagicha raqamlash qabul qilingan:

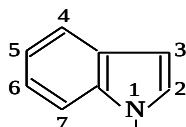


Bir a'zoli geterotsikllarda 2 va 5-holatlar α , α' , 3 va 4-holatlar β , β' -holat deb; olti a'zoli geterotsikllarda 2 va 6-holatlar α , α' -; 3 va 5-holatlar β , β' - va 4-holat γ -holat deyiladi.

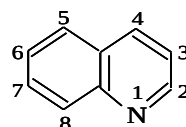
Jipslashgan ko'p halqali geterotsikllarni alohida nomlar bilan ataladi (kumaron, indol, xinolin va h.k.). Ammo bu birikmalar molekulaning qanday halqalardan tashkil topganiga qarab nomlanishi mumkin. Agar halqaning geteroatom bo'lmagan qismida benzol halqasi bo'lsa benzo-, naftalin halqasi bo'lsa nafto – old qo'shimchalar ishlatiladi. Masalan:



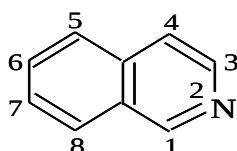
бензофуран
ёки кумарон



бензопиррол
ёки индол



бензопиридин
ёки хинолин



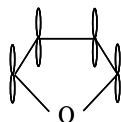
Agar jipslashgan ko'p halqali geterotsikllarda geteroatom halqalarining jipslashgan joyida bo'lmasa, raqamlash halqalarning jipslashgan joyidagi atomdan boshlanadi.

Беш a'zoli, bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar.

Тузилиши, номланishi. Беш a'zoli geterotsiklik birikmalarning oddiy vakillari furan, tiofen va pirrol hisoblanadi. Ular **aromatik xarakterga** ega:

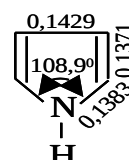
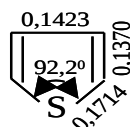
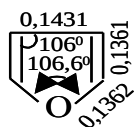


Ularning molekulasida oltita e-elektronlar benzoldagi kabi umumiy elektron bulutini hosil qiladilar, masalan furanda:

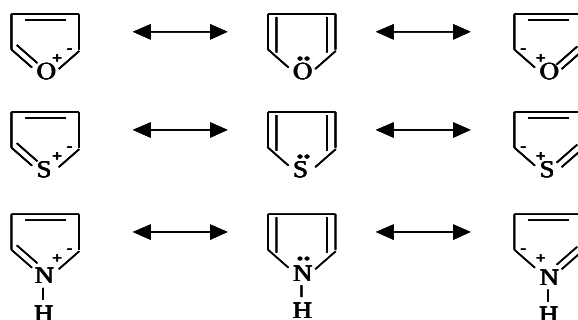


Natijada tutash elektron buluti hosil bo'ladi, halqa bir tekislikda joylashadi va oddiy bog'larning uzunligi qisqaradi.

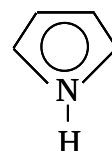
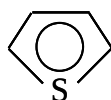
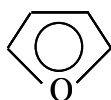
Rentgenografik o'lchashlar natijasida furan, tiofen va pirrol molekularidagi atomlar orasidagi masofalar quyidagi qiymatlarga ega ekanligi isbotlangan (nm hisobida):



Yuqoridagi formulalardan tashqari besh a'zoli geterotsikllar uchun quyidagi tuzilish formulalarini ham yozish mumkin:



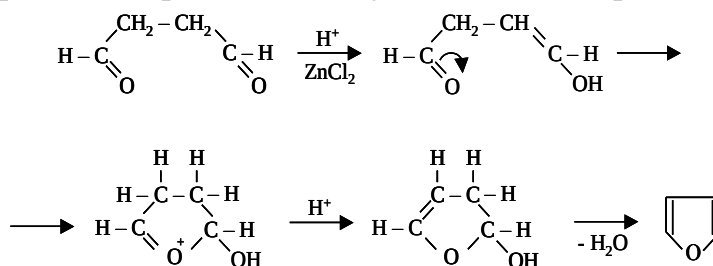
Ularning tuzilishini benzoldagi kabi quyidagicha ifodalash mumkin:



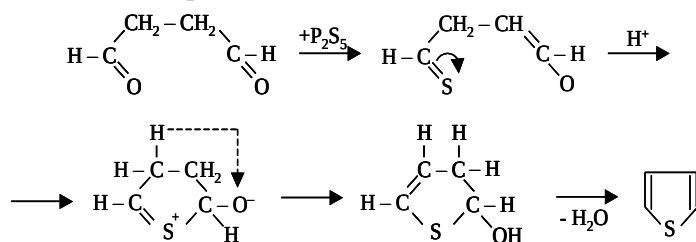
Olinish usullari. Bir getroatomli besh a'zoli geterotsikllar tuzilishidagi o'xshashlik ularni olishning umumiy usullari yaratilishiga sabab bo'lgan.

1. Furan, tiofen va pirrol olishning eng muhim usullaridan biri ularni 1,4-dikarbonilli birikmalardan suvni tortib olish orqali hosil qilish hisoblanadi.

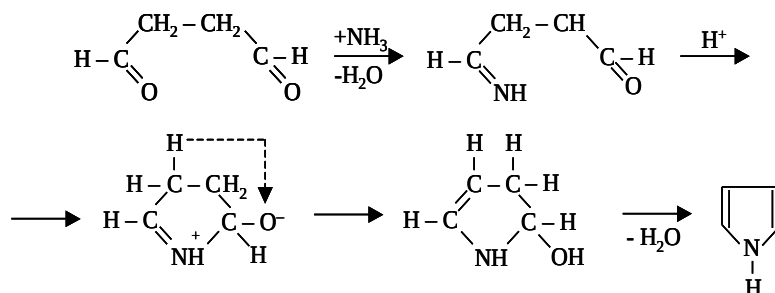
a) Furan hosil bo'lishida karbonil guruhidagi nukleofil kislorod atomi ikkinchi karbonil guruhidagi elektrofil uglerod atomiga xujum qiladi. Bu jarayon kislota xususiyatiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida oson boradi. Hosil bo'lgan oraliq birikmalardan suv va proton chiqib ketishi natijasida furan halqasi hosil bo'ladi:



b) Tiofen hosil bo'lishi ham yuqoridagiga o'xshash sodir bo'ladi. Bunda dastlab karbonil guruhidan bir kislorod atomi fosfor pentasulfid ta'sirida oltingugurt bilan almashinib, ion guruhi hosil qiladi:

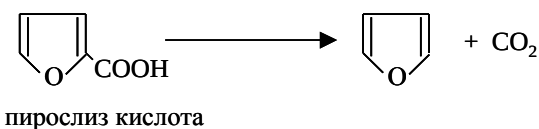
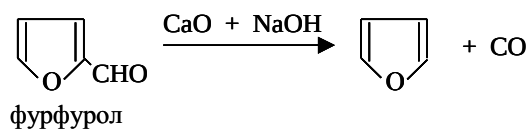


v) 1,4-dikarbonilli birikmalardan pirrol hosil bo'lishida oraliq mahsulot sifatida imin hosil bo'ladi:

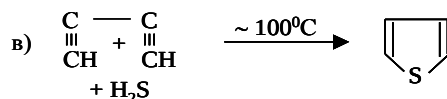
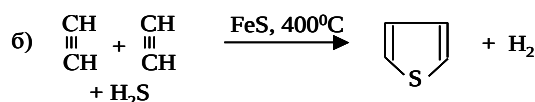
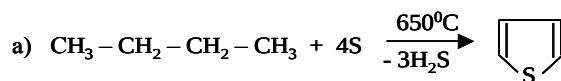


Bu umumiy usuldan tashqari furan, tiofen va pirrollar olishning alohida keng tarqalgan usullari ma'lum.

2. Furanni pirosliz kislotani dekarboksillab yoki furfurolni dekarbonillab olish mumkin:

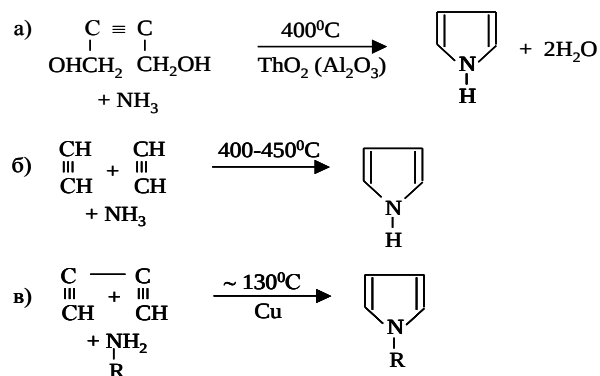


3. Tiofen n-butanga 650°C da oltingugurt ta'sir ettirib atsetilen yoki diatsetilenga vodorod sulfid ta'sir ettirib olinishi mumkin:



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.

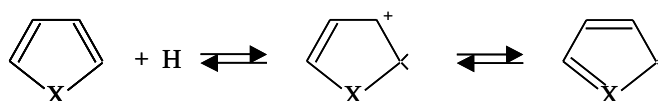
Fizik va kimyoviy xossalari. Furan, tiofen va pirrollar rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda deyarli erimaydilar. Furan 32°C da, tiofen $84,18^\circ\text{C}$, pirrol esa 131°C da qaynaydi.

Besh a'zoli geterotsikllar uchun biriktirib olish, almashinish, halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar, geteroatomni almashinishi hamda halqani kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar xosdir.

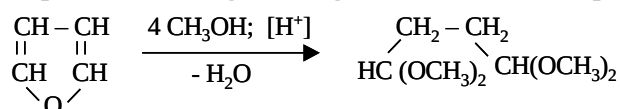
I. Kislota va asoslar ishtirokida boruvchi reaksiyalar.

Furan va pirrol kislotalar ta'siriga chidamsiz. Ular kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadilar yoki ularning halqasi ochilib ketadi.

Chunki, furan va pirrolga kislota bilan ta'sir etilganda ular protonni oson biriktirib oladilar va aromatik xususiyatni yo'qoladi:

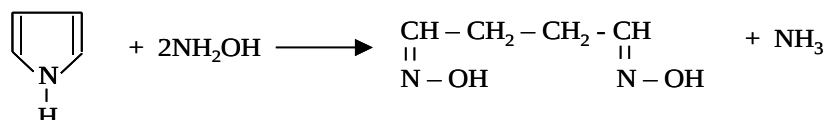


Furan halqasi konsentrlangan sulfat kislota, alyuminiy xlorid ta'sirida oddiy haroratda, boshqa mineral kislotalar ta'sirida esa qizdirilganda ochilib ketadi. Suyultirilgan xlorid kislota bilan qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi. Metanol va xlorid kislota aralashmasi bilan u qahrabo aldegidining atsetalini hosil qiladi:



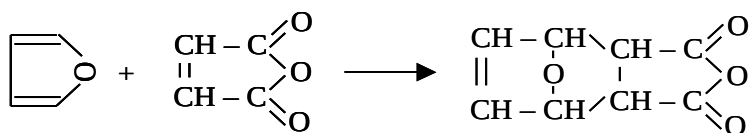
Pirrol ham konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirida rangli polimer moddalarni hosil qiladi.

Pirrolni gidroksiaminni spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,4-diketonlarning dioksimlari hosil bo'ladi:

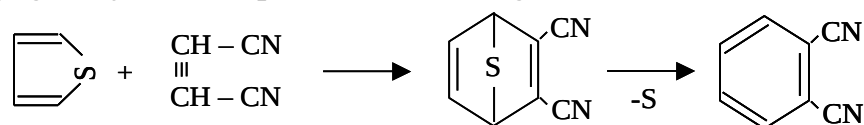


Tiofen furan va pirroldan farqli o'laroq kislota ta'siriga chidamli, ya'ni u kislotalar ta'sirida aromatik xususiyatini yo'qotmaydi.

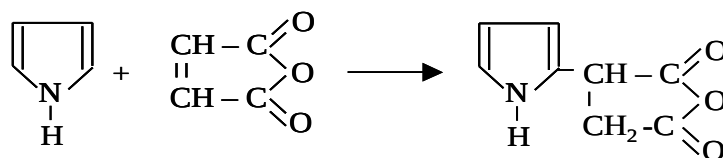
Furan va tiofen ishqorlar va ishqoriy metallar ta'siriga chidamli. Pirrol esa kuchsiz kislota hisoblanadi. Uning kislotalik doimiysi $K=5,4 \cdot 10^{-15}$ ga teng. Shuning uchun u kaliy metali bilan ta'sirlashib, pirrol kaliyni hosil qiladi. Pirrol kaliy pirrolni o'yuvchi kaliy bilan qo'shib qizdirish orqali ham hosil qilinishi mumkin:



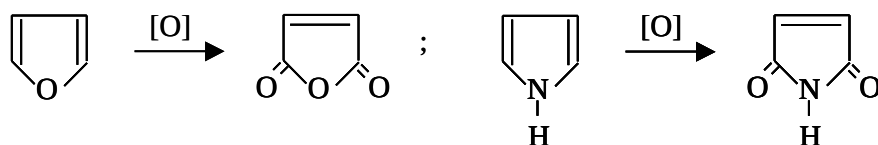
Tiofen hamma diyenofillar bilan reaksiyaga kirishmaydi. U ayrim diyenofillar, masalan, ditsianatsetilen bilan reaksiyaga kirishadi, bunda hosil bo'ladigan oraliq moddadan oltingugurt ajralib chiqib ftal kislotaning dinitrili hosil bo'ladi:



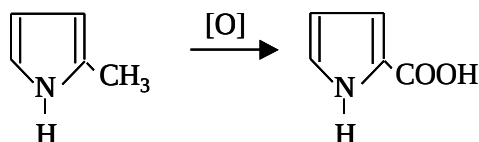
Pirrol diyenofillar bilan boshqacha yo'nalish bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Masalan, u, malein angidridi bilan ta'sir etishi natijasida 2-pirril qaxrabo kislotaning angidridini hosil qiladi:



4. Oksidlanishi. Besh a'zoli geterotsikllar asta-sekinlik bilan oksidlanganda oxirgi mahsulot sifatida turli moddalar hosil bo'lishi mumkin. Furan kuchsiz ishqoriy muhitda oksidlanganda malein angidridini pirrol esa malein kislota imidini hosil qiladi:

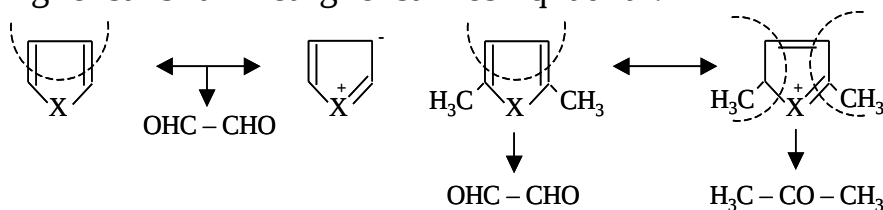


Past haroratda ishqoriy muhitda alkilpirrollar oksidlanganda pirrolkarbon kislotalar hosil bo'ladi:



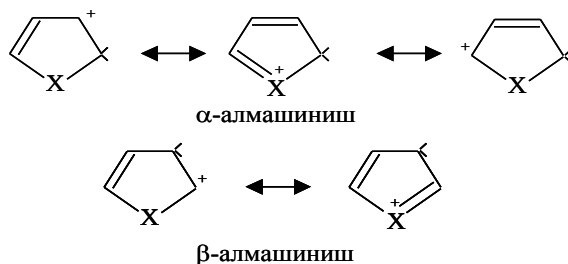
Tiofen oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, u qiyin oksidlanadi. Furan va pirrol ozonolizga oson uchraydi. Bu reaksiya furan va pirrol dagi qo'sh bog'larni reaksiya vaqtida lokallanishini ko'rsatadi.

Furan va pirrol ozonolizga uchratilganda glioksalni, 2,5-dimetilfuran va 2,5-dimetilpirrollar – glioksal bilan metilglioksal hosil qiladilar:



III. Elektrofil almashinish reaksiyalari. Furan, tiofen va pirrol elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga qaraganda oson kirishadilar. Geteroatomlar birinchi tur o'rinbosari vazifasini o'taydilar.

