

**V.N. Axmedov, Sh.N. Ataullayev,
F.F. Raximov, L.N. Niyazov, K.E. Ro'ziyeva**

ORGANIK KIMYO

Texnik yo'nalishlari uchun.

*Professor R.A. Shoymardonovning
umumiy tahriri ostida*

“_____” NASHRIYOTI
TOSHKENT – 2019

UO‘K:

KBK

Sh-

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligining 2019 yil 2 maydagi 394- sonli buyrug‘iga 4- ilovasi bilan darslik sifatida nashrga tavsiya etilgan

Axmedov, Voxid

Organik kimyo / V.N. Axmedov, Sh.N.Ataullayev, F.F.Raximov; - Toshkent:
“_____” nashriyoti, 2019. _____ b.

ISBN _____

UO‘K:

KBK

Taqrizchilar: O‘zMU «Organik kimyo» kafedrası professori,
kimyo fanlari doktori **A.K.Abdishukurov.**

Toshkent kimyo texnologiya instituti «Organik kimyo va
og‘ir organik sintez texnologiyasi» kafedrası professori,
texnika fanlari doktori **A. Ikromov.**

BuxMTI professori, kimyo fanlari doktori **H.B. Do‘stov.**

Buxoro davlat universiteti kimyo kafedrası mudiri,
texnika fanlari doktori, professor **M.R. Amonov.**

Darslikda asosiy sinflarga mansub organik birikmalarning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, tuzilishi, xossalari, reaksiyalari, muhim vakillari va ularning ishlatilishi 5111000-Kasb ta’limi, 5320300-Texnologik mashina va jihozlar, 5320400-Kimyoviy texnologiya, 5321500-Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi, 5320300-Texnologik mashinalar va jihozlar, 5321800-Rezina texnik mahsulotlar ishlab chiqarish, 5630100-Ekologiya va atrof-muhit muxofazasi ta’lim yo‘nalishi namunaviy o‘quv dasturi asosida bayon qilingan.

ANNOTATSIYA

Mazkur darslik organik kimyo kursini to‘liq qamrab olgan bo‘lib, organik moddalarning tuzilishi, olinishi, fizik xossalari, kimyoviy xossalari va ishlatilishi to‘g‘risida to‘liq xulosa qilishga imkon beradi.

Darslik oliy o‘quv yurtlari “Kimyoviy texnologiya”, “Neft-gaz kimyo sanoati texnologiyasi”, “Neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi” va “Oziq-ovqat texnologiyasi” yo‘nalishlarida tahsil olayotgan talabalar, magistrantlar shuningdek, organik kimyo sohasida zavodlarda ishlaydigan texnik-muhandis xodimlar foydalanishi mumkin.

АННОТАЦИЯ

Данный учебник охватывает полный курс органической химии, и даёт возможность сделать выводы о строении, получении, физических свойств, химических свойств и применении органических веществ.

Учебник предназначен для студентов, магистрантов высших учебных заведений направлений «Химическая технология», «Технология нефте-газохимической промышленности», «Технология переработки нефти и газа» и «Пищевая технология», а также, техников-инженеров работающих в заводах в сфере органической химии.

ANNOTATION

This textbook covers the full course of organic chemistry, and gives the opportunity to draw conclusions about the structure, obtaining, physical properties, chemical properties and use of organic substances.

The textbook is intended for students, undergraduates of higher educational institutions in the areas of “Chemical Technology”, “Technology of the Oil and Gas Chemical Industry”, “Technology of Oil and Gas Processing” and “Food Technology”, as well as technicians working in plants in the field of organic chemistry.

SO‘Z BOSHI

Organik kimyo 5111000-Kasb ta’limi, 5320300-Texnologik mashina va jihozlar, 5320400-Kimyoviy texnologiya, 5321500-Neft va neft-gazni qayta ishlash texnologiyasi, 5320300-Texnologik mashinalar va jihozlar, 5321800-Rezina texnik mahsulotlar ishlab chiqarish, 5630100-Ekologiya va atrof-muhit muxofazasi ta’lim yo‘nalishi talabalari o‘rganadigan asosiy fanlardan biridir. O‘quv dasturi talablariga to‘liq javob beradigan, o‘zbek tilida (lotin imlosida) nashr qilingan darslik va o‘quv qo‘llanmalarining yetarli emasligi bu fanni o‘qitish va reyting nazoratlarini o‘tkazishda qiyinchilik tug‘diradi. Bu darslik ana shu qiyinchiliklarni muayyan darajada bartaraf qilish maqsadida yozildi.

Darslikning kirish qismida “Organik kimyo” fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi, O‘zbekistonda “Organik kimyo” fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish, organik moddalarning xomashyo manbalari, izomeriya va uning turlari, organik birikmalar va reaksiyalarning sinflanishi, organik kimyoning nazariy asoslari qisqacha bayon qilindi. Kitobning keyingi boblarida esa organik birikmalar asosiy sinflarining nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, xossalari, reaksiyalari, organik birikmalarning muhim vakillari va ularning ishlatilishiga oid materiallar keltirildi.

Darslikni yozishda O‘zbekiston Respublikasi, Rossiya va chet ellarda nashr qilingan o‘quv adabiyotlari (kitob oxiridagi foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxatiga qarang) materiallaridan ijodiy foydalanildi.

Darslik qo‘lyozmasini diqqat bilan o‘qib chiqib, undagi xato va kamchiliklarni ko‘rsatib, qimmatli maslahatlar berganliklari uchun taqrizchilarga samimiy minnatdorchilik bildiramiz.

Organik kimyo jadal sur‘atlar bilan rivojlanayotganligi uchun, yaratilayotgan eng yangi va zamonaviy darsliklar ham bu fanning hozirgi taraqqiyot darajasini qamrab ololmayapti. Tabiiyki, qo‘lingizdagi ushbu kitob ham bundan mustasno emas. Shuning uchun kitobni mukammallashtirish borasidagi fikr-mulohazalar mamnuniyat bilan qabul qilinadi.

Mualliflar.

KIRISH

1-BOB.ORGANIK KIMYO TARIXI VA RIVOJLANISHI

1.1. Organik kimyo fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi

Organik kimyo – organik moddalar va ular bo‘ysunadigan qonuniyatlar haqidagi fandir. Shuningdek, organik kimyo - organik moddalarning nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari, tuzilishi, fizikaviy, kimyoviy xossalari, ishlatilish sohaslarini o‘rganuvchi fandir.

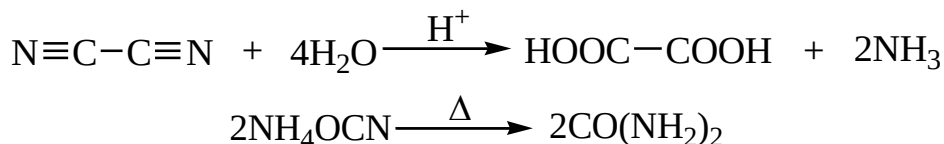
Organik kimyo yosh tabiiy fanlar jumlasiga kiradi. Uning mustaqil fan sifatida shakllanishi XIX asrning birinchi yarmidan, ya’ni F.Vyoler ammoniy sianatni qizdirib mochevinani sintez qilgan vaqtdan boshlandi desa bo‘ladi. Bu tarixiy qisqa vaqt ichida organik kimyo taraqqiy etgan va juda tez sur’atlar bilan rivojlanayotgan fundamental-amaliy fanlar qatoridan joy oldi hamda, juda katta hajmdagi daliliy materialga ega bo‘ldi. Hozirgi kungacha o‘rganilgan barcha kimyoviy birikmalarning 90 foizdan ortig‘i organik birikmalar bo‘lib, ularning soni 11 milliondan oshib ketdi. Vaholanki, noorganik moddalarning soni esa besh yuz mingdan oshmaydi.

XIX asrning o‘rtalariga qadar o‘simlik va hayvonlar organizmlarida hosil bo‘ladigan moddalarni o‘rganuvchi fan organik kimyo deb yuritilardi. Shuning uchun “organik kimyo” atamasi “organizm” so‘zidan kelib chiqqan. Tarixan paydo bo‘lgan bu nomning mazmuni tubdan o‘zgargan bo‘lsa-da, u hozirgacha qo‘llanilmoqda. Qadim zamonlardan odamlar o‘simlik va hayvonlardan organik moddalarni ajratib olish va ulardan foydalanishni o‘rganganlar. Ular spirtli ichimliklar tayyorlash, vinoni achitib sirka olish, o‘simliklardan bo‘yoqlar, dori-darmonlar, xushbo‘y moddalar olish va hokazolarni bilganlar. Lekin u davrdagi kishilar organik moddalarning aralashmalari bilan ish ko‘rganlar. Sof organik moddalar esa birmuncha keyinroq olinib boshlandi. 1776-yilda A. Volta botqoqlik gazini tadqiq qilib metanni, 1769-1785-yillarda K. Sheele vino, limon, olma, sut, gall, oksalat va siydik kislotalarni, 1795-yilda J. Deyman etilenni, 1825-yilda M. Faradey yoritgich gaz kondensatidan benzolni, 1836-yilda E. Devi atsetilenni sof holda ajratib oldi.

1806-yilda shved olimi Y. Berselius organik kimyoni o‘simlik va hayvonot moddalari kimyosi deb ta’rifladi va “**vitalizm**” (lotincha vita - hayot) nazariyasini ilgari surdi. Vitalistlar, organik moddalar noorganik moddalardan faqat tirik organizmlarda “**jon**”, “**ruh**”, “**ilohiy kuch**” ta’sirida hosil bo‘ladi deb hisoblagan. Ularni sintetik usullar bilan olib bo‘lmaydi deb o‘ylashgan. Bu

noto'g'ri nazariya organik kimyoning rivojlanishiga ma'lum muddat to'sqinlik qildi, lekin uning taraqqiyotini to'xtata olmadi.

F. Vyoler 1824-yilda disianni gidrolizlab oksalat kislotani, 1828-yilda esa ammoniy sianatni qizdirib, mochevinani sintez qildi:



1842-yilda N.N. Zinin nitrobenzolni qaytarib anilinni, 1845-yilda Kolbe sirka kislotani, 50-yillarda Bertlo chumoli kislota, etil spirti, atsetilen, benzol, metan va yog'larni, 1861-yilda A.M. Butlerov qandsimon modda (metilitan)ni, 1869-yilda K. Grebe va K. Liberman alizarin tabiiy bo'yog'ini sintez qilib, vitalistik nazariyani puchga chiqardi.

XIX asrning birinchi yarmidanoq organik sintez bilan bir qatorda organik moddalarning tahlili ham rivojlandi. Y. Libix organik birikmalardagi uglerod va vodorodni, J. Dyuma esa azotni aniqlash usullarini ishlab chiqdi. Tahlil qilingan barcha moddalarning tarkibida uglerod borligi aniqlandi.

Shunday qilib, organik kimyo XIX asrning 30-yillarida mustaqil fan sifatida shakllandi.

Organik birikmalarning son jihatidan juda ko'pligi, ularning katta amaliy ahamiyatga egaligi, tirik organizmlar hayot faoliyati jarayonlarida o'ziga xos rol o'ynashi hamda xossalari va reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan noorganik moddalardan sezilarli farq qilganligi uchun organik moddalar mustaqil organik kimyo sifatida o'rganiladi.

1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

Organik kimyoning rivojlanishida dastlabki nazariya sifatida radikallar nazariyasi (Dyuma, Libix, Berselius) vujudga keldi. Radikal deb erkin valent elektronga ega zarrachaga aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq noorganik moddalar atomlardan tuzilgani singari organik moddalar radikallar (bir yoki bir necha atomlardan iborat qoldiqlar)dan tuzilgan. Kimyoviy reaksiyalarda bu radikallar bir modda tarkibidan ikkinchisiga o'zgarmasdan o'tadi. Organik kimyoning rivoji radikallar nazariyasini tasdiqlaganday bo'ldi. Chunki CH_3 -metil, C_6H_5 -CO-benzoil kabi radikallar topildi. Lekin radikallarni sof holda ajratib olish ishlarining natijasiz chiqqanligi va ayrim reaksiyalarda radikallarning ham o'zgarishi aniqlanganligi sababli bu nazariya fanda uzoq vaqt hukm surmadi.

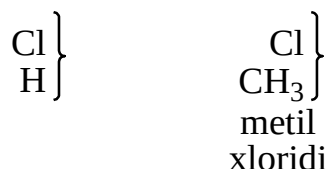
1853-yilda Sh. Jerar tiplar nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga asosan organik moddalar noorganik moddalar (tiplar)dan bir yoki bir necha vodorod

atomlari o'rnini organik qoldiqlar olishi natijasida hosil bo'ladi. Dastlab organik birikmalarning to'rtta tipi yaratildi.

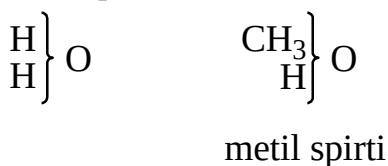
Vodorod tipi:



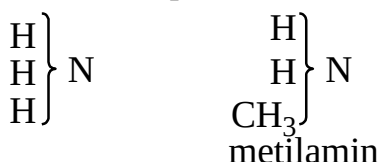
Vodorod xlorid tipi:



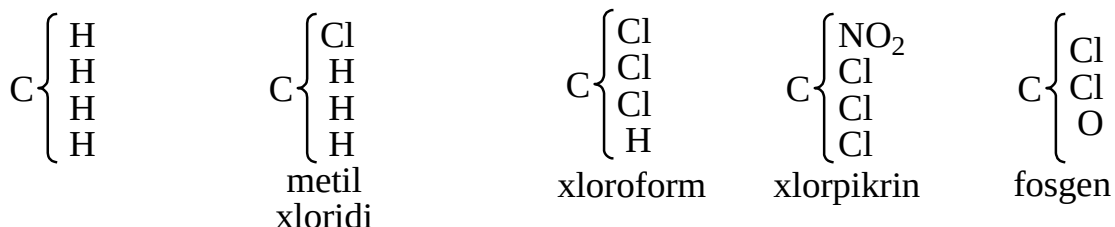
Suv tipi:



Ammiak tipi:



1858-yilda A. Kekule metan tipini taklif qildi:



Tiplarga asosanib, organik birikmalarning sinflarga ajratilgani bu nazariyaning yutug'i edi. Tiplar nazariyasining kamchiligi shundan iborat ediki, u kimyoviy usullar yordamida moddalarning tuzilishini o'rganish mumkinligini rad etdi. Lekin, tiplar nazariyasi asosida organik birikmalarni klassifikatsiyalab bo'lmaydi.

1857-yilda A. Kekule va A. Kolbe uglerodning 4 valentligini, A. Kekule va A. Kuper uglerod atomlari o'zaro bog'lanib, zanjir hosil qilish qobiliyatiga egaligini aniqladilar. 1861-yilda A.M. Butlerov organik moddalarning tuzilish nazariyasini yaratib, organik kimyoning rivojiga katta hissa qo'shdi. A.M. Butlerov o'z nazariyasi yordamida hali topilmagan yangi moddalar borligi, ularning tuzilishini aniqlash mumkinligini isbotladi va bir qanchasini sintez qilishga erishdi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining asosiy qoidalari va undan kelib chiqadigan muhim xulosalar quyidagilar:

1. Organik modda molekulasida atomlarning tartibsiz to'plami emas, balki, undagi atomlar bir-biri bilan valentligiga muvofiq ravishda muayyan izchillikda va tartibda bog'lanadi. Molekulaning fizikaviy va kimyoviy xossalarini uning tarkibidagi atomlar soni va ularning bog'lanish tartibi belgilaydi. Bu bog'lanish tartibi molekulaning tuzilish (struktura) formulasi deyiladi.

2. Har bir modda faqat bittagina tuzilish formulasiga ega.

3. Ikki va undan ortiq modda molekulalarining tarkibi va molekulyar massalari bir xil bo'lib, ulardagi atomlarning bog'lanish tartibi turlicha bo'lsa, izomeriya hodisasi kelib chiqadi. Bunday birikmalar izomerlar deyiladi.

4. Alohida reaksiyalarda butun molekula emas, balki uning bir qismi kimyoviy o'zgarishga uchraydi, shu sababli hosil bo'ladigan mahsulotlarni o'rganish bilan uning tuzilishi haqida aniq fikr yuritish mumkin. Moddaning haqiqiy tuzilishi, uni boshqa aniq tuzilishli moddalardan sintez qilish yoki tuzilishi aniq bo'lgan boshqa moddaga aylantirish yo'li bilan isbotlanadi.

5. Modda tarkibiga kiruvchi atomlarning kimyoviy tabiati (boshqacha aytganda, moddaning reaksiyaga kirishish xususiyati) shu atomlar bilan boshqa atomlarning qanday bog'langanligiga qarab o'zgaradi. Atomlar kimyoviy xususiyatining bunday o'zgarishi bevosita bog'langan atomlarning o'zaro ta'sirlashishidan kelib chiqadi. Bilvosita bog'langan atomlarning o'zaro ta'sirlashishi kuchsiz bo'ladi.

1874-yilda Vant-Goff va Le-Bellar organik birikmalar molekulalarida atomlarning fazoviy joylashish nazariyasi (tetraedrik nazariya)ni yaratib, organik kimyoning rivojiga katta hissa qo'shdilar.

1879-yilda A. Bayerning indigo bo'yog'ini, 1904-yilda A. Piktening nikotin alkaloidini sintez qilgani sintetik bo'yoq va dorivor moddalar kimyosining yuksalishiga olib keldi. 1907-yilda A.E. Favorskiy reaksiya muhitini o'zgartirish yo'li bilan izomerlarning o'zaro dinamik muvozanatda bo'lishini aniqladi va organik birikmalarning reaksiyon qobiliyatini o'rganish mumkinligini isbotladi.

Organik kimyoning juda tez sur'atlar bilan rivojlanish natijasida XX asrning 60-70-yillaridan boshlab, undan muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lgan to'rtta fan (bioorganik kimyo, yuqori molekulali birikmalar kimyosi, farmakologik kimyo, nozik organik sintez va organik birikmalar kimyoviy texnologiyasi) ajralib chiqdi va mustaqil taraqqiy etmoqda.

1.3. O'zbekistonda "Organik kimyo" fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish

"Organik kimyo" fanining vujudga kelishi va taraqqiy etishida jahon kimyogar olimlari – Y. Berselius, Y. Libix, M. Bertlo, Y. Vant-Goff, J. Le Bel, F. Vyoler, A. Vilyamson, A. Bayer, A. Gofman, V. Grinyar, A. Kekule, A. Kuper, S. Kannitssaro, K. Ingold, E. Mitcherlix, L. Paster, L. Poling, V. Prelog, A. Vyurs, R. Vudvord, V. Reppe, J. Natta, shuningdek, rus kimyogarlari – N.N. Zinin, A.M. Butlerov, V.V. Markovnikov, E.E. Vagner, N.D. Zelinskiy, A.E. Favorskiy, A.E. Chichibabin, A.N. Nesmeyanov kabilar bilan bir qatorda

o'zbekistonlik olimlarning ham munosib hissalarini bor. Jumladan, akademiklar S.Y. Yunusov, O.S. Sodiqov, I.P. Sukervanik, H.U. Usmonov, N.Q. Abubakirov, M.S. Yunusov, S.I. Iskandarov, S.Sh. Rashidova singari o'zbek kimyogarlarining organik birikmalarni o'rganish borasidagi ilmiy tadqiqotlari va ulardagi yangiliklar nafaqat respublikamizda, balki jahon soha mutaxassislariga ham ma'lum.

Organik kimyo fani rivoji. Bu sohadagi dastlabki ishlar Toshkent davlat universiteti (hozirgi O'zMU) professori S.N. Naumov (1874-1933-yy.), Akademik I.P. Sukervanik (1901-1968-yy.), aromatik uglevodorodlarni katalitik alkylash va atsillash reaksiyalari, organik birikmalarning karbonillanish reaksiyalari asosida turli gerbitsidlar, defoliantlar va o'simliklarni himoyalash vositalari olish, paxta zararkunandalariga qarshi preparatlar sintez qilish.

O'simlik moddalar kimyosi rivoji. Respublikamizda ushbu ilmiy yo'nalishning shakllanishi va rivoji akademiklar S.Y. Yunusov va O.S. Sodiqov ilmiy faoliyati bilan bog'liq. Yunusov Sobir Yunusovich (1909-1996-yy.), o'simlik moddalar kimyosi bo'yicha jahonga taniqli olim, "Alkaloidlar" monografiyasi ko'plab chet tillariga tarjima qilingan, 1500 dan ortiq alkaloidlarni ajratib olgan, ulardan 700dan ortig'ining kimyoviy tuzilishini, 100dan ortiq alkaloidlarning yangi manbalari aniqlagan, o'nlab preparatlari tibbiyot amaliyotiga kiritilgan. Uning shogirdi, akademik N.Q. Abubakirov rahbarligida glikozidlar kimyosi chuqur o'rganildi va ilmiy maktabi jahonda o'z o'rniga ega bo'ldi. 1956-yilda S.Y. Yunusov bevosita ishtiroki va rahbarligida tashkil etilgan O'zR FA O'simlik moddalar kimyosi instituti 1999-yilda uning nomi bilan ataldi.

O'zR FA akademigi, O.S. Sodiqov (1913-1987-yy.) Respublikada kimyo fani va ta'limini rivojlantirishga salmoqli hissa qo'shgan fan va davlat arbobi, o'z shogirdlari bilan 300dan ortiq dipiridil, xinoxolin, izoxinolin alkaloidlarini ajratib olgan va kimyoviy tuzilishini aniqlagan, gossipol va anabazin gidroxloridlarni sanoatda olish texnologiyasini yaratgan. 1956-yilda mikrobiologik usulda itakon kislota ishlab chiqarishni joriy qildi, go'za bargidan limon va olma kislotalari ishlab chiqarishni sanoat usulida yo'lga qo'ygan. Ustoz bioorganik kimyo sohasiga zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarini kiritdi, uning "Химия алкалоидов А. аphylla" monografiyasi soha mutaxassislarining kundalik ishchi qo'llanmasiga aylandi. O'zR FA Bioorganik kimyo institutiga 1988-yilda akademik O.S. Sodiqov nomi berildi.

Polimer moddalar kimyosi rivoji tarixi. Respublikada tabiiy polimerlar kimyosi yo‘nalishining shakllanishi va rivojiga O‘zR FA akademigi H.U. Usmonov (1916-1994-yy.)ning tabiiy selluloza va uning birikmalari xossalarini o‘rganish bo‘yicha ilmiy ishlari asos bo‘ldi. Olim rahbarligida 1950-yilda tabiiy polimerlar laboratoriyasi tashkil etildi, 1959-yilda O‘zR FA polimerlar kimyosi instituti ochildi va paxta lintidan turli selluloza birikmalari olish texnologiyalari yaratish ustida ilmiy izlanishlar olib borildi. Hozirda akademiklar M.A.Asqarov, S.Sh.Rashidova va A.T.Jalilovlar yuqori molekulyar birikmalar kimyosiga hissa qo‘shmoqdalar.