Almashinish hamma hollarda α -holatda boradi va agar bu holat band bo'lsa, unda β -holatda boradi. Reaksiyaning bunday yo'nalishi, α -holatda hosil bo'lgan δ -komplekslarning o'ta barqarorligini ko'rsatadi:



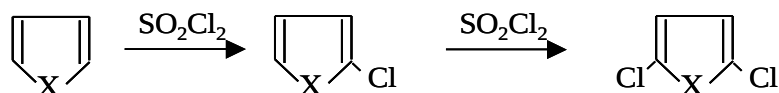
bu yerda $X=O$; S yoki NH

α -holatda bo'lgan meta-holatga yo'naltiruvchi guruhlar keyingi o'rinbosarni α -holatga borishiga to'sqinlik qilmaydilar. Agar ikkala α -holatlar band bo'lsa, u holda almashinish β -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

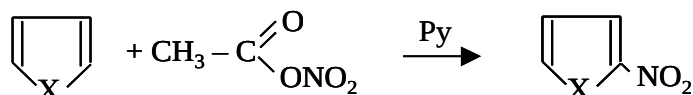
Elektrofil almashinish reaksiyalarini olib borish vaqtida furan va pirrolni atsidofoblik (kislotalar ta'siriga chidamsizligini) hisobga olish zarur. Furan va pirrol halqasiga elektorakseptor guruhlar kiritilsa, ularning atsidofoblik hususiyatlari susayadi, bunday birikmalar bilan elektrofil almashinish 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.

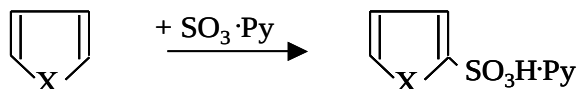
Halqadagi hamma vodorodlarni ham galogenga almashtirish mumkin. Xlorlash odatda sulfurilxlorid yordamida olib boriladi:



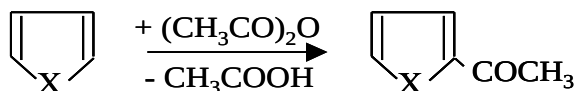
2. Nitrolash. Faqat tiofenni past haroratda azot kislotasi bilan nitrolash mumkin. Furan atsetil nitratning piridindagi aralashmasi bilan nitrolanadi. Pirrolning yuqori qaytaruvchanlik qobiliyati uni to'g'ridan-to'g'ri nitrolashga imkon bermaydi.



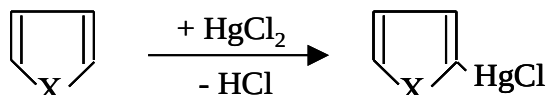
3. Sulfolash. Tiofen sulfat kislota bilan benzolga qaraganda oson sulfolanadi. Furan va pirrolni sulfolash uchun sulfat angidridining piridin bilan hosil qilgan kompleksini piridindagi aralashmasidan foydalaniladi. Bunda piridin bilan bog'langan α -sulfokislotalar hosil bo'ladi:



4. Atsillash. Furan va pirrolni kislota angidridlari yordamida rux yoki qalay xloridlari ishtirokida atsillash mumkin. Tiofen esa, faqat angidridlar emas, balki kislota xlorangidirdlari yordamida ham atsillash mumkin. Har ikkala holda ham atsillash α -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:

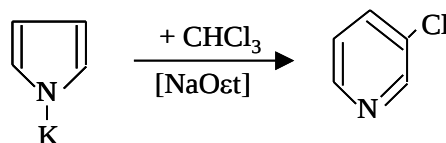


5. Xlorli simobning ta'siri. Barcha besh a'zoli geterotsikllar uchun xlorli simob bilan reaksiya xosdir. Bunda almashinish α -holatga boradi:



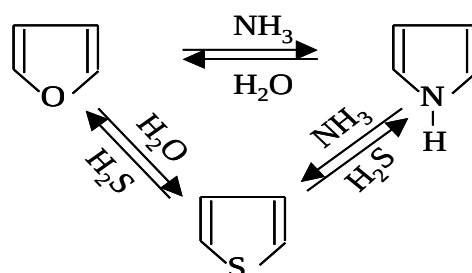
IV. Halqaning kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar. Dioxlorkarbon ishtirokida besh a'zoli geterotsikllar o'z halqalarini aromatik qator birikmalariga qaraganda oson kengaytiradilar.

Pirrolkaliyga xloroform bilan etilat natriy ishtirokida ta'sir etilganda piridin hosil bo'ladi:



V. Yurev reaksiyasi. Geteroatom almashinadigan reaksiyalar. Kislorodning 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:

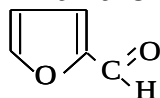


Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Furan – rangsiz suyuqlik bo'lib, 31°C da qaynaydi. Suvda erimaydi. Tarkibi C_4H_4O : C_4H_3O – qoldiqni furil deb ataladi.

Furanni qaytarib tetrogidrofuran (TGF) olinadi. TGF muhim erituvchilardan biri bo'lib, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Undan foydalanib tetrametilenglikol, adipin kislotasi geksametilendiamin va boshqa mahsulotlar olinadi.

Furanning muhim hosilalaridan biri furfural hisoblanadi.



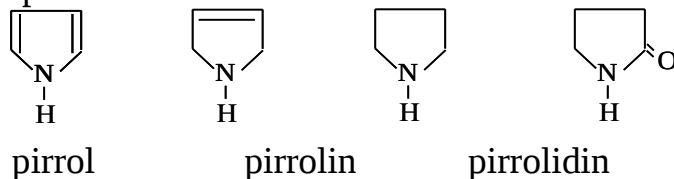
Furfural 162°C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Undan yongan nonning hidi keladi. Furfuralni asosan pentozan saqllovchi mahsulotlardan olinadi. Farg'onadagi furan birikmalari zavodida paxta sheluxasidan olinadi. Furfural aromatik aldegidlarning barcha xossalarini takrorlaydi. U, plastmassalar ishlab chiqarishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

Tiofen – 84°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan suyuqlik C_4H_3S – tiyenil deb ataladi. Tiofen kimyosi keyingi o'n yilliklarda rivojlana boshladi. Buning sababi, tiofen hosilalari orasida shamollashga va boshqa kasalliklarga qarshi ishlatiladigan birikmalar topilganligidir.

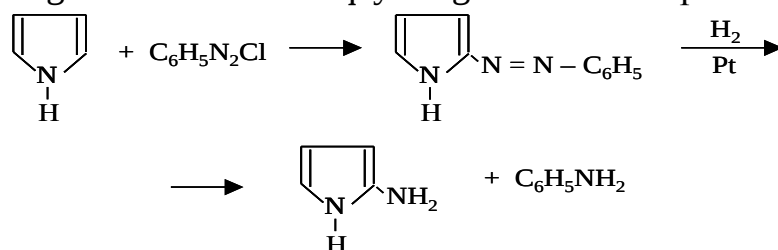
Pirrol – 130°C da qaynaydigan, suvda deyarli erimaydigan suyuqlik. Pirrol birinchi marta 1858 yilda Andersen tomonidan ajratib olingan va uning tuzilishi 1870 yilda Bayer tomonidan isbotlangan. Pirrol va uning gamologlari toshko'mir smolasida va suyak yog'ida uchraydi. Bu nom Runge tomonidan berilgan bo'lib pirrol bug'i xlorid kislotasi bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil ranga bo'yaydi.

Pirrol hosilalari katta biologik ahamiyatga ega, ular o'simlik xlorofilli, qon gemini, pigmentlar va boshqalar tarkibiga kiradi. Pirrolning qaytarilgan halqasi – pirrolidin juda ko'p alkaloidlar va oqsillar tarkibida uchraydi.

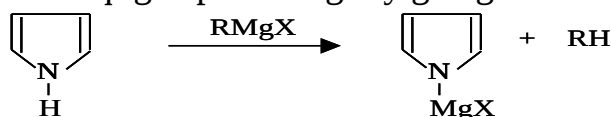
Digidropropiollar – pirrolinlar deb, tetragidropirrollar pirrolidinlar deb, ketopirrolidinlar esa pirrolidonlar deb ataladi:



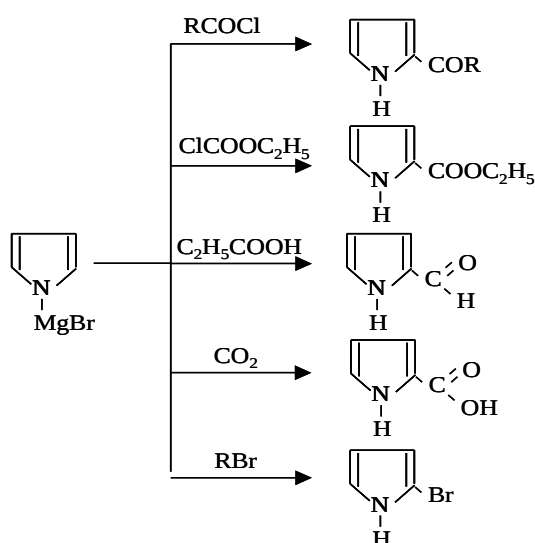
Kimyoviy xossalari jihatidan pirrol anilnga o'xshab ketadi. U arildiazoniy tuzlari bilan azo qo'shish reaksiyasiga kirisha oladi. Hosil bo'lgan azobirikma platina katalizatorligida vodorod bilan qaytarilganda α -aminopirrol hosil bo'ladi.



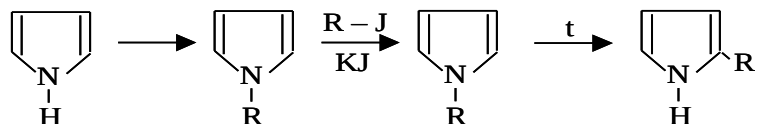
Pirrol molekulasidagi azot bilan bog'langan vodorod ketonlar bilan almashinib, pirroliy anioni hosil qilish xususiyatiga ega. Pirrolning metallar bilan hosil qilgan hosilalari orqali turli birikmalar olish mumkin. Ko'pincha bu maqsadlarda pirrolning Grinyar reaktivi bilan hosil qilgan pirrolmaginiy galogenidlardan foydalaniladi:



Pirrolmaginiygalogenidlar reaksiyaga oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, ulardan foydalanib turli qimmatli birikmalarni sintez qilib olish mumkin. Quyidagi sxemada pirrolmagniybromid asosida olinishi mumkin bo'lgan ayrim birikmalarga misol keltiramiz.

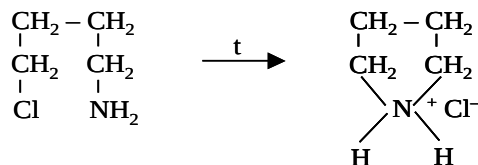


Xuddi shunga o'xshash pirrolning kaliyli tuzi metilyodid bilan reaksiyaga kirisha oladi. Bunda hosil bo'ladigan N-alkilpirrollar qizdirilganda α -almashingan pirrollarni hosil qilib izomerlanadilar:

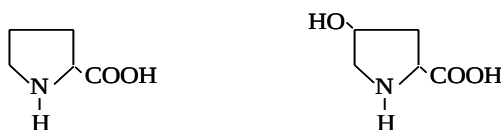


Pirrolning muhim hosilalaridan biri pirrolidin hisoblanadi.

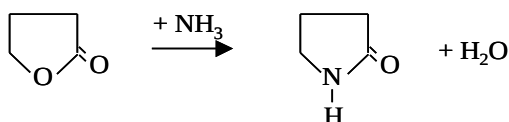
Pirrolidin 1-xlor-4-aminobutanni qizdirib yoki pirrolni to'la qaytarib olinishi mumkin:



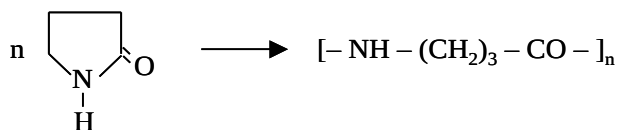
Pirrolidinning muhim hosilalaridan pirrolin va okispirrolin (4-oksi-2-pirrolidinkarbon kislota) inson xayot faoliyatida muhim ahamiyatga egadirlar:



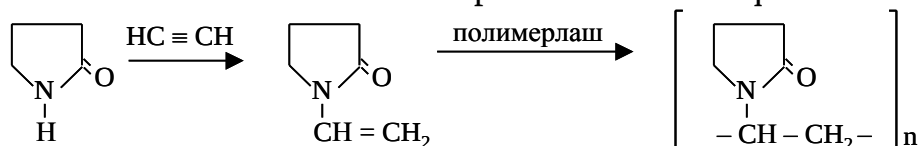
Pirrolidinning hosilalaridan bo'lgan pirrolidon γ -aminomoy kislotaning laktoni hisoblanadi. Sanoatda γ -butirolaktonga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



U ishqoriy katalizatorlar ishtirokida polimerlanib naylon-4 deb ataluvchi poliamidni hosil qiladi:



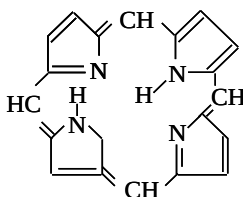
Pirrolidon atsetilen bilan birikib N-vinilpirrolidonni hosil qiladi:

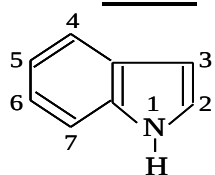


Polivinilpirrolidon sun'iy qon, yelim va boshqa mahsulotlar sifatida keng qo'llaniladi.

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:



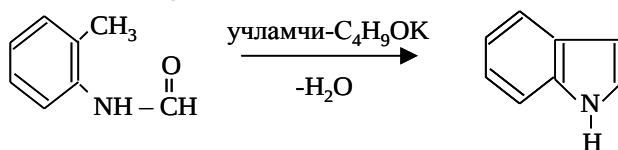


Indol. Indol jipslashgan geterotsiklik birikmalarga misol bo'ladi.

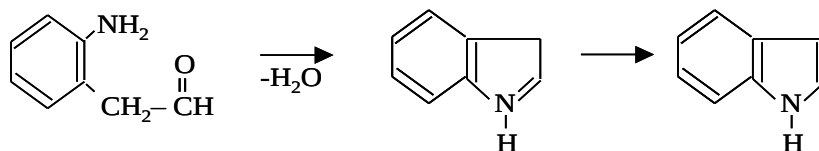
Indol birinchi marotaba 1886 yilda A. Bayer tomonidan oksiindolni rux kukuni bilan haydash orqali olingan. Toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi, u 52⁰C da suyuqlanadigan rangsiz, qo'lansa hidli, kristall modda.

Indolni asosan quyidagi usullar yordamida sintez qilib olish mumkin:

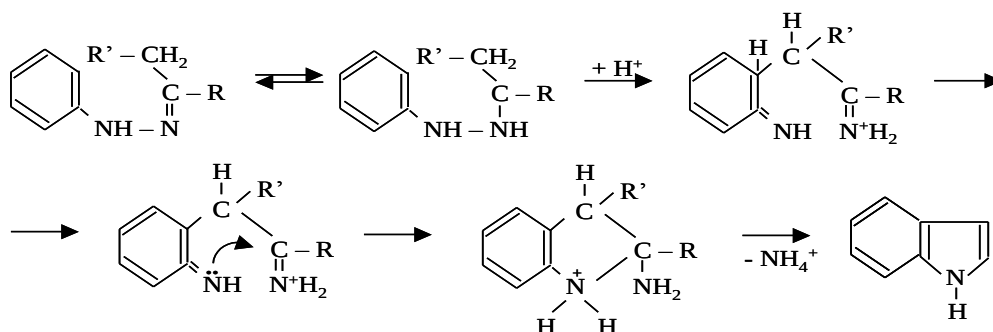
1. Formil-o-toluidinni ichki molekulyar jipslashtirish. Bu indol molekulasining tuzilishini isbotlashda muhim ahamiyat kasb etadi.



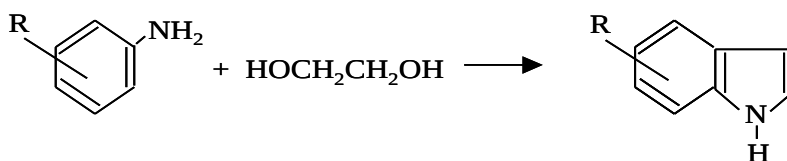
2. o-aminofenilatsetaldegidni ichki molekulyar jipslashtirish orqali ham indol olinadi:



3. Indol hosilalarining olishning keng tarqalgan usullaridan biri aldegid va ketonlarning fenilgidrozonlarini rux kukuni yoki sulfat kislota bilan qo'shib qizdirish hisoblanadi. Bu usul Fisher tomonidan kashf etilgan bo'lib, A.E. Arbuzov tomonidan takomillashtirilgan.

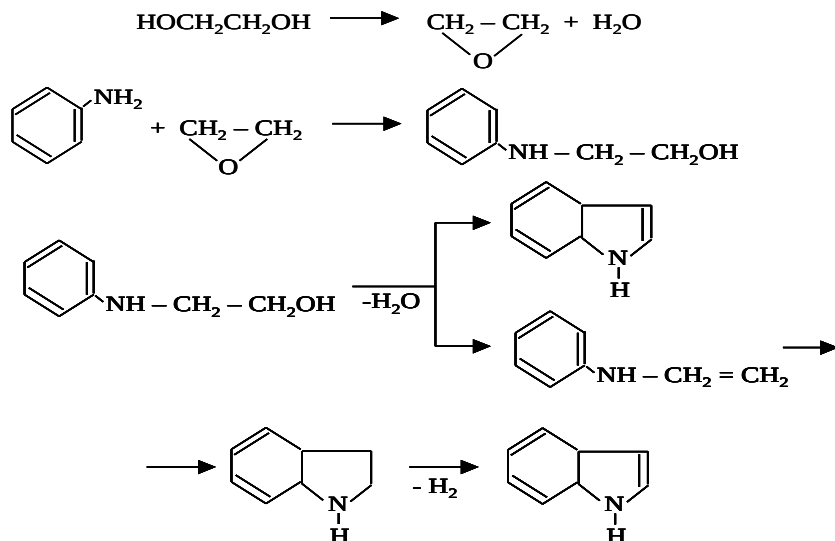


Keyingi yillarda adabiyotlarda indol va uning hosilalarini olishga bag'ishlangan qator yangi usullar paydo bo'ldi. Anilin va uning hosilalari glikollar yoki aminospirtlar bilan birgalikda yuqori haroratda (400-500⁰C) katalizatorlar ustidan o'tkazilgan indol va uning hosilalari hosil bo'ladi:

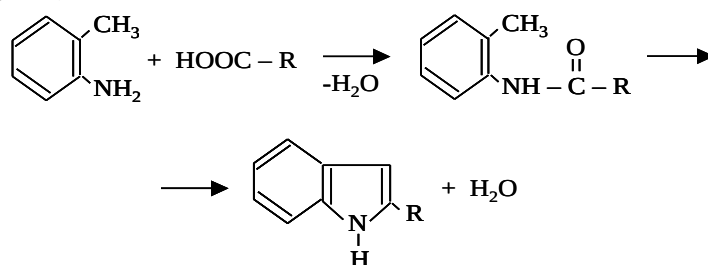


Bu yerda R = galogen, - OH, alkil, aril va boshqalar.

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 unum bilan hosil bo'ladi (D.Yusupov va boshqalar).

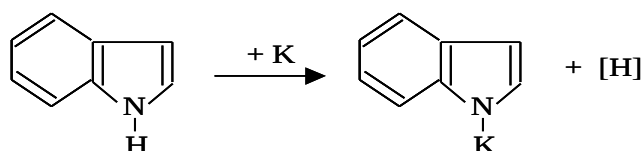


Bu yerda R = CH₃; - C₂H₅; - C₃H₇, va boshqalar.

Indol va skatol (3-metilindol, suyuqlanish harorati 95°C) oqsil moddalarning chirishi natijasida hosil bo'ladilar. Har ikkisi ham o'ta qo'lansa hidga ega. Indol juda oz miqdorda erituvchilarga qo'shilganda gul hidini beradi. U jasmin va apelsin gullari tarkibida uchraydi.

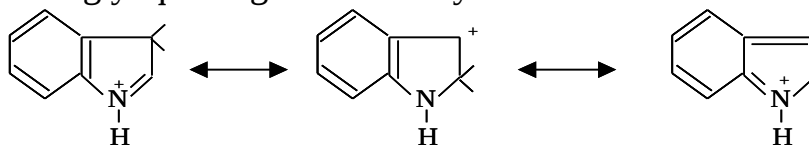
Indolning kimyoviy xossalari pirrolnikiga o'xshash. Indol pirrolga o'xshash kuchsiz asos xossasiga ega. Shuning bilan birga, u fenolning xossalarini takrorlaydi (kuchsiz kislota). Kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadi. Pirrolga o'xshash xlorid kislota bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil rangga bo'yaydi (Erlix reaksiyasi).

Kimyoviy xossalari. 1. Indol kaliy yoki natriy bilan indol kaliy yoki indol natriyni hosil qiladi:



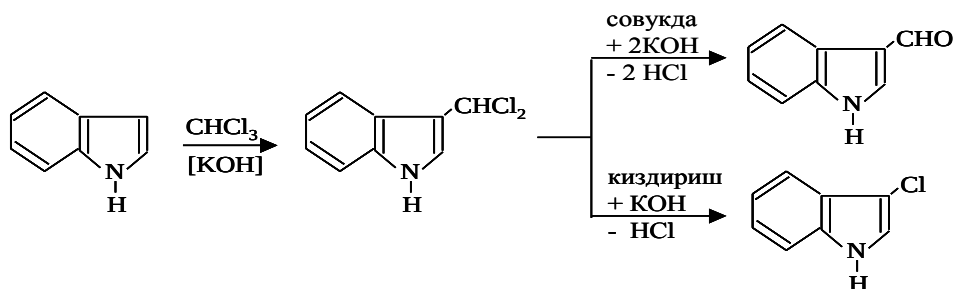
2. Elektrofил almashinish reaksiyalari vaqtida o'rinbosarlar asosan 3- holatdagi vodorod bilan almashinadilar. Agar 3-holat band bo'lsa u holda almashinish 2 - holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

3- holatda almashish oson borishiga sabab, uning barqarorlik rezonansi benzol halqasidagi tutashishning yuqolishiga olib kelmaydi.

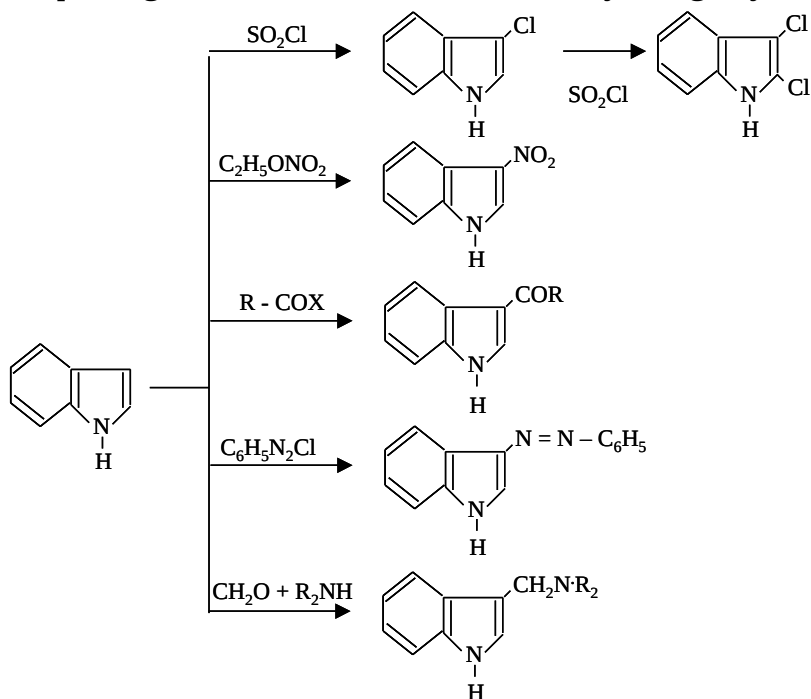


Indol platina katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda 2,3-digidroindol hosil bo'radi.

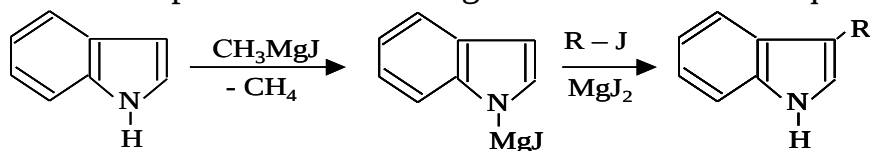
Indol xloroform bilan ishqor ishtirokida 3-indolkarbaldegid va 3-xlorxinolin aralashmasini hosil qiladi:



Indolni faqat sulfuril xlorid bilan galogenlash mumkin. U etilnitrit bilan nitrolanganda 3-nitroindol hosil bo'radi. Indol sulfat angidridning piridin bilan hosil qilgan kompleksi bilan sulfolanganda indol 3-sulfokislota hosil bo'radi. Atsiklik azoqushish va boshqa reaksiyalar ham 3 – holatdagi vodorod hisobiga boradi. Quyida indol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalariga ayrim misollar keltirilgan.

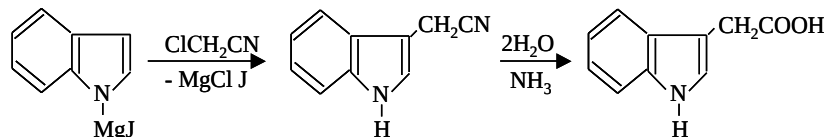


Indol ham pirrol kabi metallorganik birikmalar hosil qiladi:

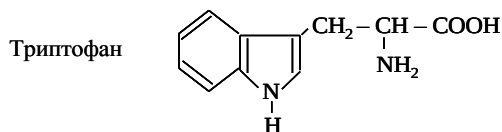


Indolilkarbon kislotalar. Indolilkarbon kislotalar muhim biologik aktiv birikmalar bo'lib, ular Fisher usuli bo'yicha ketono yoki aldegidokislotalar fenilgidrozonlarini rux xloridi bilan qizdirish orqali hosil qilinadi. Indolilkarbon kislotalar qattik moddalar bo'lib va indol hosilalariga oson parchalanadilar.

Indolilkarbon kislotalar orasida 3-indolilsirka kislota (gereroauksin) va triptofan 3-(3' - indol) – 2 –amiopropion kislota ahamiyati katta. Indolil sirka kislota indolilatsetonitrilni gidrolizlab olinishi mumkin:

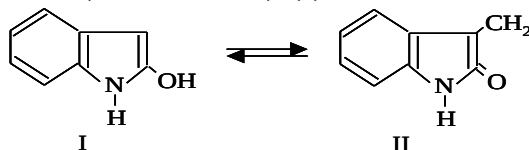


Indolilsirka kislota o'simliklarni o'sishiga yordam beruvchi garmon hisoblanadi.

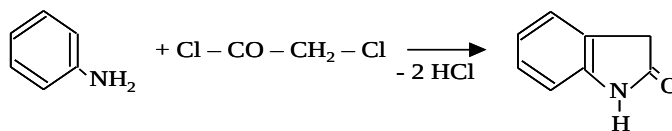


Триптофан almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar jumlasiga kiradi va ko'pchilik oqsillar tarkibida uchraydi. Oqsilning chirishi natijasida undan indolning barcha hosilalari hosil bo'ladi:

Oksiindollar. 2-oksiindol (α -oksiindol) (I)

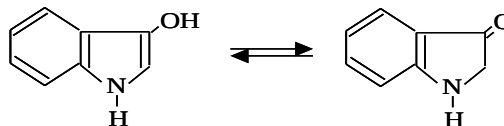


o-aminofenilsirka kislotaning laktani (II) bilan tautomer shaklda mavjud bo'ladi. 2-oksindol o-aminofenilsirka kislotani mineral kislotalar bilan qo'shib qizdirish, izatinni qaytarish yoki anilinni xloratsetilxlorid bilan reaksiyasi yordamida olinishi mumkin:

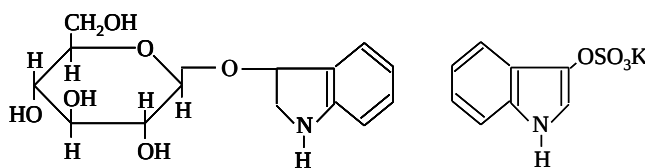


2-oksiindol rux bilan qo'shib qizdirilganda indolni hosil qiladi.

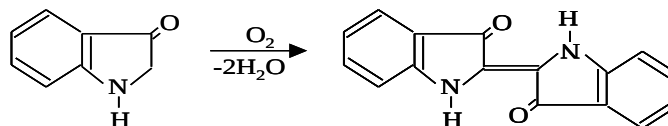
3-oksiindol (β - indoksil).



Indigofera turkumi o'simliklar tarkibida indikan ko'rinishida va odam peshobi tarkibida sulfat ko'rinishida uchraydi.

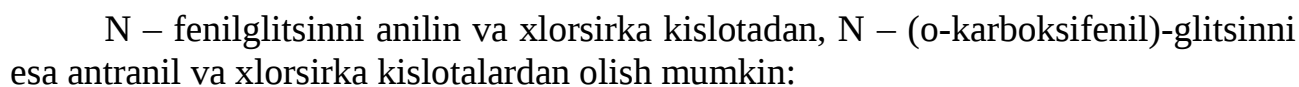


Indoksil sanoatda indigo olish uchun yarim mahsulot hisoblanadi. Indoksilning ishqoriy eritmaları havoda oson oksidlanib indigo hosil bo'ladi.



indigo

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:



Indigo oksidlanganda izatinga aylanadi. Oksidlash azot yoki xrom kislotalari yordamida olib borilishi mumkin.

Nc1ccccc1C(=O)C(=O)O>>[H+].[OH-]>>N=C1NC(=O)c2ccccc12

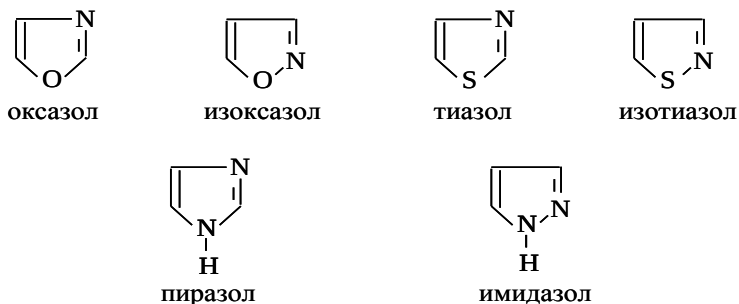
I II III

Izatin asosan imid (III) shaklida mavjud bo'radi.

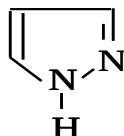
45-mavzu. Besh a`zoli ikki geteroatomli uch va undan ortiq geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Besh a`zoli ikki geteroatomli geterotsiklik birikmalar.

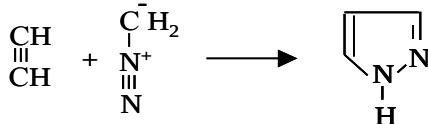
Bu sinf birikmalarinig tuzilishida ikki va undan ko'p geteroatom bo'ladi. Ularni umumiy nomda azollar deyiladi. Halqadagi bir geteroatom azot, ikkinchi geteroatom kislorod bo'lsa – oksazol; azot bo'lsa imidazol, oltingugurt bo'lsa tiazol deyiladi.



Pirazol. Pirazol hosilalarini nomlashda raqamlash iminoguruhdan boshlanib, ikkinchi azot tomon yo'naltiriladi.

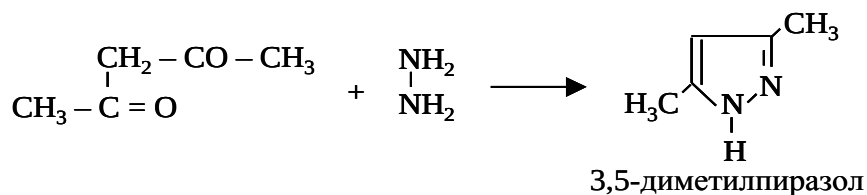


Olinish usullari. Pirazollar asosan ikki usulda: atsetilen birikmalariga diazometan biriktirib va diketonlarga gidrazin ta'sir ettirib olinadi.



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.

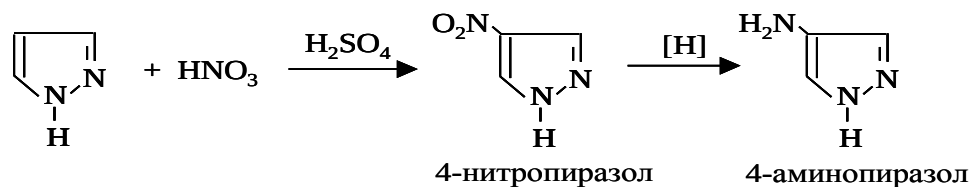
Atsetilatsetonga gidrazin bilan ta'sir ettirilganda 3,5-dimetilpirazol hosil bo'ladi:



Pirazol 170°Cda suyuqlanadigan kristall modda. Uning hosilalari dori-darmonlar va bo'yagichlar ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

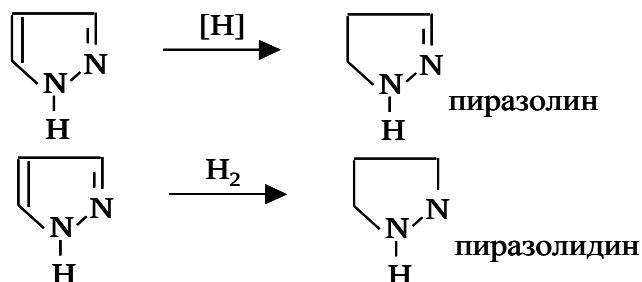
Kimyoviy xossalari. 1. Pirazol asos xususiyatiga ega. U oksidlovchilar, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli.