Neft mahsulotlarini qayta ishlash. Bugungi kunda Vatanimiz iqtisodiyotida muhim ahamiyatga ega bo‘lgan neft-gaz xomashyosini qayta ishlash bo‘yicha dastlabki tadqiqotlar O‘zR FA akademigi A.S. Sultonov (1913-1983-yy.) rahbarligida O‘zR FA kimyo instituti organik kataliz laboratoriyasida 1947-yildan olib borilgan. 1964-1978-yillarda O‘rta Osiyo neftni qayta ishlash va neft kimyosi ilmiy-tadqiqot instituti direktori lavozimida ishlagan olim o‘z shogirdlari bilan nikelli katalizatorlar faolligi mexanizmini o‘rgandi, neft distillyatlarini krekinglash uchun zarur alyumosilikat katalizatorlari olish texnologiyasi ishlab chiqdi, Al-Ni-Mo va Al-Zn-Mo katalizatorlar ishlab chiqildi va yirik neftni qayta ishlash korxonalarida samarali qo‘llandi. Hozirda Umumiy va noorganik kimyo ilmiy tadqiqot instituti, kimyo va farmatsiya ilmiy tadqiqot instituti olimlari tomonidan neft kimyosi juda katta sur‘atlar bilan rivojlanmoqda. Mustaqillik yillarida Buxoro neftni qayta ishlash zavodi qurilishi 2017-2021 yillarga mo‘ljallangan “harakatlar strategiyasi” ga muvofiq Jizzaxda neftni qayta ishlash zavodi qurilishi soha rivojiga o‘z hissasini qo‘shadi.

O‘zbekiston Respublikasida mustaqillikning dastlabki kunlaridanoq “Organik kimyo” fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish Birinchi Prezidentimiz I.A. Karimov hamda hukumat tomonidan ustuvor yo‘nalish sifatida qo‘llab-quvvatlanishi fan rivojiga sezilarli ta’sir ko‘rsatdi.

Hozirgi kunda “O‘zkimyosanoat” davlat-aksiyadorlik kompaniyasi tarkibiga kiradigan kimyo korxonalarida turli xil organik mahsulotlar ishlab chiqarilmoqda.

“Navoiyazot” ochiq aksiyadorlik jamiyati (OAJ) da poliakrilonitril kalava va shtapel, eritilgan texnik piroliz atsetilen, K-4 preparati (suvda eruvchan polimer), sirka aldegid, texnik metanol va texnik formalin, Farg‘ona furan birikmalari kimyo zavodida esa etil spirti, furfurool, kristall ksilit va paxta lintidan selluloza ishlab chiqariladi.

Yangiyo‘l biokimyo va Andijon gidroliz zavodlarida asosiy xomashyo – chigit sheluxasi hamda sholi qobig‘idan texnik etil spirti, furfurool, ozuqa achitqilari (xamirturush), furil spirti, ksilit, laprol, katalizatorlar va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yildi.

Andijon biokimyo zavodida, “Qo‘qon” ishlab chiqarish birlashmasida va Yangiyo‘l biokimyo zavodida 1990-yillar boshidan g‘alladan oziq-ovqat (etil) spirti ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yilib, oziq-ovqat, tibbiyot, atir-upa sanoati tarmoqlarini mahalliy spirt bilan ta‘minlash boshlandi. Bu korxonalarda karbon kislotalar ham ishlab chiqariladi.

Rezina mahsulotlari Angren “O‘zbekrezinotexnika” ishlab chiqarish birlashmasi (IChB) va Toshkent rezina mahsulotlari zavodida ishlab chiqariladi. “O‘zbekrezinotexnika” birlashmasida yengil va yuk avtomobillari uchun shinalar, Samarqand kimyo zavodida esa kalish ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yilgan.

“Farg‘onaazot” OAJda sellyuloza atsetati, o‘simliklarni himoya qilishning kimyoviy vositalari (defoliant, desikant, gerbitsid, insektitsid, fungitsid), Navoiy “Elektrokimyo” zavodida gerbitsidlar (kotoron, kotofor, agrodarm, bronotak), insektitsidlar (fazalon, treflan) va boshqa mahsulotlar, Farg‘ona kimyoviy tolalar zavodida atsetat iplar ishlab chiqariladi. Farg‘ona kimyoviy iplar zavodi kaprolaktamni qayta ishlab, kapron iplari tayyorlaydi.

Angren “O‘zbekrezinotexnika” OAJ, Namangan “Karbonam” OAJ, Toshkent “Maishiy kimyo” OAJ va Toshkent “Lak-bo‘yoq zavodi” OAJ da turli xalq iste‘mol mollari, Toshkent “Lola” firmasida atir-upa mahsulotlari, “O‘zkimyofarm” birlashmasi (Toshkent kimyo-farmatsevtika zavodi)da dori-darmonlar ishlab chiqarilmoqda.

1997-yilning 22-avgustida ishga tushirilgan Buxoro neftni qayta ishlash zavodi nafaqat respublikamiz, balki jahonda neft va gaz sanoatining eng zamonaviy va noyob korxonalaridan biri hisoblanadi. Mamlakatimiz iqtisodiyotida alohida salohiyatga ega mazkur sanoat majmuasida neft va gaz kondensatini qayta ishlab, avtobenzin, aviakerosin, dizel yonilg‘isi, erituvchi, mazut, suyultirilgan gaz, oltingugurt kabi mahsulotlar ishlab chiqariladi. Keyingi yillarda zavodda yuqori oktanli “Ai-91”, “Ai-93”, “Ai-95” markali avtobenzinlar, shuningdek, “Boing” va “Aerobus” havo laynerlariga mo‘ljallangan “Djet A-1” aviatsiya yonilg‘isi ishlab chiqarish yo‘lga qo‘yildi.

2012-yilda O‘zbekistonda 97,6 mlrd. m³ tabiiy gaz, 3337,1 ming tonna neft va gaz kondensati, 3353,0 ming tonna ko‘mir, 30,5 ming tonna kimyoviy tola va iplar, 28,2 ming tonna plasmassadan qilingan buyumlar, 4035,0 tonna

o‘simliklarni himoya qilishning kimyoviy vositalari, 135,1 ming tonna sintetik smola va plastik massalar, 75,5 ming tonna lak-bo‘yoq materiallari, 125,5 ming tonna polietilen, 2049,7 tonna karboksimetilsellyuloza, 33,6 ming tonna sintetik kir yuvish vositalari, 5,2 ming tonna atsetaldegid ishlab chiqarildi.

Istiqbolda kimyo sanoatini yana-da rivojlantirish va selluloza, o‘simliklarni kimyoviy himoya vositalari, toluol, polimerlar kabi muhim xomashyo turlarini ishlab chiqarish bo‘yicha mustaqillikka erishish; mahalliy xomashyodan yangi mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasini yaratish, chet eldan olinayotgan kimyoviy mahsulotlarning asosiy turlarini respublikada ishlab chiqarilishini tashkil etish; sanoat korxonalari chiqindilarini qayta ishlash, ishlab chiqarish jarayonini avtomatlashtirish; xorijiy texnologiyalardan foydalanish; ekologik muammolarni hal etish, kimyo sanoatining eksport imkoniyatlarni kengaytirish yo‘nalishlarida ish olib borish rejalashtirilmoqda.

Bugungi kunda Respublikamiz sanoat mahsulotlari umumiy hajmida kimyo sanoati mahsulotlari 5 foizni tashkil qiladi, kimyo korxonalarida 45 ming xodimlar faoliyat ko‘rsatmoqda. Respublika kimyo sanoatida tabiiy gaz, neft, ko‘mir, oltingugurt, ozokerit, minerallar, rangli metallar, ohaktosh, grafit, osh tuzi, yangi neft-gaz konlari ishga tushirilmoqda.

O‘zbekiston kimyo sanoati bir qator mahsulotlari, jumladan sun‘iy va kimyoviy tolalar hamda iplar, ammiak, lak-bo‘yoqlar va kimyoviy himoyalash vositalarini Xitoy, Rossiya Federatsiyasi, Ukraina, Qozog‘iston, Janubiy Koreya, Chexiya, Turkiya davlatlariga eksport qilmoqda.

Keyingi yillarda Respublika kimyo sanoati quyidagi sohalarda rivojlanib bormoqda:

- ***o‘simliklarni himoya qiluvchi kimyoviy vositalar*** : “Farg‘onaazot” OAJ da 1995-yildan buyon defoliantlar, desikantlar, gerbitsidlar, insektitsidlar va fungitsidlar ishlab chiqariladi; Navoiy “Elektrokimyo zavod” AJ da 1960-yildan gerbitsidlar: nitran, kotozan, kotofor, agrodarm, bronotak; insektitsidlar: fozalon, treflan va boshqa mahsulotlar ishlab chiqariladi. O‘simliklarni zararkunandalar va kasalliklardan himoya qiluvchi oltingugurt kukuni Muborak gazni qayta ishlash zavodida hamda Sho‘rsuv kon-kimyo korxonasida (2005-yilda 150 ming tonna) ishlab chiqarilmoqda.

- ***kimyoviy tolalar va iplar ishlab chiqarish***: 1959-yildan Farg‘ona kimyoviy tolalar zavodida atsetat iplar; 1974-yildan “Navoiyazot” OAJda nitron va akril tolalari; Farg‘ona furan birikmalari kimyo zavodida 1946-yildan buyon paxta lintidan selluloza ishlab chiqariladi. “Farg‘onaazot” OAJda selluloza

atsetati ishlab chiqariladi va kimyoviy tolalarning qariyb 2/3 qismi bir qator rivojlangan mamlakatlarga eksport qilinadi.

- **kimyo sanoatining gidroliz korxonalari:** Farg‘ona furan birikmalari (1946-yil), Yangiyo‘l biokimyo (1952-yil), Andijon gidroliz (1953-yil) zavodlarida asosiy xomashyo – chigit sheluxasi, sholi qobig‘idan texnik etil spirti, furfurool, ozuqa achitqilari, furil spirti, ksilit, laprol va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarila boshlandi. 1990-yillarda Respublikada g‘alladan oziq-ovqat (etil) spirti ishlab chiqarish o‘zlashtirildi: Andijon biokimyo zavodida (1994-yil, yillik quvvati 915 ming dkl), “Qo‘qon” ICHB (1995-yil, yillik quvvati 1800 ming dkl) va Yangiyo‘l biokimyo zavodida (1996-yil, yillik quvvati 915 ming dkl) etanol ishlab chiqarildi va Respublika oziq-ovqat, tibbiyot, atir-upa sanoati tarmoqlari mahalliy etil spirti bilan ta‘minlash boshlandi. Andijon biokimyo zavodida 1992-yildan quruq xlorella biomassasi (yiliga 2 tonna) tayyorlanmoqda.

- **rezina mahsulotlari** Toshkent “Rezinotexnika” zavodida (1944-yil) va Angren “O‘zbekrezinotexnika” korxonasida (1975-yil) ishlab chiqariladi. 1992-yilda birlashma yengil avtomobil shinalari tayyorlashni o‘zlashtirdi. 1996-yilda yengil avtomobillar uchun 1,5 mln. dona, yuk avtomobillari uchun 200 ming dona shina, aholi uchun 10 mln. juft rezina oyoq kiyimlari ishlab chiqarilgan.

- **polimer, plastmassa va lak-bo‘yoq mahsulotlari** Ohangaron “Santexlit” korxonasi, “Jizzaxplastmassa” polimer quvurlar va akkumulyator zavodlari, Toshkent “Lak-bo‘yoq” zavodi (1946-yil), Farg‘ona furan birikmalari kimyo zavodi, “O‘zro‘zg‘orkimyo” birlashmasi (1987-yil) va Olmaliq uy-ro‘zg‘or kimyosi (1971-yil) korxonalarida ishlab chiqariladi.

- **kosmetik kimyo mahsulotlari** “Lola” firmasi (Toshkent, 1942-yil), dori-darmonlar “O‘zkimyofarm” va “O‘zfarmsanoat” korxonalarida ishlab chiqariladi. Tarmoqdagi bir necha korxonalarida 1993-yildan g‘o‘zapoyadan mebel va qurilish sanoati uchun yog‘och-tolali plitalar (YOTP, DVP), yog‘och-qipikli plitalar (YOQP, DSP), orgalit, faneralar ishlab chiqarilmoqda.