2. Pirazol pirroldan farq qilib, oson nitrolanadi va sulfolanadi. Bunda o'rinbosarlar 4-holatdagi vodorod bilan almashinadilar:



4-aminopirazol anilin kabi diazotirlash, diazoqo'shish kabi reaksiyalarga kirisha oladi.

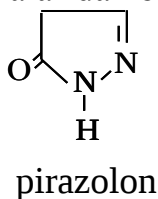
3. Pirazol natriyning spirt bilan aralashmasi yordamida qaytarilganda pirozolni hosil qiladi. Pirazol kattalik qaytarilganda pira'zolidin hosil bo'ladi:



Pira'zolinning asosli xossasi pirazolga qaraganda kuchli bo'lib, oson oksidlanadi.

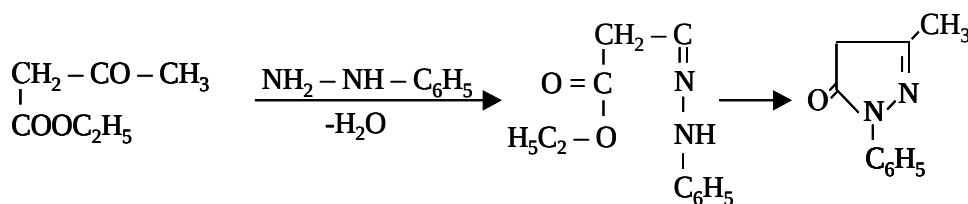
Pirazon va uning hosilalari

Pira'zolinning muhim hosilalaridan biri pirazon hisoblanadi.

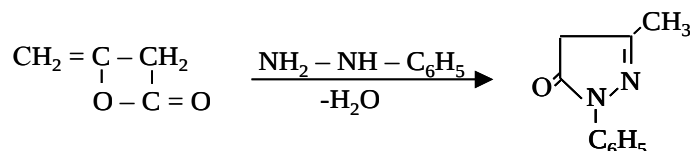


Pirazonning hosilalari β -ketokislota efirlariga almashingan gidrazinlar bilan ta'sir etib yoki gidrazin biriktirib olinadi.

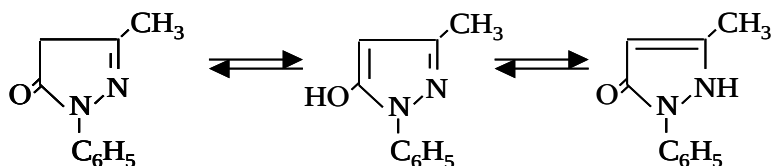
1. 1883 yilda Knorr fenilgidrazinni atsetosirka efiri bilan ta'siri natijasida 1-fenil-3-metilpirazon-5 hosil bo'lishini kashf etdi:



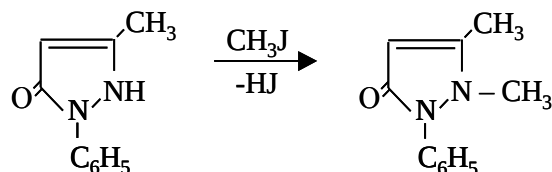
2. Diketenga fenilgidrazin birikkanda ham yuqoridagi birikmalar hosil bo'ladi:



1-fenil-3-metilpirazon-5 uch xil tautomer shaklda mavjud bo'lishi mumkin:

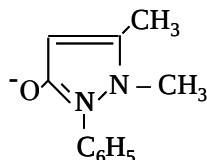


1-fenil-3-metilpirazon-5-ni metil yodid bilan alkilab antipirin (1-fenil-2,3-dimetil-pirazon-5) hosil qiladi:

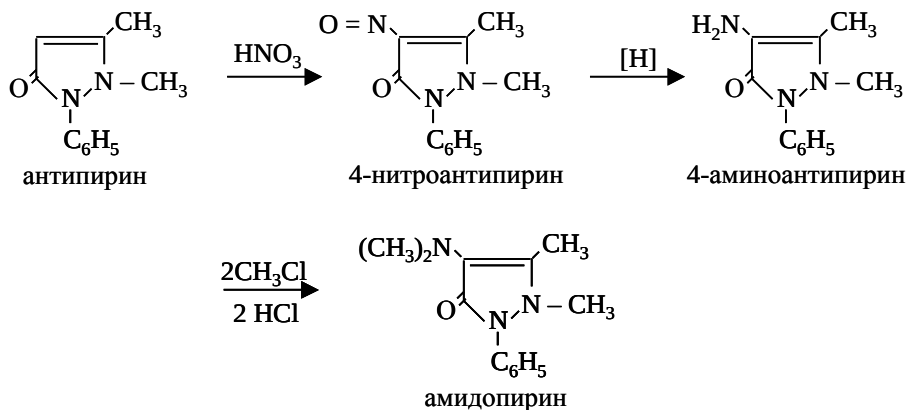


Bu reaksiya orqali III tautomer shaklning mavjudligi isbotlanadi.

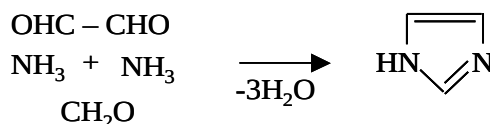
Antipirin – haroratni pasaytiruvchi vosita sifatida ma'lum. Achchiq ta'mga ega, suvda yaxshi eriydi. Antipirin biopolyar ko'rinishida mavjud bo'ladi:



Amidopirin (piramidon) – 4-dimetilaminoantipirin haroratni pasaytirish bilan birga antinevralogik xususiyatga ega bo'lgan muhim dori. Uni hosil qilish uchun antipirin nitrit kislota yordamida 4-nitrozoantipiringa aylantiriladi. Hosil bo'lgan 4-nitrozoantipirinni dastlab qaytarib, so'ngra alkallab piramidon olinadi.

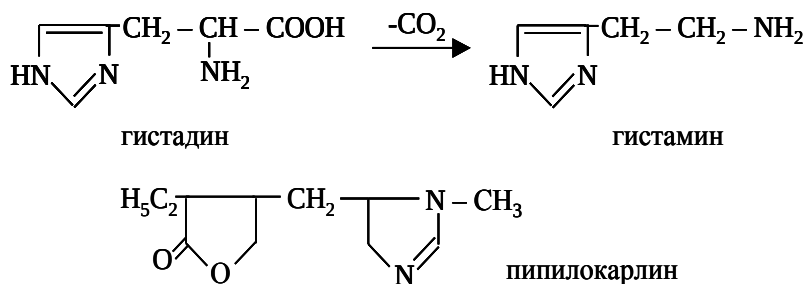


Imidazol. Imidazol – pirazolning izomeri bo'lib, 90°C da suyuqlanadi, 256°C da qaynaydi. Uni glioksal, ammiak va formaldegiddan olinadi:



Imidazolning hosilalari yuqoridagi usul orqali hosil qilinadilar. Imidazolning asosli xossasi pirazolnikiga nisbatan deyarli besh marotaba kuchli (imidazolning asosli doimiyliги 1,2*10⁻⁷, pirazolniki esa 3,4*10⁻¹⁸).

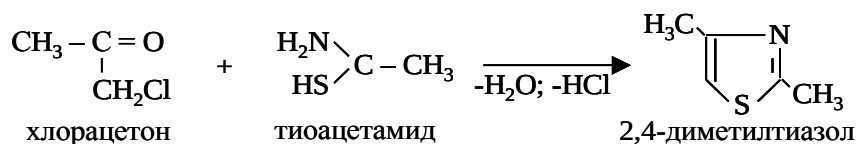
Imidazol halqasi gistidin, gistalin kabi aminokislotalar pilokarlin kabi alkaloidlar tarkibiga kiradi.



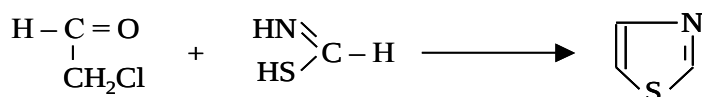
Tiazol. Tiazol 117°C da qaynaydigan suyuqlik, tabiatda erkin holda topilgan emas. Ammo tiazol halqasi ko'pchilik tabiiy birikmalar tarkibida uchraydi. Dori-

darmonning parchalanishi natijasida tiazol hosil bo'ladi. Pensillin tia'zolidinning hosilasi hisoblanadi. Tiazolning hosilalari qator tibbiy dorilar guruhini tashkil etadi.

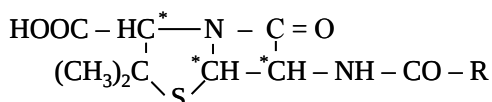
Tiazollarni tioamidlar va xlorketonlarning o'zaro ta'siri natijasida hosil qilish mumkin:



Agar bu jarayonda tioformamid va xlorsirka aldegid ishlatilsa, u holda tiazol hosil bo'ladi:



Penitsillin tiazolning hosilalaridan hisoblanadi. U dastlab 1871 yilda A.V. Manasein tomonidan mog'or tarkibidan ajratib olingan. Penitsilinning 100 dan ortiq turlari ma'lum bo'lib, uning tuzilishi quyidagichadir:

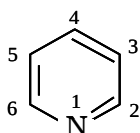


Penitsillinlar asosan R-ning tuzilishi bilan farq qiladilar. Agar $\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ bo'lsa, G penitsillin (benzilpenitsilin) deb, $\text{R}=-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ -V-penitsillin (fenoksimetilpenitsillin) deb, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ bo'lsa, n-oksibenzilopenitsillin deb ataladi.

46-mavzu. Olti a`zoli bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Piridin va uning gomologlarining tuzilishi, nomlanishi.

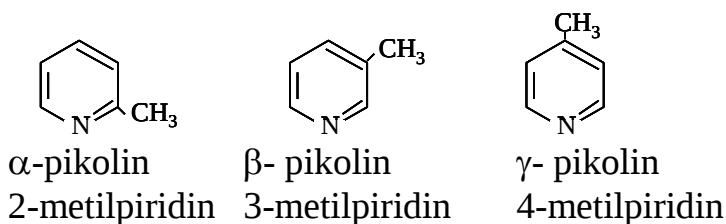
Piridin. Benzol halqasidagi bitta CH-guruhni azot atomiga almashinishidan piridin hosil bo'ladi.



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.

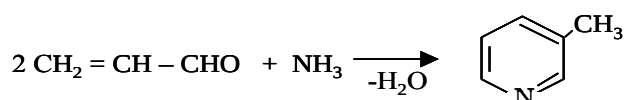


Piridin va uning gomologlarining olinish usullari.

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.

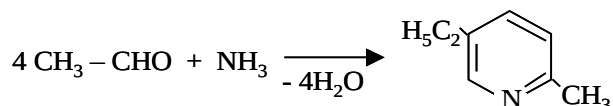
3-metilpiridin asosida sil kasalligaga qarshi qator dori-darmonlar olinib boshlangandan so'ng, piridin va uning gomologlarini sintetik usulda olish bo'yicha butun dunyo olimlari ishlay boshladilar.

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.

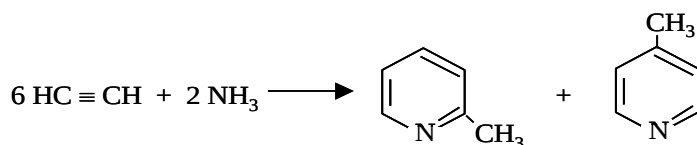


2. Piridin asoslari to'yingan aldegidlar va ammiakdan ham hosil bo'ladi. Sirka aldegidiga 250°C da ammoniy atsetat ishtirokida ammiak bilan ta'sir etish natijasida 69% unum bilan 2-metil-5-etilpiridin hosil bo'ladi.

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.

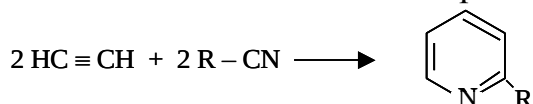


3. **Atsetilen va ammiakdan olish.** Atsetilen bilan ammiak aralashmasi 300-400°C haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda asosan 2- va 4-metilpiridin tashkil topgan aralashma hosil bo'ladi.



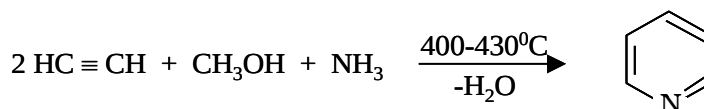
Bu reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. Yusupov, A.B. Qo'chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o'rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

4. Keyingi yillarda piridin va uning gomologlarini atsetilenga nitrillarni bosim ostida, kompleks katalizatorlar ishtirokida ta'sir ettirish orqali olish usuli yaratildi:



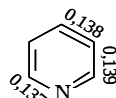
Reaksiya 2-25 atmosfera bosim ostida kobalt siklopentadiyenli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80-90% ni tashkil etadi.

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.



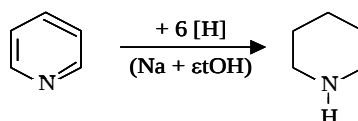
Benzol va piridinning ultrabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin.

Benzol 179 nm (intensiv), 200 nm (o'rtacha) va 255 nm (kuchsiz), piridin esa 170 nm (intensiv), 200 nm va 250 nm (o'rtacha va kuchsiz) ultrabinafsha nurlarni yutish chiziqlariga ega.

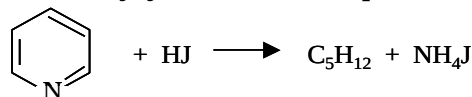
Kimyoviy xossalari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalarini takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birikish reaksiyalari.

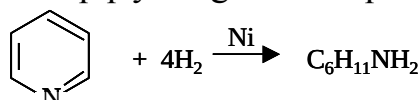
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirtidagi eritmasi bilan qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



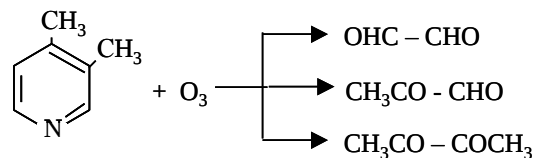
Benzol vodorod yodid bilan 280°C da metilsiklopentanni hosil qiladi. Bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol kattalik gidridlash (180°C) natijasida siklogeksanni, piridin esa amilaminni hosil qiladi. Piridin to'liq qaytarilganda halqa ochiladi.



2. Piridin benzolga qaraganda ozonolizga qiyin uchraydi. 3,4-dimetilpiridin ozonolizga uchratilganda glioksal, metilglioksal va diatsetilni hosil qiladi:



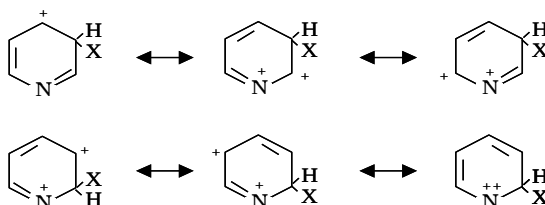
II. Almashinish reaksiyalari.

Piridin halqasi uchun elektrofil, nukleofil va radikal almashinish reaksiyalari xosdir.

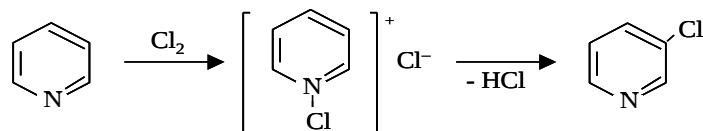
A. Elektrofil almashinish reaksiyalari.

Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi.