- **farmatsevtik kimyo korxonalari:** dorivor moddalar asosan Rossiya, Hindiston, Xitoy, Janubiy Koreya, Ukraina, Belarus, Chexiya, Polsha, Germaniyadan import qilinmoqda. Shu sababli, Respublika farmsanoati oldiga mahalliy xomashyo asosida faoliyat ko‘rsatuvchi qo‘shma korxonalar (“Gufik Avitsenna”, “Adjantafarm”, “Lauer”, “Surxon Adjantafarm”, “Jo‘rabekfarm”) tuzish va dorivorlar turlarini ko‘paytirish va ehtiyojlarni ta‘minlash vazifalari qo‘yilgan.

“O‘z kimyosanoat” DAJ korxonalari 2013-yil birinchi yarmida 873,3 mlrd. so‘mlik mahsulot ishlab chiqardi, 188,4 mlrd so‘mlik mahsulotlar mahalliy xomashyodan tayyorlangan, kimyo mahsulotlari eksporti esa 130,7 foizga yetganligi kimyo sanoatining Respublika iqtisodiyotida ahamiyatini ko‘rsatadi.

Respublika iqtisodiyotini rivojlantirishda Navoyi, Angren, Urgun, G‘ijduvon, Jizzax kabi erkin iqtisodiy zonalarining tashkil etilishi va bu yerda kimyoviy mahsulotlarni ishlab chiqarilishi ham fan va ishlab chiqarish rivojlanishining bir yo‘nalishidir.

1.4. Organik moddalarning xomashyo manbalari

Organik moddalarning asosiy xomashyo manbalariga tabiiy gazlar, neft, tosh- va qo‘ng‘ir ko‘mir, slanetslar, torf, shuningdek, qishloq va o‘rmon xo‘jaligi mahsulotlari kiradi.

Hozirgi kunda dunyo miqyosida ishlab chiqarilayotgan asosiy organik sintez mahsulotlarining 95 foizi neft va tabiiy gazlardan, 5 foizi esa ko‘mir, slanets, torf va yog‘ochdan olinmoqda. Qazib olinadigan neft va undan olinadigan mahsulotlarning qariyb 5 foizi kimyoviy qayta ishlanadi. Qolgan qismi esa turli dvigatel va pechlarda yoqiladi. Buning natijasida yiliga 20 mlrd. tonnaga yaqin CO₂ ajralib chiqib havoni ifloslamqda. Neft va gaz resurslari cheklangan, ko‘mir zahiralarlari esa kattadir. Shuning uchun ko‘mirdan kimyo sanoatining asosiy xomashyosi sifatida yanada kengroq foydalanish, undan sintetik neft va gaz ishlab chiqarishni yo‘lga qo‘yish mumkin.

Hozirgi vaqtda kimyogarlar arzon uglevodorodlar va boshqa organik moddalarni olishda xomashyo sifatida CO₂, o‘simlik biomassasi, ko‘mir, slanetslar va yog‘ochdan foydalanish borasida ilmiy-tadqiqotlar olib bormoqdalar.

1.5. Organik moddalar izomeriyasi

Organik birikmalarning son jihatidan juda ko‘pligining asosiy sabablaridan biri ular orasida izomeriyaning keng uchrashidir. “Izomeriya” atamasini fanga 1832-yilda Y. Berselius kiritdi.

Tarkibi va molekulyar massasi bir xil, tuzilishi va xossalari turlicha bo‘lgan birikmalarga *izomerlar* deyiladi. Organik birikmalarda uchraydigan izomeriya turlarini quyidagicha sinflash mumkin.

Izomeriya		
Tuzilish izomeriyasi	Fazoviy izomeriya (stereoizomeriya)	Dinamik izomeriya (tautomeriya)

uglerod skeletining izomeriyasi	optik izomeriya	
holat izomeriyasi	diastereomeriya	
o'zaro holat izomeriyasi	aylanma izomeriya (konformatsiya)	
metameriya		
valent izomeriya		

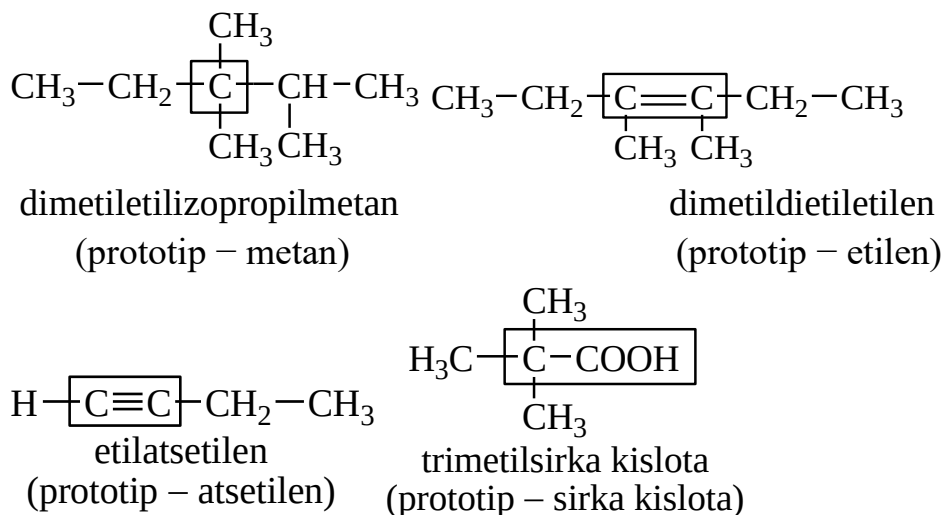
Izomeriyaning turlari tegishli mavzularda yoritib beriladi.

1.6. Organik birikmalarning nomenklaturasi

Organik birikmalar tarixiy (trivial), ratsional va IUPAC nomenklaturalariga binoan nomlanadi.

Trivial (tarixiy) nomenklatura. Organik kimyo rivojlanishining dastlabki bosqichida yangi kashf qilingan moddalarga trivial (tarixiy) nomlar berilgan. Bu nomlar shu moddalar birinchi marta ajratib olingan tabiiy mahsulotlar nomiga (masalan, sirka kislota, vino spirti), sintez qilgan va uning xossalarini o'rgangan olimlar sharafiga (Chichibabin uglevodorodi, Mixler ketoni) yoki moddalarning xarakterli xossalariga qarab berilgan. Tarixiy nomlardan foydalanish qulay bo'lsa-da, ular moddaning tuzilishi va kimyoviy tabiati haqida hech qanday ma'lumot bermaydi.

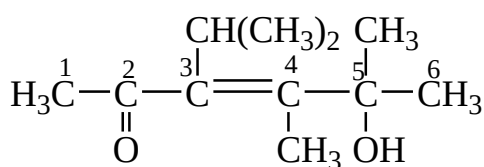
Ratsional nomenklatura. XIX asrning birinchi yarmidan boshlab ratsional (lotincha “*ratio*” – “aql”, “idrok”, “fikir” so'zidan olingan) nomenklatura qo'llanila boshlandi. Bu nomenklaturaga binoan nomlashda organik birikmalar tegishli sinfi gomologik qatoridagi oddiy (ko'pincha birinchi) vakili (prototip)ning nomi asos qilib olinadi. Qolgan birikmalar, prototip molekulasidagi vodorod atomlarini alkil guruhlarini, atomlar yoki funksional guruhlariga almashinishidan hosil bo'lgan hosilalari deb qaraladi. Masalan:



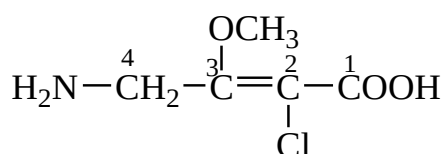
IUPAC sistematik nomenklaturasi. XX asrning ikkinchi yarmidan boshlab organik birikmalarning nomenklaturasini takomillashtirish ustida sof va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi – IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ish olib bordi. 1957 va 1965-yillarda o‘tkazilgan IUPAC syezdlari, maxsus komissiya ishlab chiqqan yangi nomenklaturani tavsiya qildi. IUPAC nomenklaturasi, odatda xalqaro yoki sistematik nomenklatura deb ham yuritiladi. Bu nomenklatura ilmiy adabiyotlarda va darsliklarda keng qo‘llaniladi.

IUPAC nomenklaturasi bo‘yicha organik birikmani nomlashda ko‘p sonli o‘rinbosar va funksional guruhlar¹ ($-\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{C}\equiv\text{N} \gg -\text{OH} > -\text{SH} > -\text{NH}_2 > -\text{NO}_2 > -\text{Hal}$) bor molekulaning uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Raqamlash mavqei katta guruh zanjir uchiga yaqin tomondan boshlanadi.

Birikma nomini hosil qilishda, qo‘sh va uch bog‘lar hamda bosh (katta) funksional guruh qo‘shimcha, qolgan o‘rinbosar va guruhlar esa **old qo‘shimcha** bilan alifbo tartibida aytiladi.



5-gidroksi-4,5-dimetil-3-izopropil-
geksen-3-on-2

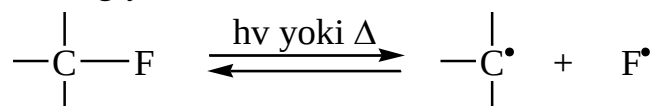


4-amino-3-metoksi-
2-xlor-2-buten kislota

Organik birikmalarning turli sinflarini o‘rganish jarayonida IUPAC nomenklaturasi misollar bilan batafsil tushuntiriladi.

1.7. Organik birikmalarda kimyoviy bog‘ tabiati

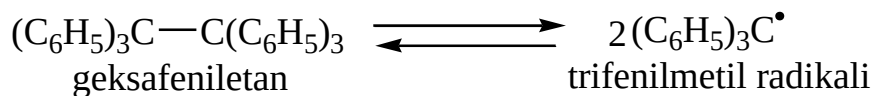
Organik moddalardagi aksariyat kimyoviy bog‘lar (C–C, C–H, C–F, bunda F-funksional guruhlar) o‘zining qutbsizligi yoki kuchsiz qutblanganligi bilan ajralib turadi. Organik molekulalarda bog‘ning gomolitik uzilishi faqat gaz holatda yoki yuqori energiyali nur ta’sirida kuzatiladi:



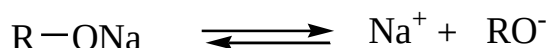
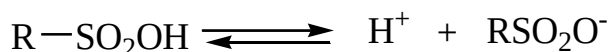
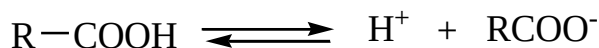
Ayrim hollardagina (oksidlanish-qaytarilish, elektroliz reaksiyalari, mexanik ta’sir) bu parchalanish eritmada ham kuzatiladi. Masalan,

¹ Guruhlar mavqei (kattaligi)ning kamayib borishi tartibida berilgan.

geksafeniletanning benzoldagi eritmasi erkin radikallarga dissotsilanadi va bu reaksiya uchun $\alpha = 2-9$ foizni tashkil etadi:



Funksional guruh tutgan ayrim organik moddalarning bog‘i noorganik birikmalardagi kabi geterolitik parchalanishi mumkin:



Bu misollardan ko‘rinadiki, organik molekula tarkibidagi R–uglevodorod radikali va F–funksional guruh xossalari jihatidan bir-biridan katta farq qiladi. C–C, C–H, C–E (E-Element) kabi kovalent bog‘lar qiyin dissotsilanganligi sababli organik molekulalarning reaksiya qobiliyati juda past bo‘ladi. Organik birikmalarning kimyoviy xossalari va reaksiya qobiliyati ular tarkibidagi funksional guruhlarning tabiatiga bog‘liq.