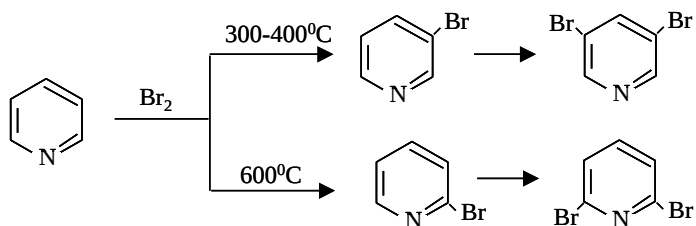
Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiydir. Buning uchun elektrofil agentlar birinchi navbatda azot atomiga ataka qiladilar, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil bo'ladi. Buning uchun β -holatda δ -kompleksni hosil bo'lish ehtimolligi katta, chunki buning natijasida azot atomida ikkinchi elektronmusbat markaz vujudga kelib, molekula rezonans jihatdan barqarorlanadi.



1. Galogenlar past haroratda piridinga N-galogenida hosil qilib birikadilar N-galogenidlar qizdirilganda β -galogenpiridinlarni hosil qiladilar:

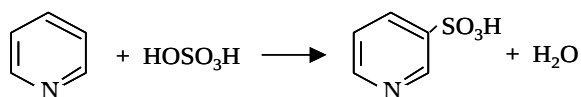


300-400°C haroratda katalizatorsiz almashinish 3- va 5-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi. 500°C da esa almashinish 2- va 6-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:

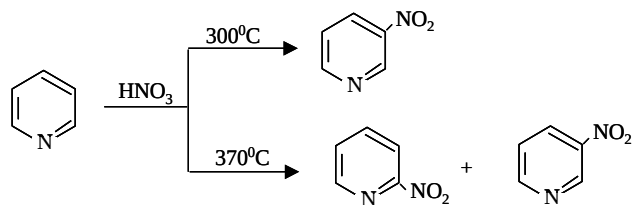


2. Piridin tutovchi sulfat kislota bilan 24 soat davomida 220-230°C da simob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislotani hosil qiladi.

Piridinni katalizatorsiz 300°C da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislota hosil bo'ladi.



3. Piridinni nitrolash ham qiyinchilik bilan boradi. Kaliy nitritning azot kislota bilan aralashmasi 100% li sulfat kislota ishtirokida 300°C da temir katalizatorligida piridinga ta'sir etilganda 22% unum bilan 3-nitropiridin hosil bo'ladi. 370°C da 2-nitropiridin ham hosil bo'ladi:

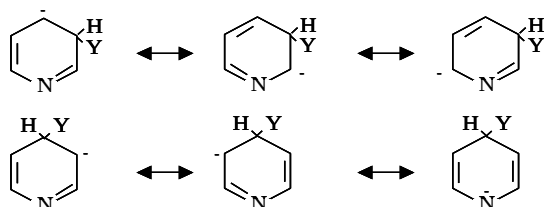


Past haroratlarda nitrolash bormaydi. 2- va 4-nitropiridinlarni olish uchun 2- va 4-aminopiridinlar vodorod peroksid bilan oksidlanadi. Bunda nitropiridinlarning hosil bo'lish unumi 75% ni tashkil etadi.

4. Piridinni Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida alkillab bo'lmaydi.

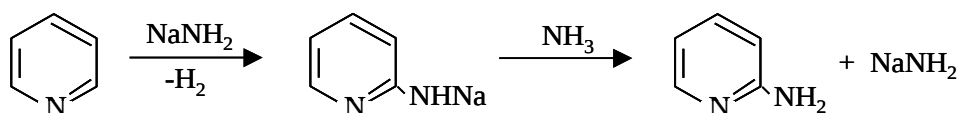
B. Nukleofil almashinish reaksiyalari.

Piridin halqasida nukleofil almashinish reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil agentlar asosan 2-va 4-hoatlarga 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

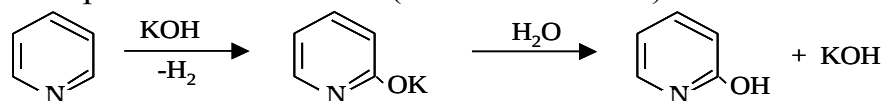


1. Piridin natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda 2-aminopiridin hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin reaksiyasi).

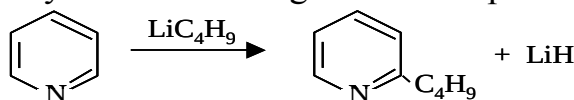
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmini quyidagi tasavvur etish mumkin:



2. Piridin bug'larini quruq o'yuvchi kaliyga 250-300°C haroratda ta'sir ettirilganda 2-oksipiridin hosil bo'ladi (A.E.Chichibabin).



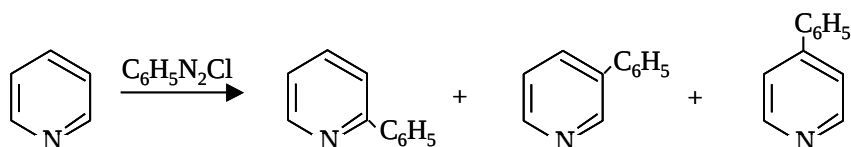
3. Piridinga butillitii bilan ta'sir etilganda 2-butilpiridin hosil bo'ladi:



Bunda oraliq faol zarracha bo'lib karbanion xizmat qiladi.

V. Radikal almashinish reaksiyalari.

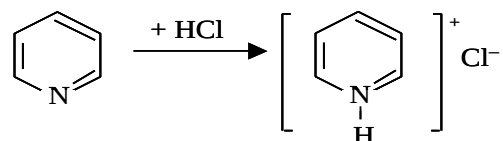
Piridinga 20-70°C da diazoniy tuzining suvdagi eritmasi bilan ta'sir etilganda 2-, 3- va 4-fenilpiridinlar hosil bo'ladi:



G. Piridinning uchlamchi amin sifatidagi reaksiyalari.

1. Piridin va uning gomologlari kuchsiz asoslik xossasini namayon qiladilar. Piridinning asoslik doimiyligi $K_{asos} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4,0 \cdot 10^{-10}$ ga ; piperidinniki esa $1,33 \cdot 10^{-3}$ ga teng.

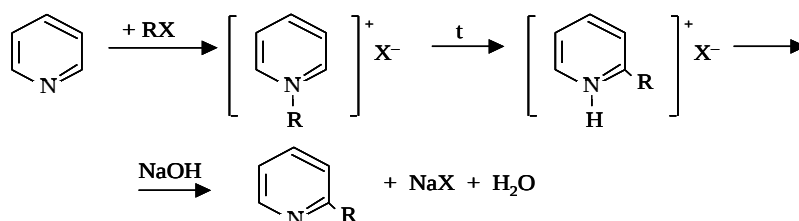
Ular xlorid, propil, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladilar:



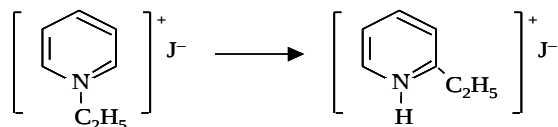
Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lgan tuz – pikratlarni hosil qiladilar. Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlaniladi.

Piridin va uning gomologlarini aniqlashda ularning platina, simob, oltinning xloridlari bilan hosil qiladigan 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, alkillash reaksiyasi sodir bo'ladi:

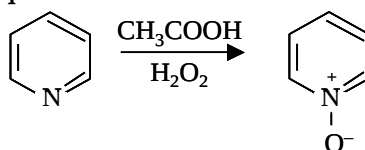


Piridinning galoid alkilatlarini qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagi vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

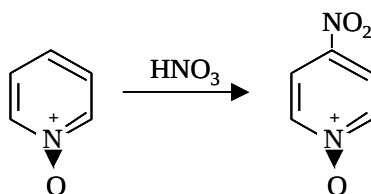


Bu reaksiya yordamida piridinning ayrim gomologlarini olish mumkin.

3. Piridinga vodorod peroksidning sirka kislotadagi aralashmasi bilan ta'sir etilganda piridin N-oksidi hosil qiladi:



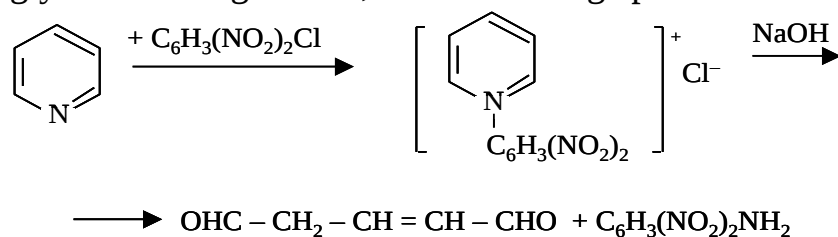
Piridin N-oksidi elektrophil almashinish reaksiyalariga piridinga nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislotadagi aralashmasi bilan 100°C da ta'sir etilganda 90% unum bilan 4-nitropiridin N-oksidi hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidridi bilan $\text{C}_5\text{H}_5\text{HSO}_3$ 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-dinitroxlорbenzol bilan qo'shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo'ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegid va 2,4-dinitroanilinga parchalanadi:



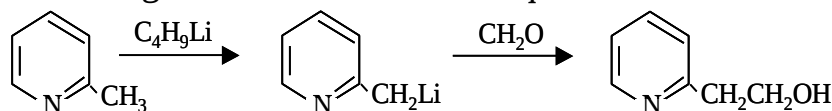
Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Piridin – 42°C da suyuqlanadigan 115,3°Cda qaynaydigan zichligi 0,9772 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.

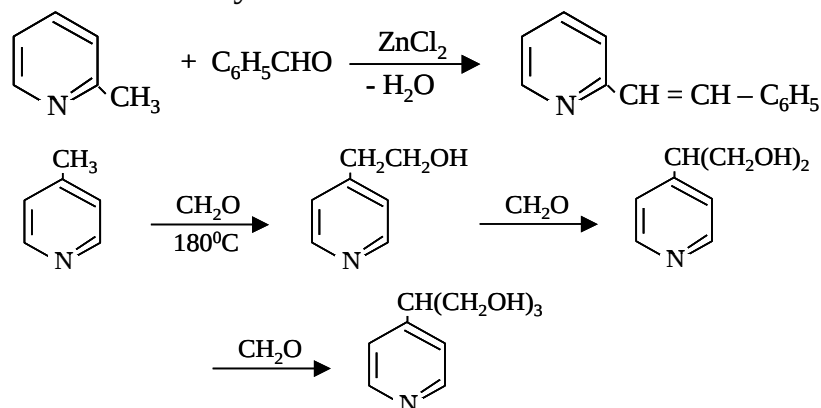
Piridin erituvchi sifatida ishlatiladi, u kimyo sanoatining qimmatli xom ashyosi hisoblanadi.

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:

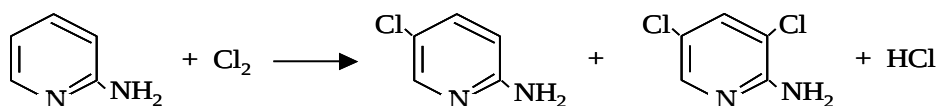


2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzoaldegid bilan rux xloridi ishtirokida birika oladilar. Reaksiya 180-200°C da boradi:

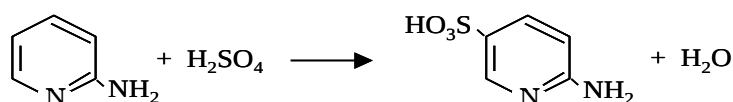


3. 2-metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogen-langanda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va plastmassalar olishda qimmatli xom ashyo hisoblanadi. Piridin hosilalari orasida aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

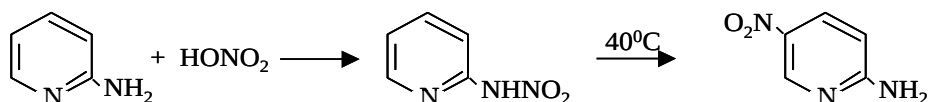
2-aminopiridin xlorlash va bromlash reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenamminopiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



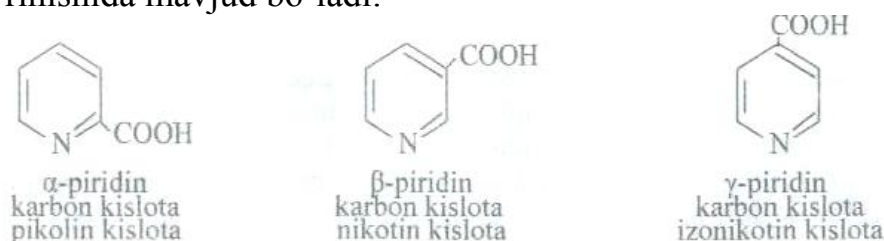
Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroratda reaksiyaga kirishadi. Unga 145⁰C da sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 70-80% unum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislota hosil bo'ladi:



2-aminopiridininga nitrolovchi aralashma bilan 40⁰C da ta'sir etilganda dastlab nitroamin hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridininga oson izomerlanadi:



Piridin karbon kislotalar. Piridin monokarbon kislotalar 3 xil isomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:

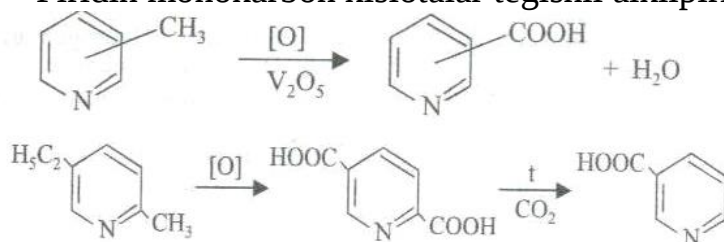


Bu kislotalar qattiq moddalar bo'lib, amfoter xususiyatga ega. α-kislotalar juda oson dekarboksillanadi.

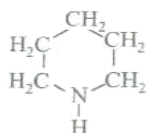
Piridin qator kislotalar ko'p jihatdan aromatic kislotalarga o'xshash. Ular xlorangidrid, amid, murakkab efir va boshqalarni hosil qiladi.

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.

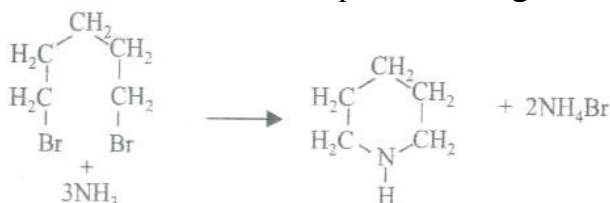
Piridin monokarbon kislotalar tegishli alkilpiridinlarni oksidlab olinadi:



Piperidin.



Piperidin 105⁰C da qaynaydigan, rangsiz suyuqlik, suv bilan yaxshi aralashadi. Uning tuzilishi piridininga 6 atom vodorod biriktirish yoki 1,5-dibrompentan va ammiakdan hosil bo'lishi orqali isbotlangan.



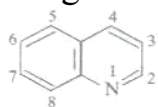
Piperidin sanoatda piridinni katalitik qaytarish orqali olinadi.

Piperidin molekulası xuddi siklogeksan kabi «kreslo»ga o'xshash tuzilishga ega.

Piperidin allfatikaminlarning xossalarini qaytaradi. Uning asoslik xossasi piridinnikiga nisbatan katta bo'lib, dietilanilinnikiga yaqin. Ikkilamchi alifatik aminiarga o'xshab, imin guruhi vodorodi turli qoldiqlarga (alkil, atsil-, nitroza) almasha oladi. Oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Piperidin hosilalari tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladi.

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.

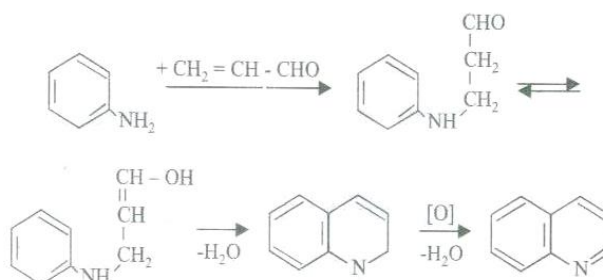
Xinolinni birinchi marla 1834-yili Runge toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olgan. Ko'pchilik xinolin hosilalari neft tarkibidan ajratib olingan.

Xinolin halqasj xinin guruhi alkaloidlarining 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.

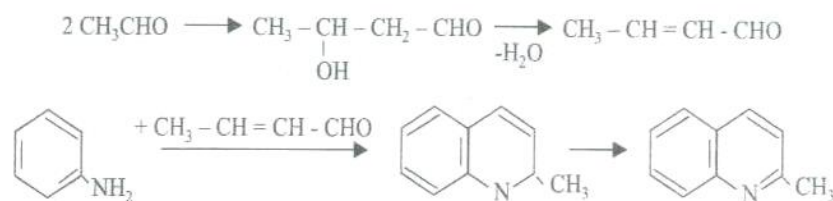
Xinolin va uning hosilalarining olinish usullari. Xinolinning tuzilishi qator sintezlar asosida tasdiqlangan. Xinolin asoslarini olishning eng muhim usullaridan biri **Skraup reaksiyasi** (usuli) hisoblanadi. Bu reaksiya glitserinni anilin bilan konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirishga asoslangan. Hosil bo'lgan oraliq modda nitrobenzol yoki vanadiy kislotasi ishtirokida oksidlanib xinolinga aylanadi.

Glitserin sulfat kislota ishtirokida degidratlanib akroleinga aylanadi. Akrolein anilin bilan anilinpropion aldegidini hosil qiladi. Hosil bo'lgan anilin propion aldegid suvni yo'qotib, digidroxinolinga aylanadi. Digidroxinolin oksidlanib xinolin hosil boladi:



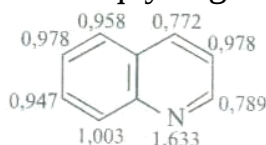
Akroleinning anilin gomologlari yoki uning galogensulfo- va boshqa guruh saqlagan hosilalari bilan reaksiyasi orqali turli xinolin birikmalarini olish mumkin.

Skraup reaksiyasining kashf etilishiga Debner va Millen tomonidan taklif etilgan xinaldin sintezi asos bo'lgan. Bunda aromatik amin, aldegid va xlorid kislota birgalikda qizdiriladi. Agar bunda sirka aldegid ishlatilsa 2-metilxinolin (xinaldin) hosil bo'ladi:

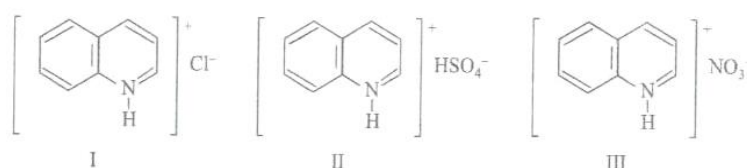


Fizik xossalari. Xinolin suvda yomon eriydigan, 338⁰C da qaynaydigan, yoqimsiz hidli suyuqlik.

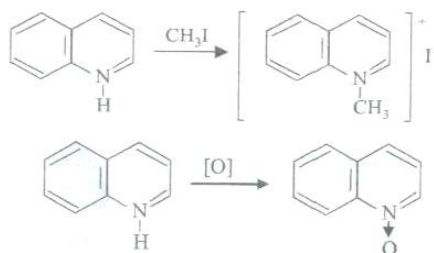
Kimyoviy xossalari. Xinolin fizik va kimyoviy xossalari bilan piridinga o'xshaydi. Xinolin halqasida elektronlar quyidagi tartibda taqsimlangan:



Piridin kabi xinolin ham gidrokslorid (I), sulfat (II) va nitrat (III), pikrat hosil qiladi:

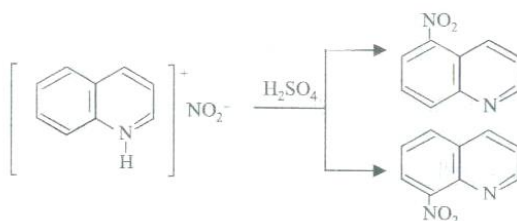


Xinolin uchlamchi aminlar kabi to'rtlamchi ammoniy tuzlari, N-oksid va boshqalarni hosil qiladi:

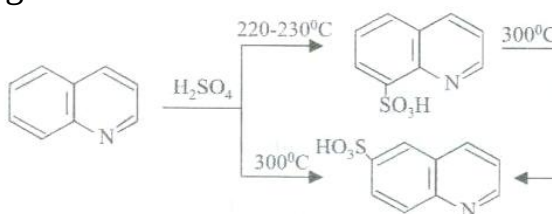


Xinolin va uning hosilalari benzol hamda piridin uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Bunda ikkinchi halqa o'rinbosar vazifasini o'taydi. Bunda hujum asosan 5 va 8 holatlarga yo'naladi.

Xinolin nitritning sulfat kislotadagi aralashmasi bir soat mobaynida qizdirilmasdan qoldirilganda 5 va 8- nitroxinolin aralashmasi hosil boiadi:

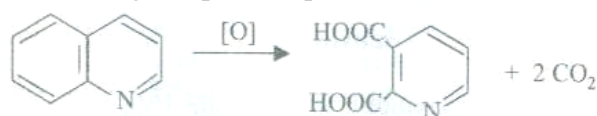


Sulfolashda ham reaksiya xinolindagi benzol halqasi hisobiga boradi. Konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida 220 - 230⁰C da 8- xinolinsulfokislota, 300⁰C da 6- xinolinsulfokislota izomerlanadi:



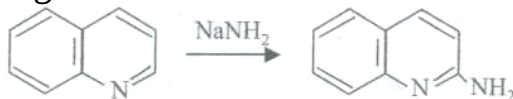
Xinolin atsillash reaksiyasiga kirishmaydi. Agar 8-holatda elektrodonor o'rinbosar bo'lsa atsillash 5-holatdagi vodorod hisobiga boradi.

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 xinolindagi piridin halqasi reaksiyaga kirishadi.

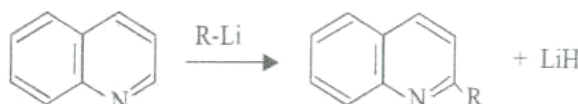
1. Xinolinga natriy amidi bilan ta'sir etilganda almashinish piridindagi kabi α -holatdagi vodorod hisobiga boradi:



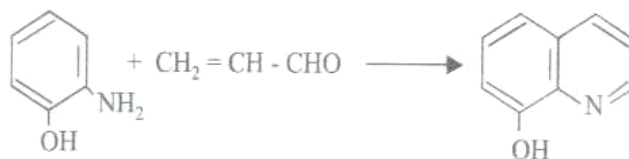
2. O'yuvchi kaliy bilan 250-260°C da qizdirilganda karbostiril deb ataluvchi α -oksixinolin hosil bo'ladi:



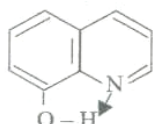
3. Litiy alkillar xinolinni alkillab α -alkilxinolinlarga aylantiradi:



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:

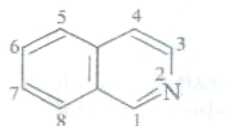


8-Oksixinolin ichki molekulyar vodorod bog' hosil qiladi. Shuning uchun u past suyuqlanish (75-76°C) haroratga va suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qilish xususiyatiga ega:



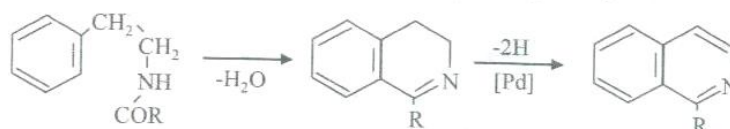
8-Oksixinolin bir qator metallar bilan suvda erimaydigan komplekslar «xelatlar»ni hosil qiladi. Shuning uchun 8-oksixinolin ko'pchilik metallarni aniqlashda ishlatiladi.

Izoxinolin.



Izoxinolin ham xinolin kabi jipslashgan piridin va benzol halqalaridan tashkil topgan. Izoxinolinni naftalin halqasining β -holatidagi-CH-guruhi azot atomi bilan almashinishidan hosil bolgan 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 halqaiari ham oksidlanadi. Bunda sinxomeron va ftal kisiotalari aralashmasi hosil bo'ladi.

47-mavzu. Olti a`zoli bir nechta geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Olti a`zoli bir nechta geteroatomli geterotsiklik birikmalar kimyoviy xossalari, olinish usullari bo'yicha tuchuncha hosil qilish

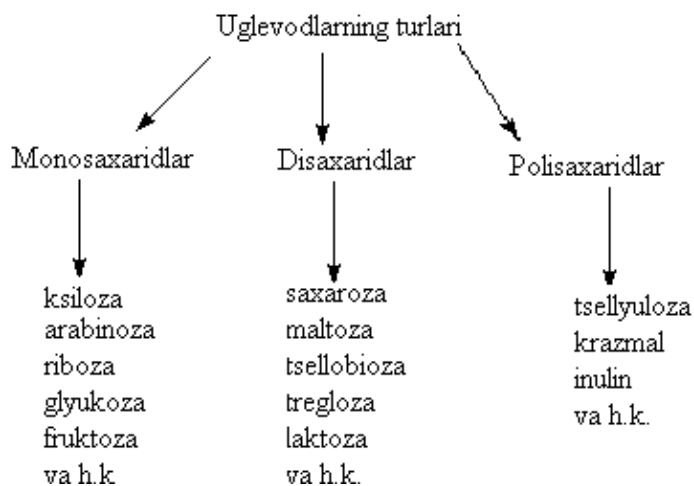
48-mavzu. Uglevodlar va monosaxaridlar

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

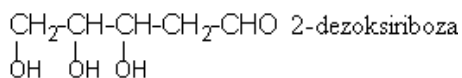
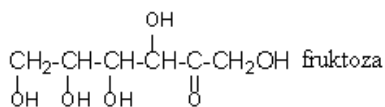
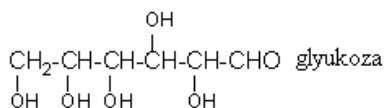
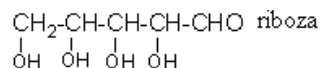


Ular tabiatda keng tarqalgan moddalar bo'lib, o'simliklarning, mevalarning tarkibida bo'ladi.

Monosaxaridlarning (monozalar) sinflanishi.

Monozalar uglevodlarning eng oddiy vakillari hisoblanadi. Tabiatda ikki xil monozalar keng tarqalgan: pentozalar – $C_5H_{10}O_5$ va geksozalar – $C_6H_{12}O_6$. Monozalar oksialdegid (aldozalar) va oksiketonlar (ketozalar) ko'rinishida mavjud bo'ladilar.

Monosaxaridlar gidrolizga uchramaydigan qandsimon moddalardir. Tabiatda ko'proq besh va olti uglerodli monosaxaridlar pentozalar va geksozalar uchraydi. M-n, pentozalar-ksiloza, arabinoza, riboza va h.k. geksozalar-glyukoza, fruktoza, mannoza va h.k. Ularning tarkibidagi 1 ta uglerod aldegid yoki keton guruhini o'zida tutadi, qolgan uglerod atomlarida esa 4 ta yoki 5 ta gidroksil guruhlari bo'ladi. M-n, ribozaning tuzilish formulasi quyidagicha:



Keltirilgan birikmalarning ichida riboza, 2-dez-oksiriboza, glyukoza-aldozalardir. Fruktoza esa -ketozadir. Ular ta'mi shirin moddalar bo'lib, uzumda va shirin mevalarda ko'p bo'ladi.

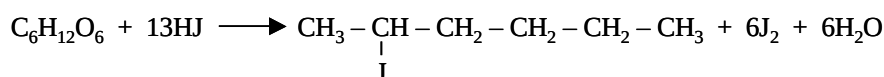
Geksozalarning tabiatda ikki turi – glyukoza va fruktoza keng tarqalgan. Glyukoza oksialdegid, fruktoza esa oksiketon hisoblanadi.

Monozalarning tuzilishi.

Monozalarning tuzilishini isbotlovchi reaksiyalar.

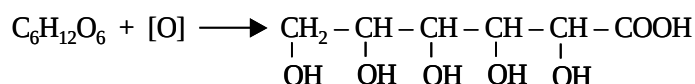
Glyukoza va fruktoza tuzilishini quyidagi reaksiyalar yordamida isbotlangan:

1. Glyukoza va fruktoza vodorod yodid bilan qaytarilganda 2-yodgeksan hosil bo'ladi:



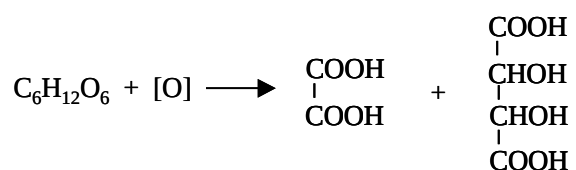
Bu glyukoza va fruktoza molekulasining to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilganligini ko'rsatadi.

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:

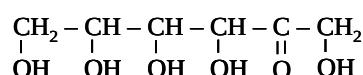
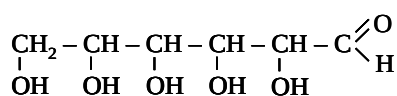


Bu fruktozaning tuzilishida keton guruhi borligini isbotlaydi.

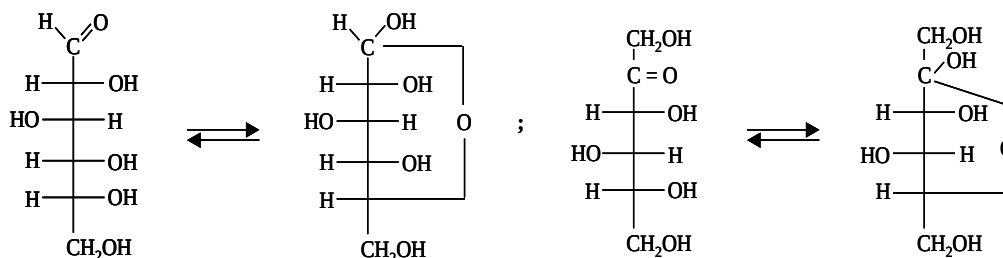
Glyukoza va fruktoza 5 molekula sirka ангидриди bilan ta'sir etib pentatsetil fruktozani va pentatsetil glyukozani hosil qiladi. Bu ularning molekulasida 5 ta gidroksil guruhi borligidan dalolat beradi.

Glyukoza va fruktozani ochiq va yopiq zanjirli shakli.

Yuqoridagilarga asoslanib, glyukoza va fruktoza uchun quyidagi tuzilish formulalarini yozish mumkin:

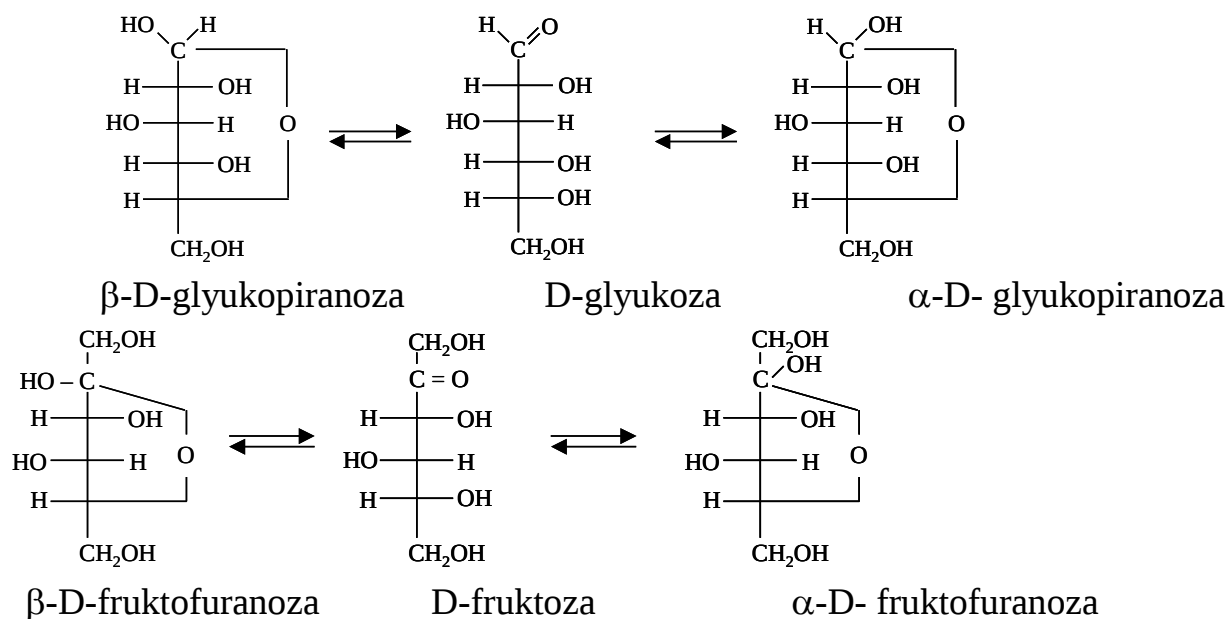


Yuqoridagi formulalarga ko'ra, glyukoza va fruktoza aldegid va ketonlar xossalarini takrorlashlari kerak edi, lekin ular aldegid ketonlar uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, glyukoza va fruktoza NaHSO_3 , fuksinsulfit kislotasi bilan reaksiyaga kirishmaydi. Glyukoza va fruktozadagi 5 ta $-\text{OH}$ guruhi bir xil xususiyatga ega bo'lishi kerak edi. Lekin ulardagi bitta $-\text{OH}$ guruhi qolgan 4 tasidan farq qiladi. Glyukoza CH_3J va Ag_2O ta'sir ettirilganda pentametilglyukoza hosil bo'lsa, CH_3OH va HCl ta'sir ettirilganda monometilglyukoza hosil bo'ladi. Glyukoza va fruktoza alkallanganda ulardagi aldegid va ketonlarga xos xususiyatlar yo'qoladi. Yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslanib glyukoza va fruktoza molekulalarini yarim atsetallar ko'rinishida yozish mumkin bo'ladi:

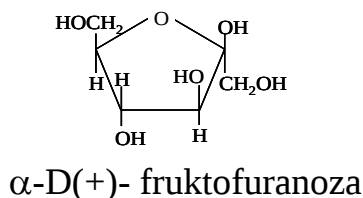
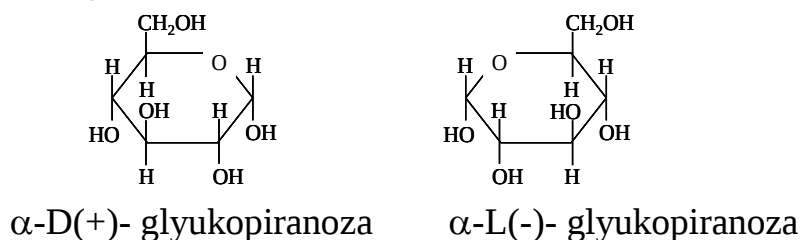


Yarimatsetallar α -, β -, γ - va δ -holatlardagi gidroksil guruhi hisobiga hosil bo'lishlari mumkin. δ -holatdagi gidroksillar hisobiga hosil bo'lgan yarimatsetallar barqaror bo'ladi. Karbonil guruhidagi kislorod va 5-uglerod atomidagi gidroksil vodorodi hisobiga hosil bo'lgan gidroksil guruhi glyukozid gidroksili deyiladi. Agar glyukozaning ochiq zanjirli tuzilishida 4 ta simmetrik uglerod atomi bo'lib, u 16 ta optik izomer hosil qila olsa, yarimatsetal shaklida 5 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lib, u 32 ta optik izomer hosil qila oladi.