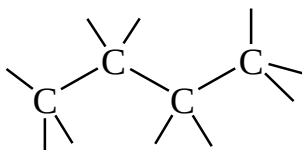
1.8. Organik birikmalarning sinflanishi

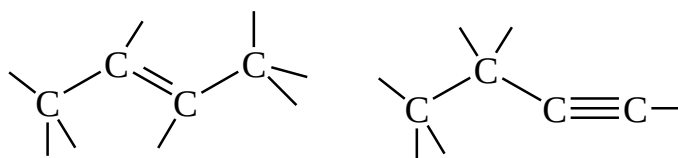
Organik birikmalarning soni bugungi kunda 10 milliondan oshib ketdi va har yili o‘rtacha 200-250 ming yangi organik birikmalar kashf etilmoqda. Organik birikmalarning juda ko‘pligi va xilma-xilligi ularni guruh va sinflarga bo‘lib o‘rganishni taqozo etadi. Organik birikmalar uglerod skeletining tuzilishi va molekulasidagi funksional guruhlarga qarab sinflanadi.

Organik birikmalarda uglerod atomlari bir-biri bilan bog‘lanib, molekulaning o‘ziga xos “karkasi”ni, ya’ni uglerod skeletini yoki zanjirini hosil qiladi. Uglerod skeletining tuzilishiga qarab organik birikmalar uchta guruhga bo‘linadi:

1. Ochiq zanjirli (atsiklik yoki alifatik) birikmalar

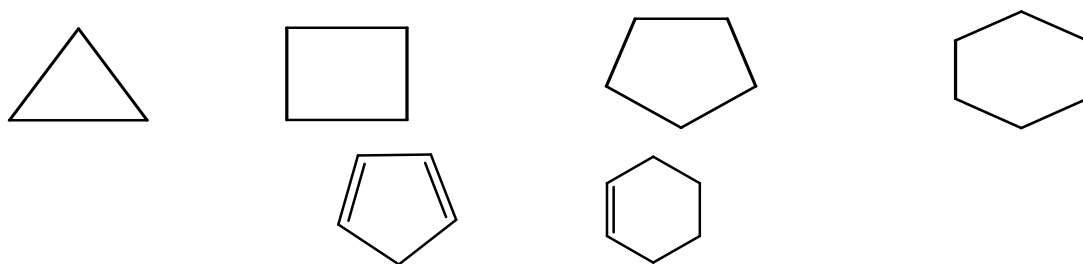
Bular tarmoqlanmagan (normal) va tarmoqlangan (izo tuzilishli), shuningdek to‘yingan va to‘yinmagan bo‘lishi mumkin:



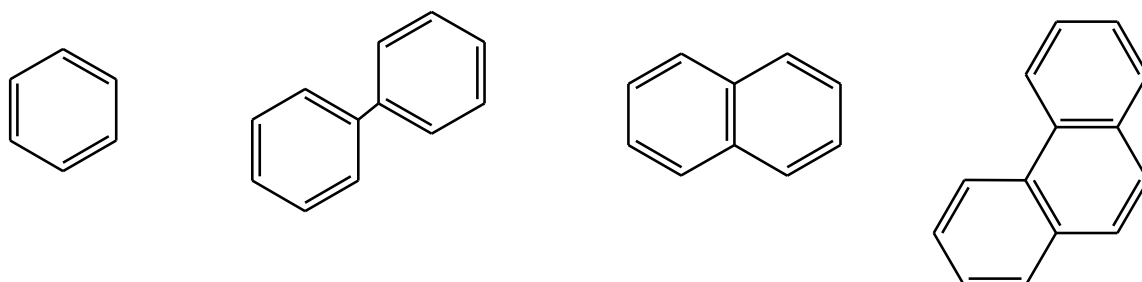


2. Karbotsiklik (izotsiklik) birikmalar molekulasida faqat uglerod atomlaridan iborat bitta yoki bir nechta halqa tutgan birikmalardir. Bular o'z navbatida alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi.

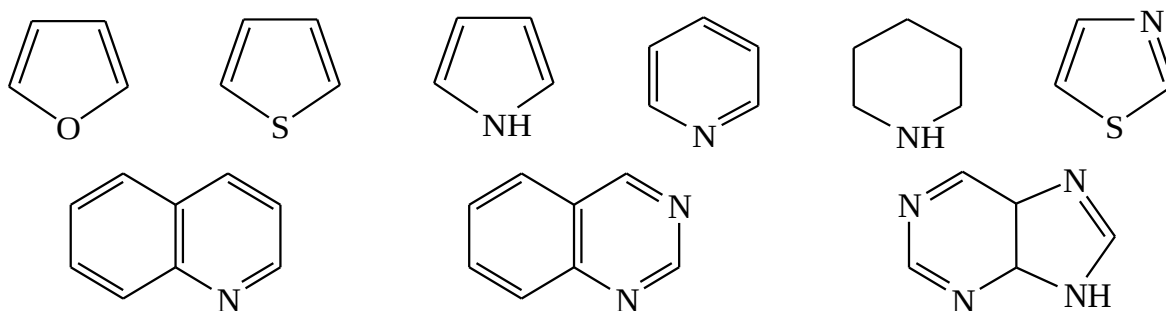
a) Alitsiklik birikmalar:



b) Aromatik birikmalar:



3. Geterotsiklik birikmalar molekulasida uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan halqalar bo'lgan yopiq zanjirli birikmalardir:



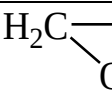
Har bir guruh o'z navbatida molekulasidagi funksional guruhlariga qarab organik birikmalarning sinflariga bo'linadi (1-jadval).

Organik kimyo kursini chuqur o'rganish va ilmiy-tadqiqot ishlarini amalga oshirishda har qanday talaba va tadqiqotchi yangi ma'lumotlar yig'ish borasida katta qiyinchiliklarga duch keladi. Bu yangiliklar ilmiy va referativ jurnallarda,

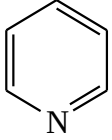
referativ jurnal ko'rsatkichlarida, shuningdek, bibliografik asarlarda e'lon qilib boriladi. Har yili organik kimyo yutuqlariga bag'ishlangan 200-250 mingdan ortiq asar, risola, maqola, dissertatsiyalar nashr etilmoqda. Bu yangiliklar dunyodagi barcha olimlarga qanday yetkazilmoqda? AQSH ilmiy informatika instituti ma'lumotlariga ko'ra organik kimyo va sintezga oid ma'lumotlarning 96 foizi 100dan ortiq asosiy jurnallarda, qolgan 4 foiz yangiliklar esa 30 ta har xil jurnallarda e'lon qilinadi. 2000-yil ma'lumotlariga asosan jahon miqyosida organik kimyo faniga doir ilmiy maqolalarning 50 foizi ingliz, 25 foizi rus va 10 foizi nemis tillarida chop etilmoqda. Bu ko'rsatkichlar organik kimyo fanini o'rganuvchi har bir talabadan chet tiliga qanchalik ahamiyat berishi lozimligini yetarli darajada anglatadi deb o'ylaymiz.

1.1- jadval

Organik birikmalarning muhim sinflari

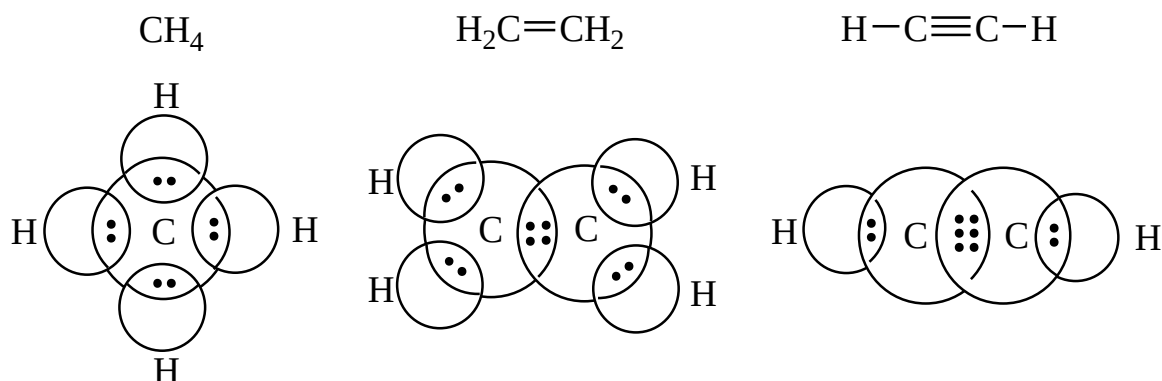
Funksional Guruh	Nomi	Birikmalar sinfi	Vakillar
1	2	3	4
Hal	Galogeno-	Galogenlihosilalar	CH ₃ Cl xlormetan C ₆ H ₅ F ftorbenzol
–OH	Gidroksi -	Spirtlar	C ₂ H ₅ OH etanol
		Fenollar	C ₆ H ₅ OH fenol
–O–	Oksi-	Oddiy efirlar	CH ₃ –O–CH ₃ dimetil efiri
		Oksidlar	 etilen oksid
–SH	Sulfgidril	Tiospirtlar (merkaptanlar)	CH ₃ SH tiometanol (metilmerkaptan)
–S–	Sulfidli	Sulfidlar	C ₂ H ₅ –S–C ₂ H ₅ Dietilsulfid
–SO ₂ OH	Sulfo -	Sulfokislotalar	C ₆ H ₅ SO ₂ OH benzol sulfokislota
–NO	Nitrozo	Nitrozobirikmalar	C ₆ H ₅ –NO nitrozobenzol
–NO ₂	Nitro-	Nitrobirikmalar	CH ₃ NO ₂ nitrometan

$-\text{NH}_2, -\text{NH}, -\text{N}-$	Amino –	Aminobirik-malar	CH_3NH_2 metilamin $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ dimetilamin $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ trimetilamin
$-\text{NH}-\text{NH}-$	Gidrazo –	Gidrazobirikmalar	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ gidrazobenzol
$-\text{N}=\text{N}-$	Azo –	Azobirikmalar	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ azobenzol
$-\text{N}\equiv\text{N}$	Diazo –	Diazobirikmalar	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}+2\text{Cl}$ fenil diazoniyl xloridi
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Formil	Aldegidlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ chumoli aldegid
$>\text{C}=\text{O}$	Keto- (karbonil)	Ketonlar	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ metiletiketona
$-\text{COOH}$	Karboksil	Karbon kislotalar	CH_3-COOH sirkas kislota $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ malon kislota
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$	Galogen-angidrid	Kislota galogenangidridi	CH_3-COCl atsetil xloridi
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Amid	Kislota amidlari	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Sirkas kislota amidi (atsetamid)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	Murakkab efir	Kislotalar murakkab efiri	$\text{CH}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$ etilatsetat
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Karbo-angidrid	Kislota angidridlari	$(\text{CH}_3-\text{CO})_2\text{O}$ sirkas angidridi

-C-M (M–metall)	Metallo-	Metalloorganik birikmalar	(CH ₃) ₂ Zn dimetilrux CH ₃ -Mg-I metilmagniy iodid
-C-E (E–metallmas)	Elemento-	Elementorganik birikmalar	(C ₆ H ₅) ₃ P trifenilfosfin Si(C ₂ H ₅) ₄ tetraetilsila n
=N-, -S-, -NH-, -O- halqada	Aza- , tio-, imino- , okso- va boshqalar	Geterohalqali birikmalar	 piridin

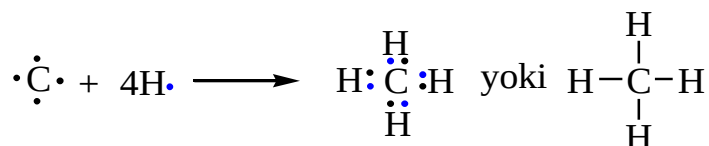
1.9. Kovalent bog‘ va uning xossalari

I. Lengmyur 1891-yilda kovalent bog‘ nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga ko‘ra, kovalent bog‘ning vujudga kelishida har ikki atomga tegishli umumiy elektronlar ishtirok etadi.

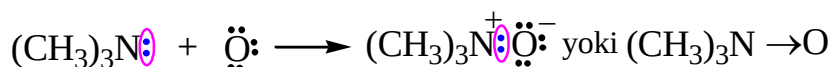


Elektron juftlarini nuqtachalar bilan ko‘rsatilishi Lyuis formulalari deb ataladi. Kovalent bog‘lar hosil bo‘lish tabiatiga qarab, bir necha xil bo‘lishi mumkin.

1. Har bir atom bitta elektron bilan qatnashib kovalent bog‘ hosil qiladi:



2. Bitta zarracha elektron jufti bilan, ikkinchisi esa erkin elektron orbitali bilan qatnashadi:



Bu xildagi bog‘ga koordinatsion yoki donor-akseptor bog‘ deyiladi.

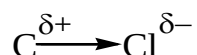
Neytral zarrachalar reaksiyaga kirishib, koordinatsion bog‘ hosil bo‘lish jarayonida elektron buluti zichligi qayta taqsimlanadi. Oqibatda kislorod manfiy,

azot atomi esa musbat zaryadli ionlarga aylanadi. Odatda koordinatsion bog‘ni ko‘rsatish uchun chiziq yoki elektron jufti o‘rniga elektron ko‘chishini bildiruvchi ko‘rsatkich belgisi qo‘yiladi $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{O}]$ va bu bog‘ semipolyar (yarim polyar) bog‘ deb ham aytiladi. Bunday molekulada ikkinchi kovalent bog‘ (qo‘sh bog‘) hosil bo‘lmaydi, chunki kislorod atomida kerakli bo‘sh elektron orbitallari qolmaydi.

Har xil atomlar kovalent bog‘ hosil qilganda, elektromanfiyligi katta atomda elektron bulut zichligi ortadi, ya‘ni unda manfiy zaryad hosil bo‘lib, molekula qutblanadi. Qutblangan molekulalardagi samarador (yoki qisman) zaryadlar δ^+ va δ^- bilan belgilanadi:

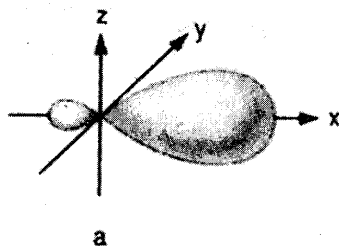


Oddiy (σ -) bog‘dagi elektron bulutining siljishi to‘g‘ri ko‘rsatkich bilan ham tasvirlanadi:



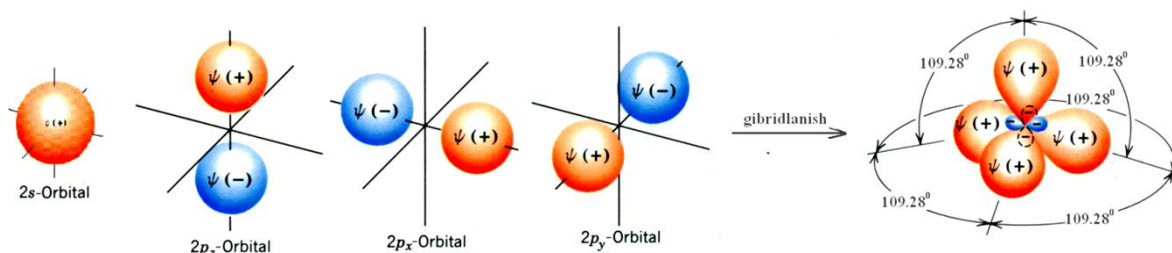
1.10. Atom orbitallarning gibridlanishi

Metan molekulasining hosil bo‘lishida uglerod atomi bitta 2s- va uchta 2p-orbitali bilan, vodorod atomlari esa yagona 1s-orbitali bilan qatnashgani uchun, uning molekulasidagi uchta s-p bog‘, to‘rtinchi s-s bog‘dan farq qilishi kerak edi. Metanning kimyoviy xossalari hamda undagi C–H bog‘larning ayrim parametrlari (bog‘ uzunligi, energiyasi, qutblanganligi)ni o‘rganish teskari natijalar berdi, ya‘ni to‘rttala C–H bog‘ning ham bir xil tabiat (energiya, uzunlik)ga va xossalarga egaligi aniqlandi. Shu dalilni tushuntirish maqsadida L.Poling 1931-yilda orbitallarning gibridlanishi (qo‘shilishi, chatishishi) to‘g‘risidagi gipotezani ilgari surdi. Uning fikricha, metan va u singari CX₄ tipidagi organik moddalar hosil bo‘lishida uglerod atomining bitta s- hamda uchta p-orbitali qo‘shilib, to‘rtta bir xil shakl va energiyaga ega sp³-gibridlangan orbital yuzaga keladi. Bu gibrid orbital 25% s va 75% p xarakterga ega bo‘lib, unda s- va p-orbitallarning shakli muayyan darajada saqlanadi(3-rasm). Rasmdan ko‘rinib turibdiki, gibrid orbitalning bir tomonida elektron buluti ko‘p, ikkinchi tomonida esa kam. Gibrid orbital boshqa orbitalni ana shu elektron buluti ko‘p tomoni bilan qoplaydi. Natijada qoplanish maksimal bo‘ladi, yadrolar o‘rtasida elektron bulutining zichligi ortadi, demak, yuzaga kelgan bog‘ barqaror bo‘ladi.



1.1-rasm. sp^3 -Gibrid orbital

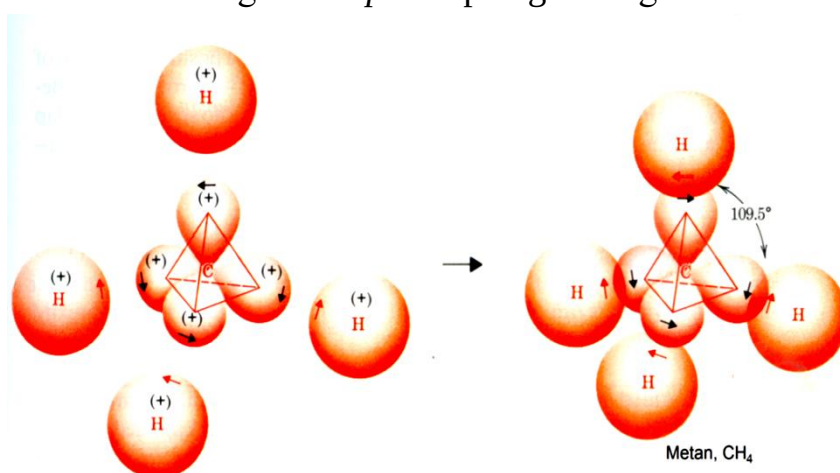
Uglerodning bitta 2s- va uchta 2p-orbitallaridan to'rtta sp^3 -gibridlangan orbital hosil bo'ladi(4-rasm):



1.2-rasm. sp^3 -Gibridlangan orbitalning hosil bo'lishi

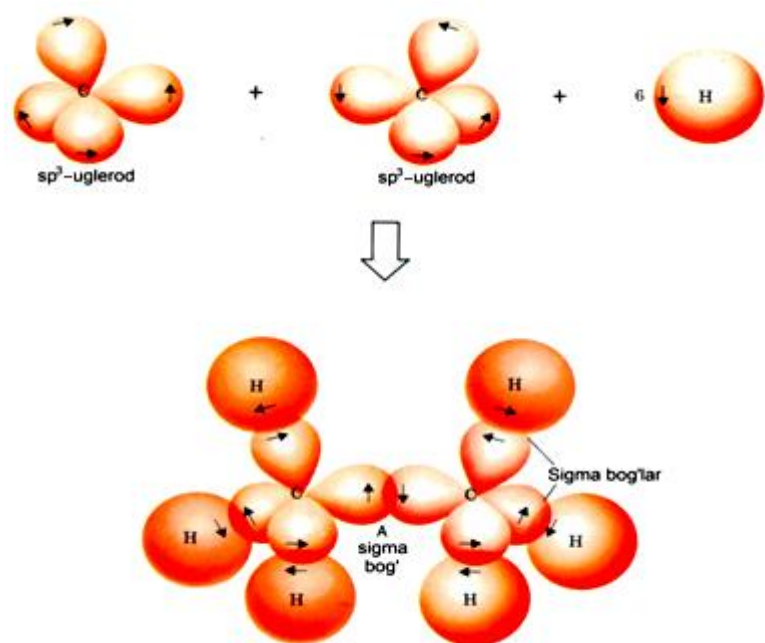
To'rttala gibrid orbital tetraedr markazidan uning uchlariga tomon yo'nalib joylashganda, ularning o'zaro ta'sirlashishi kam bo'ladi. Ikkinchidan, gibrid orbitallar va 1s- orbitallardan metan hosil bo'lganda gibrid orbitallarning tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi vodorod atomlarining bir-biridan baravar uzoqlikda turishini ham ta'minlaydi(5-rasm). Gibrid orbitallarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109^\circ 28'$ ga teng.

Metan hosil bo'lganda sp^3 -gibridlangan orbitallar vodorod atomlarining 1s-orbitallari bilan gibrid orbitallarning o'qlari yo'nalishlarida qoplangani uchun metandagi to'rttala C-H bog' ham sp^3 -s tipidagi σ -bog'lardir.



1.3-rasm. Metan molekulasining hosil bo'lishi

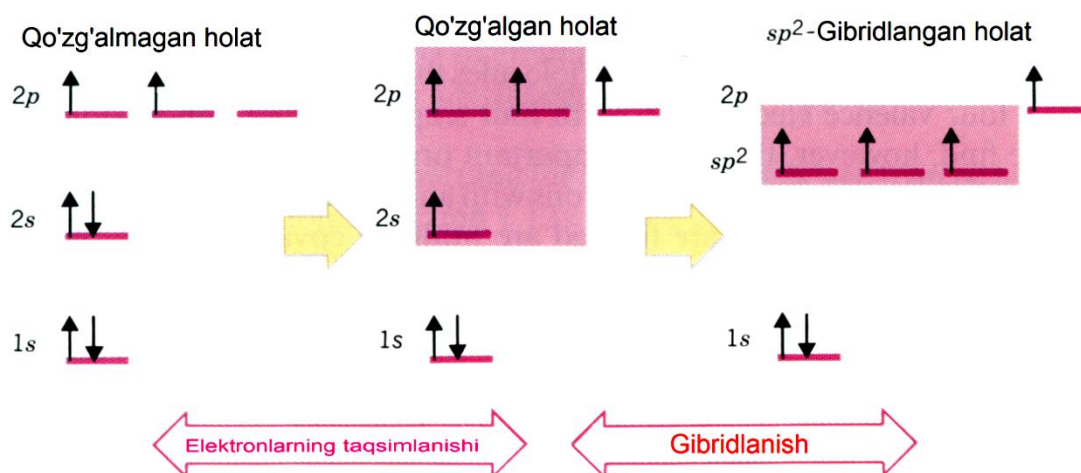
Etan molekulasining hosil bo'lishida ikkita uglerod atomining 8ta sp^3 -gibridlangan orbitali va 6ta vodorod atomlarining s orbitallari ishtirok qiladi(6-rasm).



1.4-rasm. Etan molekulasining hosil bo'lishi.

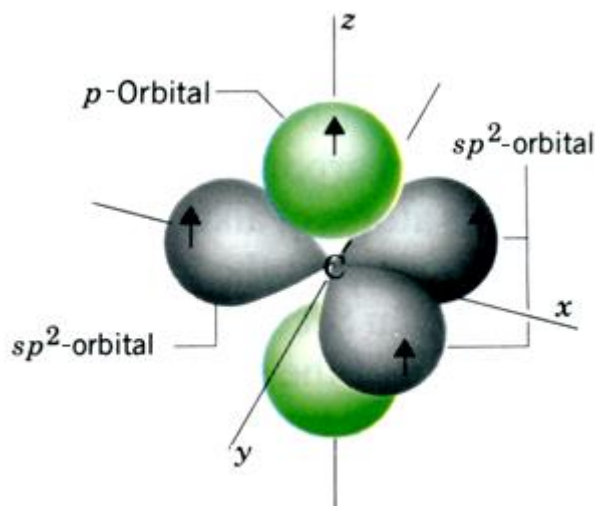
Uglerodning sp^3 -gibridlanishga ega bo'lgan holati, uning birinchi valentlik holati deyiladi. sp^3 -Gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 2,5ga teng.

sp^2 -Gibridlanishda bitta s- va ikkita p-orbitaldan uchta teng qiymatli gibrid orbital hosil bo'ladi. Bitta p-orbital esa o'zgarmasdan qoladi(7-rasm).