6-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma piran, 5-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma furan deb atalganligi sababli glyukoza va fruktoza hosil bo'lgan siklik yarimatsetallarni nomlashda ularni piran yoki furanning hosilalari deb qaraladi. Glyukozid gidroksili yuqoridagi tetraedrning o'ng tomonida bo'lsa α , chap tomonida bo'lsa β harflari bilan ko'rsatiladi.



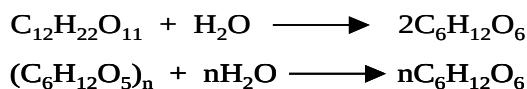
D va L harflari bu yerda konfiguratsiyani belgilaydi. + va – ishoralari esa burishni ifodalaydi. Monosaharidlar molekulasini ifodalashda Xeutors taklif etgan perspektiv formulalardan foydalanish mumkin.



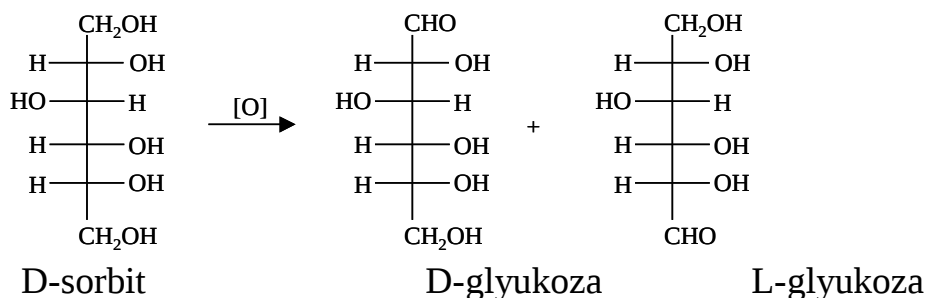
Monosaxaridlarning olinish usullari.

Monosaxaridlar asosan tabiiy xomashyolardan olinadi.

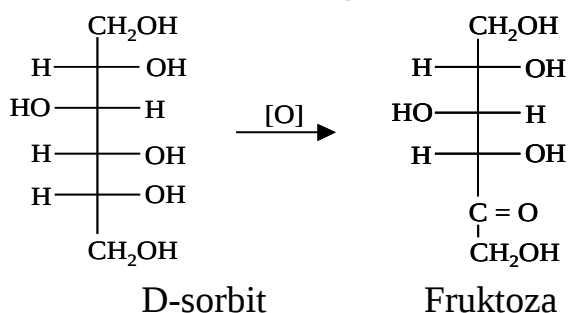
1. Di- va polisharidlar gidrolizlanganda monosaharidlar hosil bo'ladi:



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:



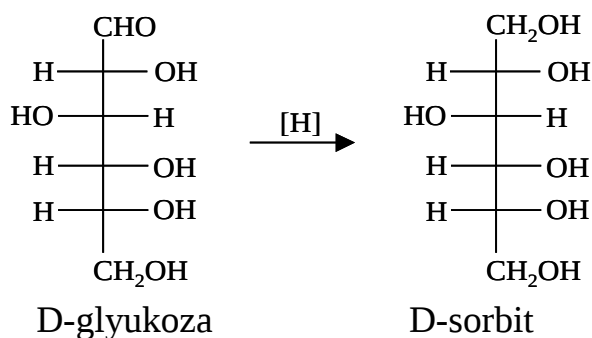
Bulardan tashqari, monosaharidlarni oksinitril sintezi yordamida hosil qilish mumkin. Buni biz monosaharidlarning kimyoviy xossalarida ko'rib o'tamiz.

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 xossalarini takrorlaydilar.

1. Monosaharidlarning qaytarilishi. Monosaharidlar vodorod, litiy alyuminiy gidrid, natriy bor gidrid ta'sirida qaytarilganda ko'p atomli spirtga aylanadilar.

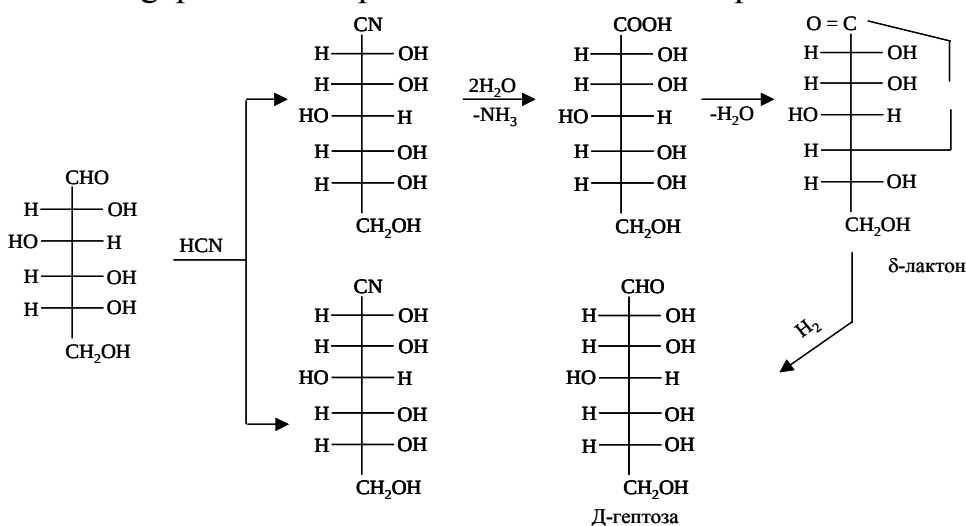


2. Monosaharidlarning oksidlanishi. Monosaharidlar oksidlanganda bir yoki ikki asosli oksikislotalarni hosil qiladilar.

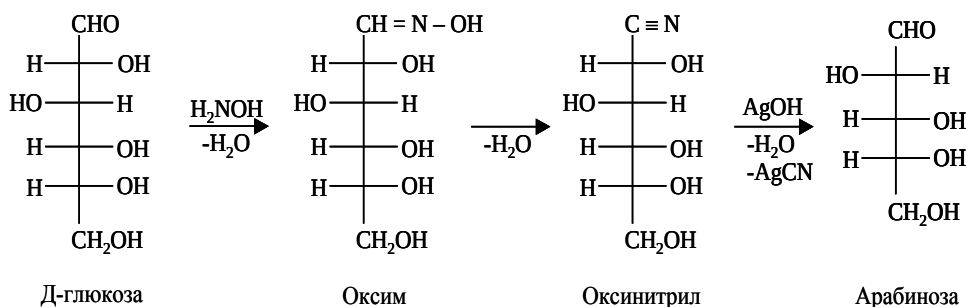


Oksidlovchi sifatida gipoxlorid yoki gipobromid kislotalardan foydalaniladi: Ajralib chiqadigan HBr kalsiy yoki bariy karbonat bilan neytrallanadi.

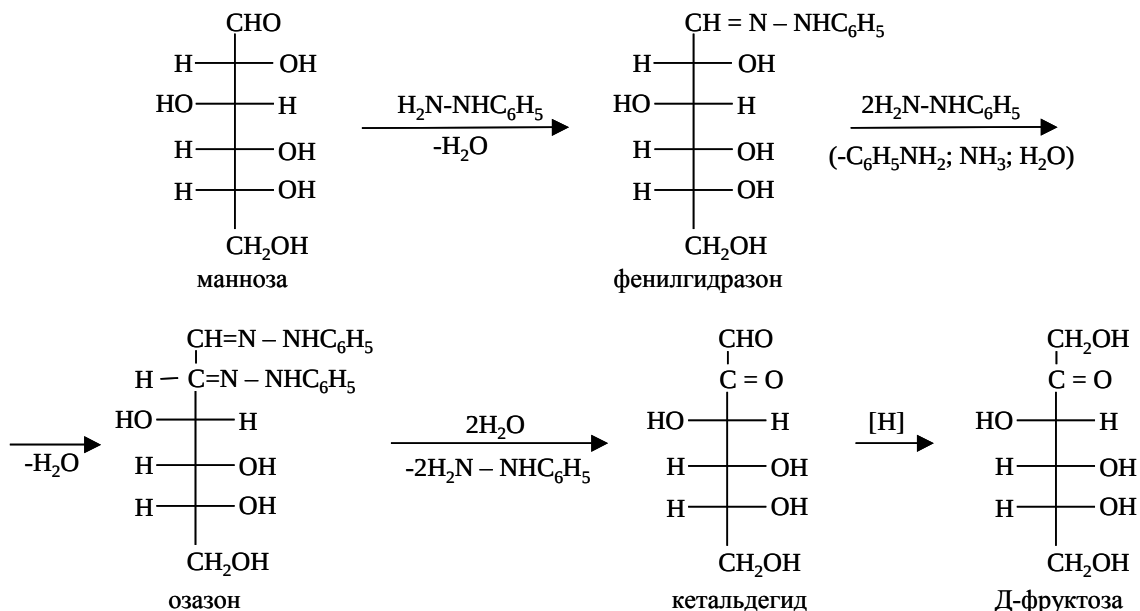
3. Oksinitril sintezi. Zanjirni uzaytirish reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida quyi monosaharidlardan yuqori monosaharidlar hosil qilish mumkin. Buni gyulkozadan D-geptoza hosil qilish misolida ko'rib chiqamiz:



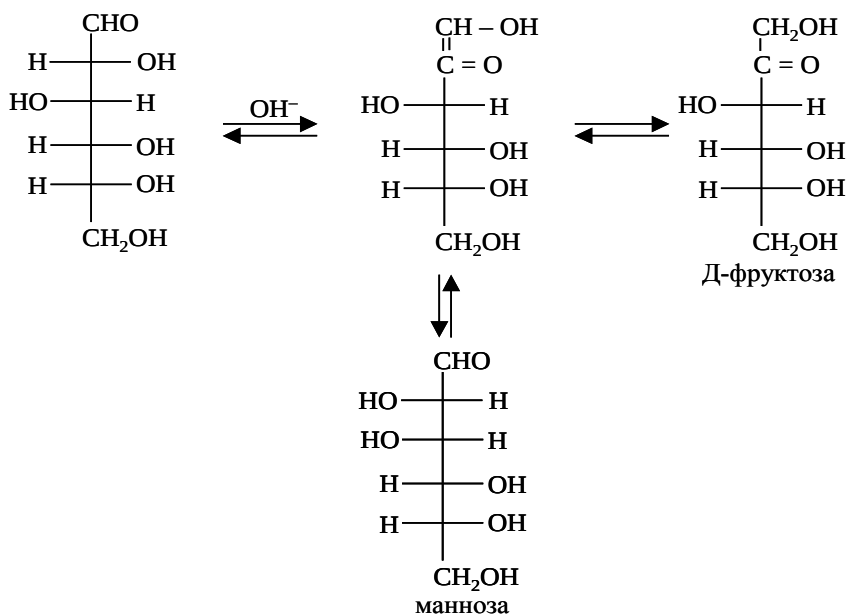
4. Gidroksilaminnig ta'siri. Zanjirni qisqartirish reaksiyasi. Bu reaksiya yordamida yuqori monosaxaridlardan quyi monosaharidlarga o'tish mumkin bo'ladi:



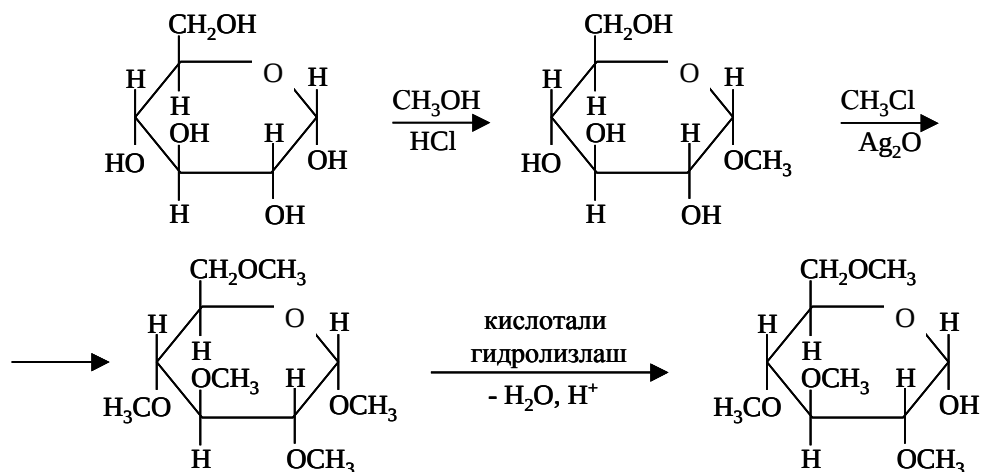
5. Fenilgidrazin ta'siri. Bu reaksiya yordamida aldotalardan ketozalarni hosil qilish mumkin:



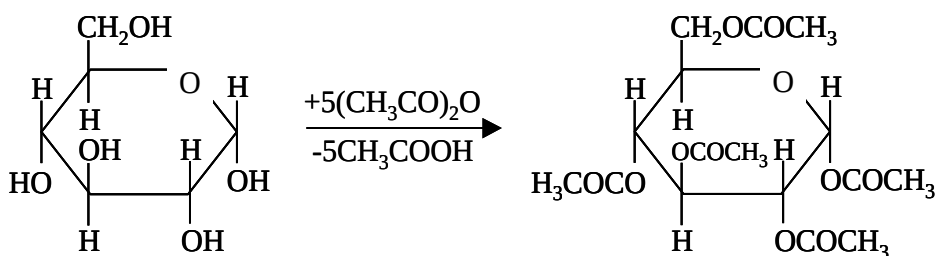
6. Ishqorlar ta'siri. Monosaharidlarga ishqorlar ta'sir ettirilganda izomerlanadilar. Masalan, glyukoza ishqor ta'sirida fruktoza va mannozga izomerlanadi:



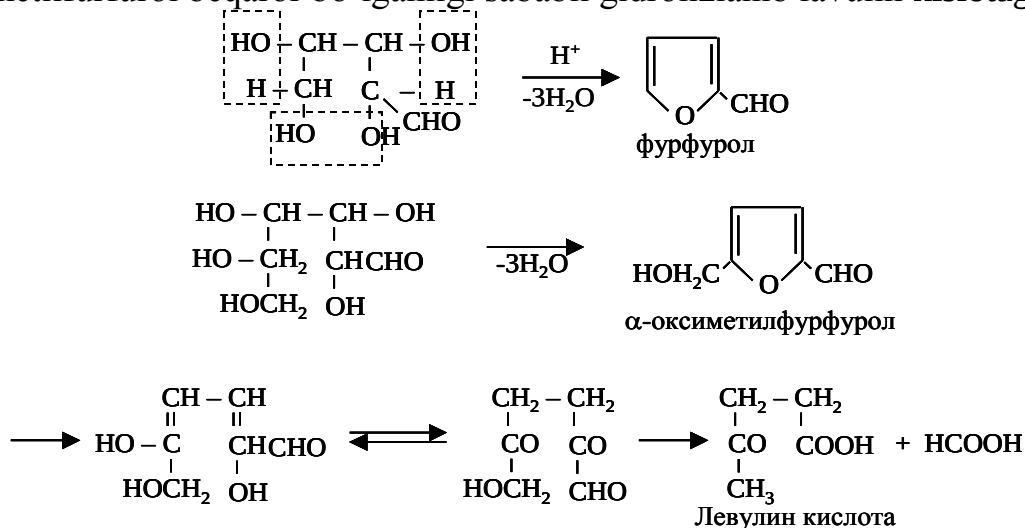
7. Alkillash reaksiyasi. Monosaharidlar alkillanganda ular yarimatsetallar shaklida reaksiyaga kirishadilar, ularga metil spirti bilan xlorid kislota aralashmasi ta'sir ettirilganda alkillash glyukozid gidroksili hisobiga boradi. Metil xlorid bilan kumush oksidi aralashmasi ta'sir ettirilganda esa qolgan 4 ta gidrokisl guruhi alkillanadi va pentametil-D-glyukozani hosil qiladi.