1.5-rasm. Uglerod atomining sp^2 -gibridlanishi

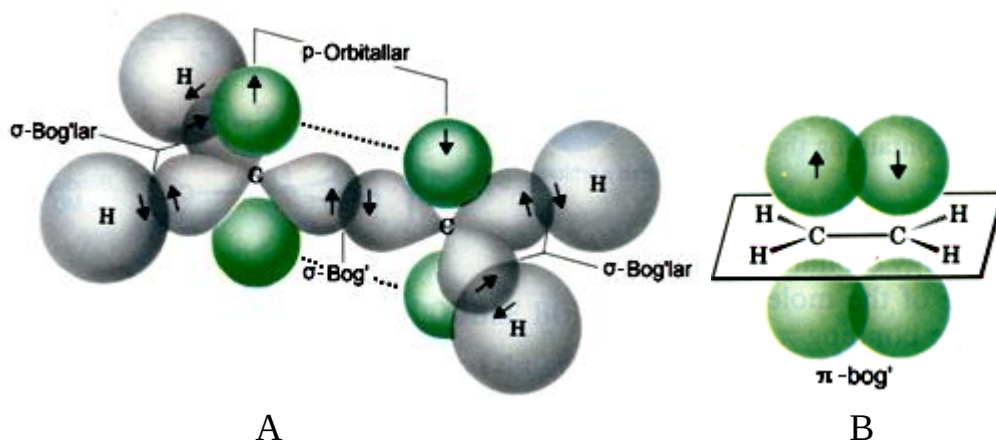
Uchta gibrid orbital bir-biridan 120° burchak ostida joylashsagina, ularning bir-biridan itarilishi minimal qiymatga ega bo'ladi. Tabiiyki, bu orbitallar fazoda bir tekislikda joylashadi(8-rasm).



1.6-rasm. sp^2 -Gibridlangan uglerod atomi

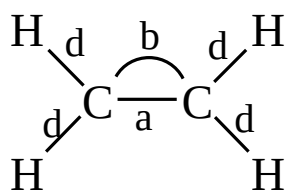
sp^2 -Gibridlangan ikkita orbitalning bir-birini qoplashi natijasida sp^2-sp^2 -tipidagi C–C σ -bog‘i hosil bo‘ladi (9-rasm, A).

Har qaysi uglerod atomida qolgan bittadan p-orbital etilen joylashgan tekislikka perpendikulyar yo‘nalishda bir-birini qoplaydi. Natijada π -bog‘ yuzaga keladi. Etilen molekulasidagi σ - va π -bog‘larning joylashishi 9-rasm, B da ko‘rsatilgan.



1.7-rasm. Etilen molekulasining tuzilishi

Demak, etilen molekulasidagi jami oltita bog‘ning bittasi sp^2-sp^2 -tipidagi C–C σ -bog‘i, bittasi 2p-2p-tipidagi π -bog‘, to‘rttasi esa $2sp^2-1s$ tipidagi C–H σ -bog‘lardir:



$$a = \sigma 2sp^2 2sp^2$$

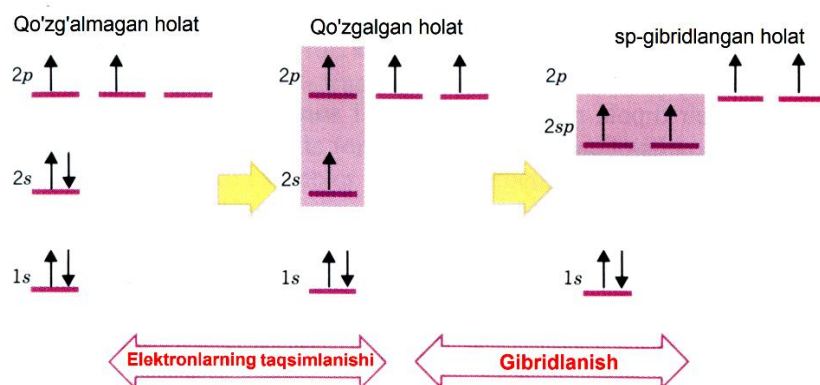
$$b = \pi 2p 2p$$

$$d = \sigma 1s 2sp^2$$

Uglerod atomining sp^2 -gibridlangan holatiga

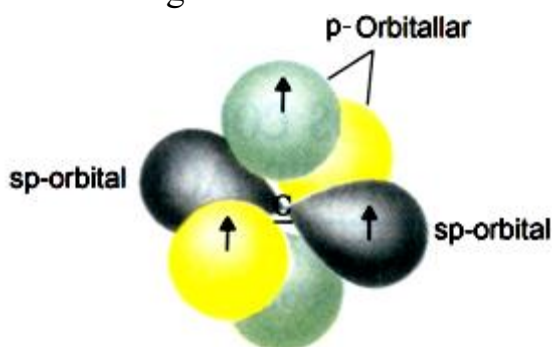
uning ikkinchi valentlik holati deyiladi. sp^2 -Gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 2,8 ga teng.

Agar gibridlanish bitta s- va bitta p-orbital hisobiga sodir bo'lsa, bunday gibridlanish sp -gibridlanish deyiladi(10-rasm).



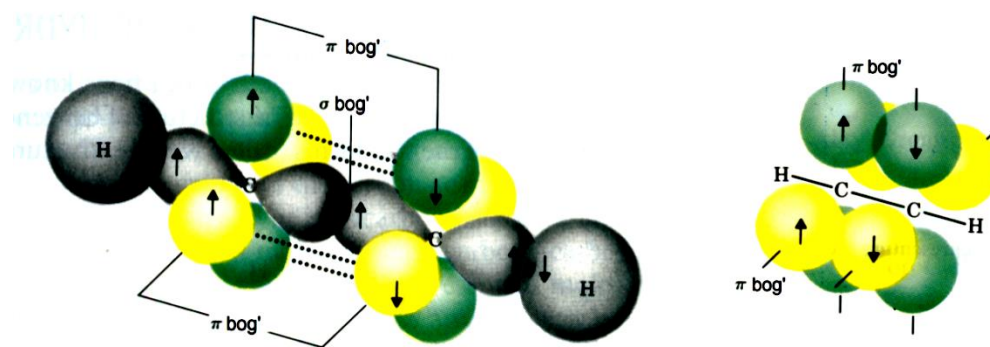
1.8-rasm. Uglerod atomining sp -gibridlanishi

Hosil bo'ladigan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashsagina, ular o'rtasidagi o'zaro itarilish minimal bo'ladi(11-rasm).



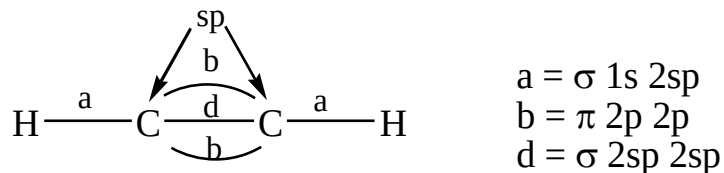
1.9-rasm. sp -Gibridlangan uglerod atomi.

sp -Gibridlanish holatidagi uglerod atomi “uchinchi valentlik holatda” deb ataladi. sp -Gibridlanishda ikkita “foydalanilmagan” sof orbital ortib qoladi. Ikkita sp -uglerod atomlaridan atsetilen molekulasida hosil bo'lishida gibrid orbitallar σ -bog' hosil qilib bog'lanadi(12-rasm, A). Har qaysi uglerod atomida ortib qolgan ikkitadan p-orbital esa bir-birini o'zaro perpendikulyar tekislikda qoplaydi (12-rasm, B).



A B
 1.10-rasm. Atsetilen molekulasi tuzilishi

Demak, atsetilen molekulasi uglerod atomlari ikkita π - va bitta σ -bogʻ orqali bogʻlangan:



sp -gibridlangan uglerod atomining elektromanfiyligi 3,1ga teng.

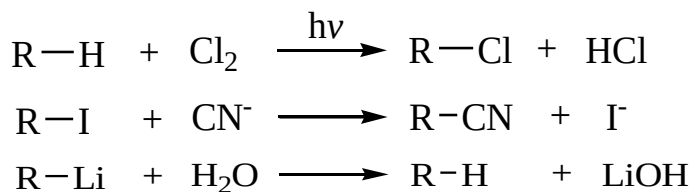
1.12. Organik reaksiyalarning sinflanishi

Organik reaksiyalar yoʻnalishi, mexanizmi va molekulyarligiga koʻr asinflanadi.

Yoʻnalishiga koʻra organik reaksiyalar toʻrt turga boʻlinadi:

1. Oʻrin olish reaksiyalari

Organik birikmalarning barcha sinf va qatorlari uchun xos boʻlgan bu reaksiyalarda muayyan atom yoki atomlar guruhi boshqa atom yoki atomlar guruhiga almashinadi:

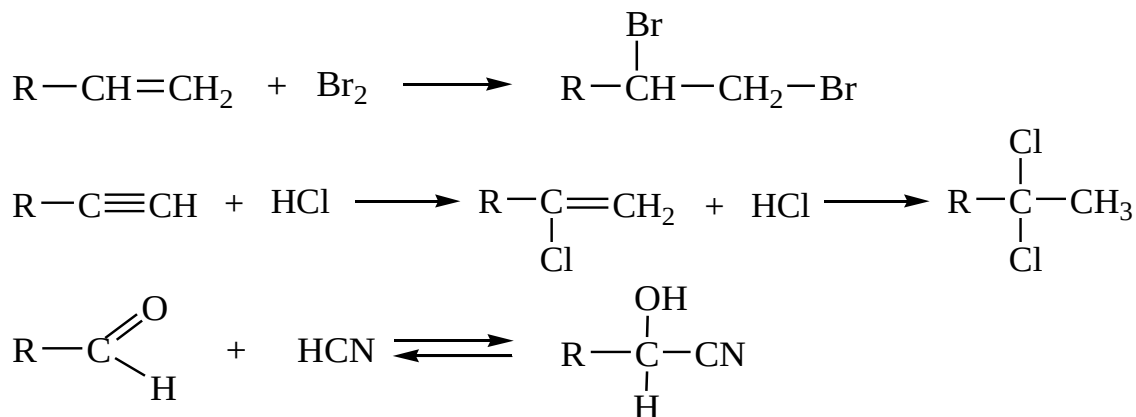


Oʻrin olish reaksiyalari almashinish reaksiyalari deb ham yuritiladi.

Oʻrin olish reaksiyalari lotincha “S” harfi bilan belgilanadi (inglizcha “*substitution*”- oʻrin olish).

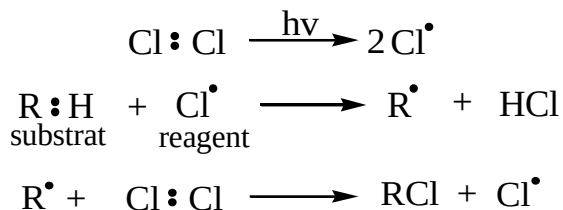
2. Birikish reaksiyalari

Molekulasida uglerod-uglerod, uglerod-kislorod, uglerod-azot, azot-azot va hokazo karrali (qoʻsh yoki uch) bogʻlar, shuningdek, erkin elektron juftlari yoki vakant orbitallari bor organik birikmalargina birikish reaksiyalariga kirisha oladi:

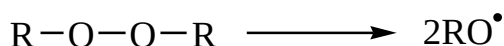


Substrat molekulasidagi kovalent bog‘ning uzilish tipiga qarab organik reaksiyalar gomolitik (radikal) va geterolitik (ionli) reaksiyalarga bo‘linadi.