8. Atsillash reaksiyasi. Glyukoza sirka anidridi bilan ta'sir ettirilganda pentaatsetilgyukoza hosil bo'ladi:



9. Degidratlash reaksiyasi. Pentozalarga suyultirilgan sulfat kislota qo'shib qizdirilganda furfural, geksozalardan oksimetilfurfural hosil bo'ladi. Oksimetilfurfural beqaror bo'lganligi sababli gidrolizlanib lavulin kislota aylanadi:



10. Monosaharidlarning bijg'ishi. Monosaharidlar fermentlar ishtirokida bijg'iganda oxirgi mahsulot sifatida ishlatilayotgan fermentning turiga qarab etil spirti, sut kislota, moy kislota, atseton, glitserin va boshqa mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:



Glyukoza, fruktoza, ksiloza va ularning ishlatilishi.

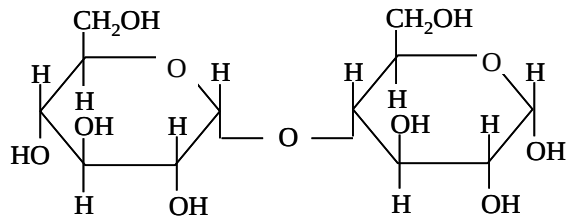
Glyukoza va fruktoza uzum va boshqa shirin mevalar tarkibida, mannoza esa arpada va apelsin po'chog'ida bo'ladi. Glyukoza va fruktoza muhim ozuqa hisoblanadi. Monosaharidlar oziq-ovqat sanoatida ahamiyatga ega.

49-mavzu. Di- va polisaxaridlar

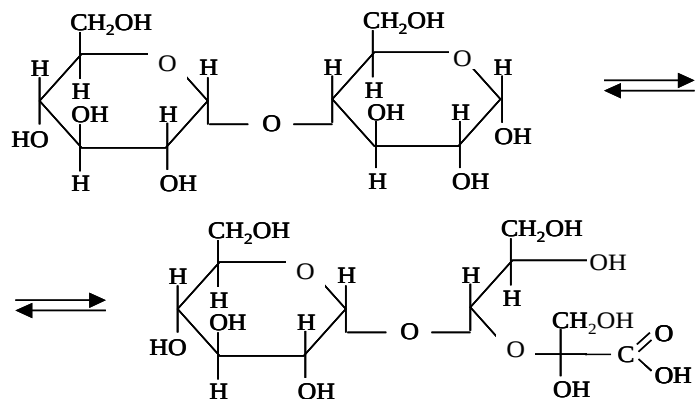
Disaxaridlar

Disaxaridlar (biozlar) gidrolizlanganda ikki molekula monosaxaridlarni hosil qiladilar. Disaxaridlar ikkiga – qaytariladigan va qaytarilmaydigan disaxaridlarga bo'linadilar.

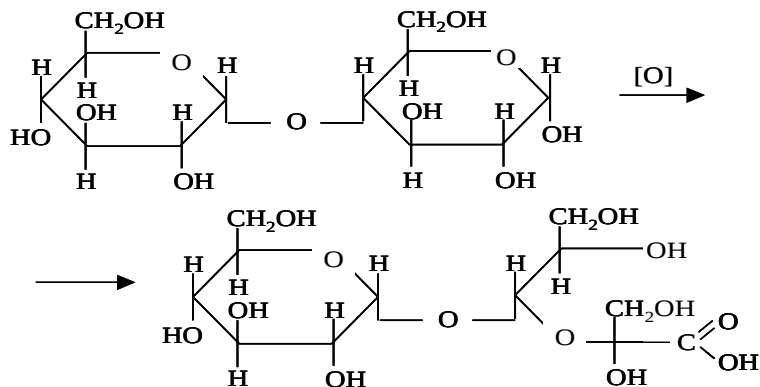
Qaytarilmaydigan disaxaridlarga tregaloza (qo'ziqorin shakari) misol bo'ladi. Bu disaxarid tautomeriyaga uchramaydi. Chunki efir bog'i ikkita glyukozid gidroksili hisobiga hosil bo'lgan.



Qaytariladigan disaxaridlarga mal'toza misol bo'ladi (solod shakari):

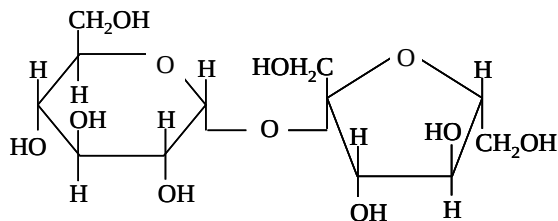


Maltoza tautomeriyaga uchray oladi. Chunki efir bog' hosil bo'lishida faqat bitta glyukozid gidroksili ishtirok etadi. U ochiq aldegid guruhini saqlaydi. Shuning uchun karbonil guruhi uchun xos bo'lgan reaksiyalarni barchasiga kirisha oladi.



Alohida vakillari. Maltoza, sellobioza, laktoza (sut shakari) saxaroza.

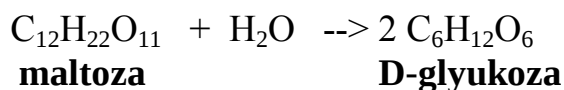
Saxaroza. Disaxaridlar orasida saxaroza (qand lavlagi shakari, shakar-qamish shakari) tabiatda keng tarqalgan. U qand lavlagidan (quruq lavlagidan tarkibida 28% gacha saharoza bor), shakar-qamishdan olinadi. Saharoza fruktoza bilan glyukozadagi glyukozid gidroksillari hisobiga suv chiqib ketishi natijasida 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.

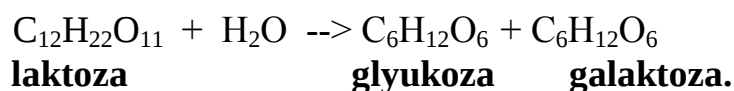
Maltoza yoki solod shakari. Maltoza kraxmalga solod (undirilgan bug/doy maysasi) tarkibidagi diastoza fermenti ta'sir ettirilganda hosil bo'ladi, shuning uchun u solod shakari deb ham yuritiladi. Maltoza gidrolizlanganda ikki molekula glyukozaga parchalanadi:



Maltoza qaytaruvchi disaxaridlar 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 gidroqsil borligini ko'rsatadi. Maltoza tuzilishini aniqlash uchun mukammal metillash usulidan foydalanilgan. Natijada, maltoza molekulasidagi ikki glyukoza qoldigini bog'lovchi kislorod ko'prikiyasi birinchi α -glyukoza qoldigidagi birinchi uglerod atomini ikkinchi α -glyukoza qoldig'idagi to'rtinchi uglerod atomi bilan bog'lashi aniqlangan. Hosil bo'lgan bog' 1-, 4-glyukozid bog' deb yuritiladi.

Maltoza suvli eritmadan yoki suv va spirt aralashmasidan bir molekula suv bilan kristallanadi: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kristallogidrat keskin suyuqlanish temperaturasiga ega emas. Uning shirinligi qamish shakari shirinligining taxminan 0,6 ulushini tashkil etadi. Maltoza vino va pivo ishlab chiqarish sanoatida oraliq mahsulot hisoblanadi.

Sut shakari yoki laktoza. Bu saxaridning nomi uni sutdan olinishi tufayli kelib chiqqan (lotincha lactum-sut) U sigir suti tarkibida 4-5, 5%, ayollar sutida 5, 5-8, 4% bo'ladi. Laktoza gidrolizlanganda glyukoza va uning izomeri galaktoza hosil bo'ladi:

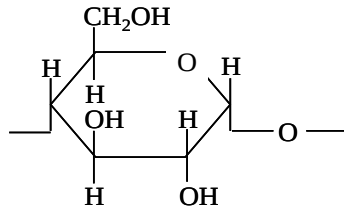


Laktoza qaytaruvchi disaxaridlarga kiradi, chunki uning molekulasida erkin yarimatsetal gidroksil gruppasi bor. Laktoza boshqa shakarlardan gigroskopik emasligi bilan farqlanadi, shuning uchun shakar bilan oson gidrolizlanuvchi dori saqlovchi biror xil porashok tayyorlash lozim bo'lsa laktoza ishlatiladi. Laktozaning ahamiyati g'oyat katta, chunki u muhim ozuqa modda bo'lib, odam va sut emizuvchi hayvonlarning o'sayotgan organizmi uchun ayniqsa zarur.

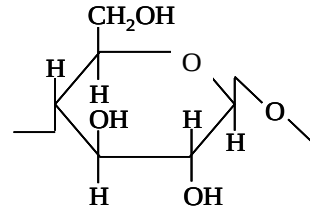
Polisaxaridlarning sinflanishi. Sellyuloza va kraxmal elementar zvenosining tuzilishi.

Shakarga o'xshamagan disaxaridlardan kraxmal va sellyuloza tabiatda keng tarqalgan. Ular glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Polisaxaridlarning molekulasini hosil bo'lishida glyukozid va uglevodorodlardagi gidroksil guruhlari ishtirok etadi. Ayrim hollarda oltinchi gidroksil ham qatnashishi mumkin.

Kraxmal va sellyuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ yoki $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ umumiy formula bilan ifodalanadi.



Kraxmalning elementar zvenosi
elementar zvenosi



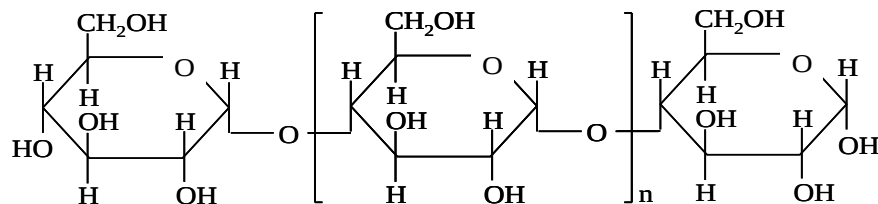
Sellyulozaning

Kraxmal.

Kraxmal o'simliklar (kartoshka, don mahsulotlari va boshqalar) da yig'ilgan. Texnikada kartoshkadan olinadi. Oq kukun modda. Qaytaruvchanlik xususiyatiga ega emas. Kraxmal gidrolizlanganda eriydigan kraxmal dekstrinlar mal'toza hosil bo'ladi. Katalizator sifatida solod fermenti ishlatilsa maltoza, sulfat kislotasi ishlatilsa glyukozaga gidrolizlanadi.

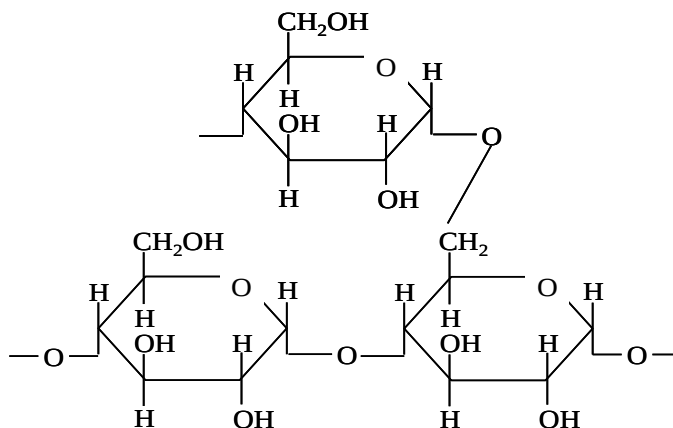
Kraxmal ikkita polisaxarid – amiloza (20 – 30%) va amilopektin (70 – 80%) dan tashkil topgan.

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 25 tacha α -1,4-bog' bilan bog'langan glyukoza qoldig'idan tashkil topgan, ayrim zanjirlari α -1,6-bog'lar bilan bog'langan.

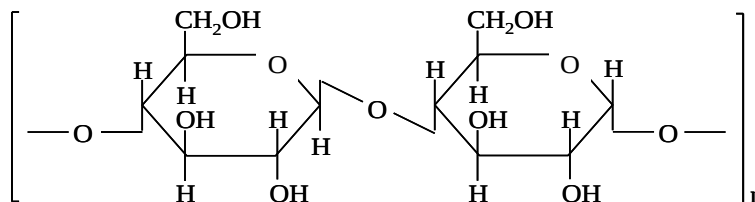
Amilopektin molekulasining tuzilishi.



Kraxmal oziq-ovqat mahsulotlari tarkibiga kiradi. yelimlar tayyorlashda, glyukoza olishda ishlatiladi.

Sellyuloza

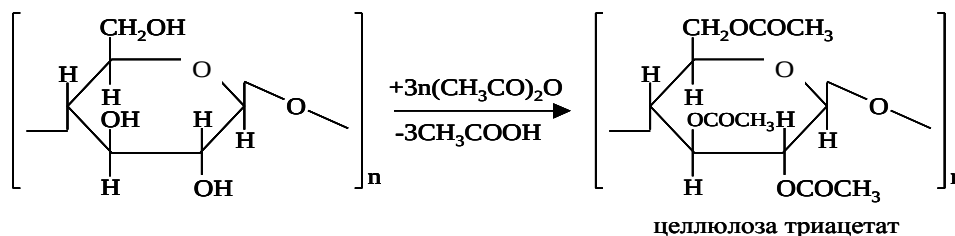
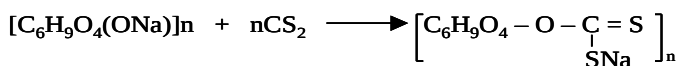
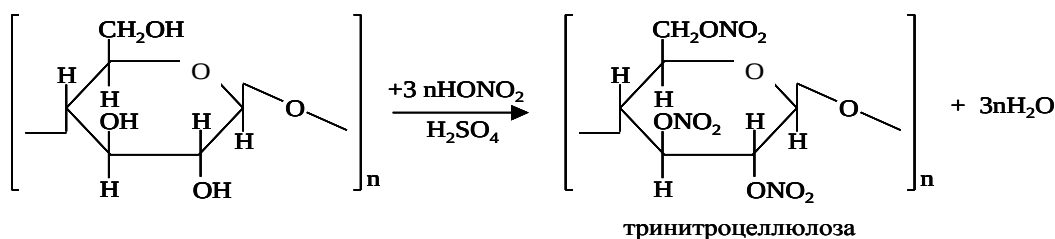
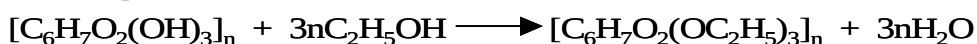
Sellyuloza. Sellyuloza tabiatda keng tarqalgan. O'simlik to'qimalari sellyulozadan tashkil topgan. Paxta, filtr qog'oz tarkibida 96% gacha sellyuloza bo'ladi. Yog'ochning asosiy qismini sellyuloza va lignin tashkil etadi:



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 guruhlarga almashtirib uning efirlarini, **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.