Radikal reaksiyalar (R) kovalent bog‘larning gomolitik uzilishi bilan boradi. Bu reaksiyalarda erkin radikallar (toq elektroni bor elektroneytral atomlar yoki atomlar guruhi) reagent hisoblanadi. Yangi kovalent bog‘ hosil bo‘lishida reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi:



Elektromanfiyligi yaqin atomlardan tuzilgan (qutbsiz yoki kuchsiz qutblangan C-C, N-H, C-H bog‘lari bor) organik birikmalar yuqori harorat, yuqori energiyali nur (UB nur, radioaktiv nurlanish) ta‘sirida, shuningdek, erkin radikallarga oson parchalanadigan peroksidlar ishtirokida radikal reaksiyalarga kirishadi:



Bu reaksiyalar qutbsiz erituvchilarda boradi va erkin radikallar bilan reaksiyaga oson kirishadigan ingibitorlar (kislorod, iod, gidroksinon va hokazo) ta‘sirida juda sekinlashadi yoki butunlay to‘xtaydi. **Ionli** yoki **qutbli** reaksiyalar kovalent bog‘larning geterolitik uzilishi bilan boradi. Kuchli qutblangan va oson qutblanadigan bog‘lar geterolitik uzilishga moyil bo‘ladi. Reagentlar xarakteriga qarab ionli reaksiyalar nukleofil (N) va elektrofil (E) reaksiyalarga bo‘linadi.

Nukleofil(yadroni sevadigan) reagentlar deb, taqsimlanmagan elektron juftini yoki qutbli bog‘ning ikkita bog‘lovchi elektronini reaksiyalarda oson berib, elektrofil bilan bog‘ hosil qiladigan elektrondonor zarrachalarga aytiladi. Bularga taqsimlanmagan elektron juftini tutgan anionlar, ion juftlari va kuchli ionlanishga moyil bo‘lgan qutbli neytral molekulalar kiradi. Atomlari taqsimlanmagan elektron juftlari tutgan yoki nisbatan kichik ionlanish energiyasiga ega bo‘lgan barcha neytral birikmalar ham nukleofil reagentlarga kiradi. Nukleofil atomining turiga qarab nukleofil reagentlar quyidagicha sinflanadi:

H-nukleofillar – H:– (gidrid-ion), Li+AlH4 –, Na+BH4 –,

N-nukleofillar - R2N:–M+ (metall amidlari va ularning hosilalari), R3N:,

R2 $\ddot{\text{N}}$ H, R $\ddot{\text{N}}$ H2, :NH3

C-nukleofillar – R3:–M+ (karbanionlar), R δ –M δ + (metallorganik birikmalar), alkenlar, alkadiyenlar, arenlar,

O-nukleofillar - $\text{H} : \ddot{\text{O}}^- : \text{M}^+$, $\text{R} : \ddot{\text{O}}^- : \text{M}^+$, $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$,

S-nukleofillar - $\text{H} : \ddot{\text{S}}^- : \text{M}^+$, $\text{R} : \ddot{\text{S}}^- : \text{M}^+$, $\text{H}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$,

P-nukleofillar - $\text{R}_3\text{P}:$,

Galogenid-ionlar - $:\ddot{\text{F}}^- : \text{M}^+$, $:\ddot{\text{Cl}}^- : \text{M}^+$, $:\ddot{\text{Br}}^- : \text{M}^+$, $:\ddot{\text{I}}^- : \text{M}^+$.

Nukleofil reagentlar organik substratning musbat reaksiyon markaziga hujum qiladi:



nukleofil substrat mahsulot chiqib ketuvchi
reagent guruh (nukleofug)

Elektrofil (elektronni sevadigan) reagentlar nukleofil zarracha bilan uning elektron jufti hisobiga bog' hosil qiladigan, elektronakseptor xossasiga ega musbat zaryadlangan zarrachalardir. Elektrofil reagentlarga bo'sh orbitali bor erkin kationlar, ion juftlari, kuchli qutblangan va oson ionlanadigan neytral birikmalar, elektron orbitali to'lmagan atomlar yoki elektronga moyilligi kuchli neytral molekulalar kiradi:

H-elektrofillar – $\text{H}^+ \text{X}^-$ ($\text{H}^+ \text{I}^-$, $\text{H}^+ \text{Br}^-$, $\text{H}^+ \text{Cl}^-$, $\text{H}^+ \text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ va boshqa kuchli kislotalar),

C-elektrofillar – $\text{R}_3\text{C}^+ \text{X}^-$ (karbkationlar), $\text{R}_3\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$, $\text{R}_2\text{C}^{\delta+}=\text{X}^{\delta-}$ (kuchli qutblangan bog' tutgan birikmalar), elektronga moyilligi kuchli xinonlar,

B-elektrofillar – BF_3 , BCl_3 , BR_3 ,

O-elektrofillar – $\text{R}-\text{O}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$, $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ (peroksidlar),

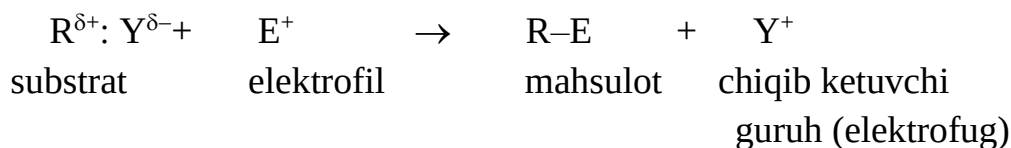
N-elektrofillar – $^+\text{NOX}^-$ (nitrozoniyl tuzlari), $^+\text{NO}_2 \text{X}^-$ (nitroniy tuzlari), $\text{R}_2-^+\text{N}_2 \text{X}^-$ (diazoniyl tuzlari), $\text{R}_2\text{N}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$,

S-elektrofillar – $\text{R}-\text{S}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$, $\text{HSO}_3^+ \text{X}^-$, SO_3 ,

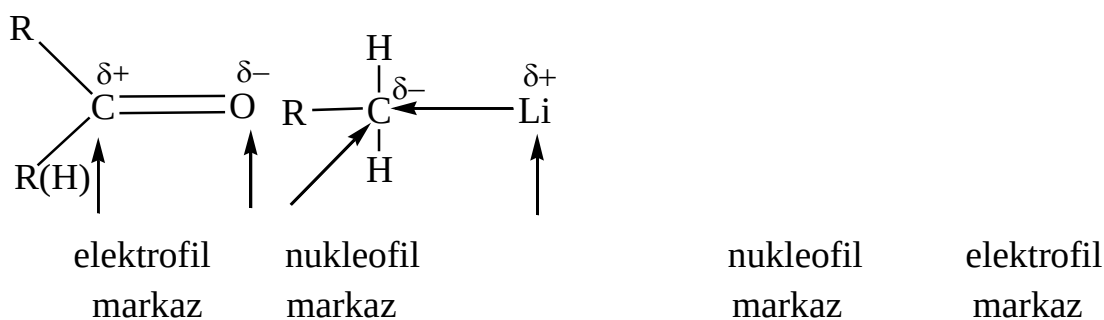
Galogenlar – F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ,

M-elektrofillar – AlCl_3 , AlBr_3 , FeBr_3 , FeCl_3 .

Elektrofil reagentlar organik substratning manfiy qutblangan markaziga hujum qiladi:



Qutblangan molekulalar va kimyoviy bog'larda doimo ikkita (nukleofil va elektrofil) reaksiyon markaz bo'ladi:



Demak, shunga mos ravishda geterolitik reaksiyaning borishi uchun ikkita (nukleofil va elektrofil) reagent bo‘lishi kerak.

Nukleofil reaksiyalarda elektrofil zarracha yoki elektrofil markaz nukleofil zarrachalar bilan, elektrofil reaksiyalarda esa nukleofil zarracha yoki nukleofil markaz elektrofil zarrachalar bilan reaksiyaga kirishadi.

Shunday qilib, organik kimyoda S, A, E belgilar va R, N, E indekslar bilan ifodalanadigan to‘qqiz turdagi reaksiyalar farqlanadi;

1.2-jadval

Reaksiyalar	Radikal	nukleofil	elektrofil
O‘rin olish	S_R	S_N	S_E
Birikish	A_R	A_N	A_E
Ajralish	E_R	E_N	E_E

Reaksiyalarning faollashtirish tipiga ko‘ra sinflanishi

Katalizatorsiz boradigan reaksiyalarga **nokatalitik** reaksiyalar deyiladi. Bu reaksiyalar faqat haroratni oshirish orqali tezlashtiriladi va shuning uchun **termik reaksiyalar** deb ham yuritiladi. Faollashtirishning bu usuli t° yoki Δ bilan belgilanadi.

Nokatalitik reaksiyalarda kuchli qutblangan yoki zaryadlangan zarrachalar dastlabki reagentlar hisoblanadi.

Katalizatorlar ishtirokida boradigan reaksiyalarga **katalitik reaksiyalar** deyiladi.

Nurlantirish bilan faollashtiriladigan reaksiyalarga **fotokimyoviy reaksiyalar** deyiladi. Faollashtirishning bu turi **hv** bilan belgilanadi.

2-BOB. ALKANLAR

Molekulasidagi uglerod atomlari o‘zaro oddiy bog‘ bilan bog‘langan, qolgan valentliklari vodorod atomlari bilan bog‘langan birikmalar to‘yingan uglevodorodlar **alkanlar** deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n+2} .

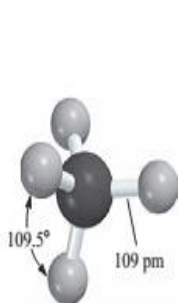


$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	etan
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	propan
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	butan

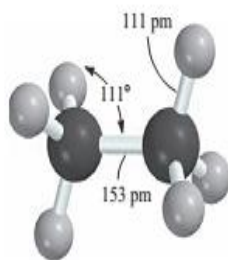
2.1. Gomologik qatori va izomeriyasi

Alkanlarning dastlabki oddiy vakillaridan ko‘rinib turibdiki, ularning har bir a‘zosi o‘zidan oldingi va keyingi a‘zodan metilen ($-\text{CH}_2-$) guruhi bilan farq qiladi (5-jadval). Tuzilishi o‘zaro o‘xshash, kimyoviy xossalari esa bir-biriga yaqin bo‘lib, bir yoki bir nechta $-\text{CH}_2-$ guruhi bilan farq qiluvchi moddalar qatoriga **gomologik qator** deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa gomologlar deb ataladi. Gomologik qatordagi a‘zolarining fizikaviy xossalari biridan boshqasiga o‘tganda asta-sekin o‘zgarib boradi, kimyoviy xossalari esa o‘xshashdir. Qatordagi ayrim a‘zolarining xossalarini o‘rganish bilan quyi va yuqori gomologlarning xossalari haqida fikr yuritish mumkin.

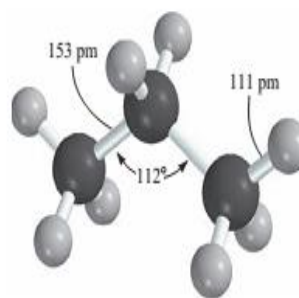
Alkanlarning gomologik qatorida uglerod skeletining izomeriyasi butandan boshlanadi. Butanning ikkita, pentanning esa uchta tuzilish izomeri bor:



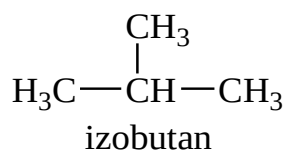
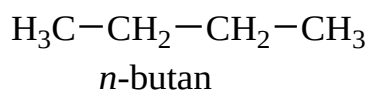
Metan

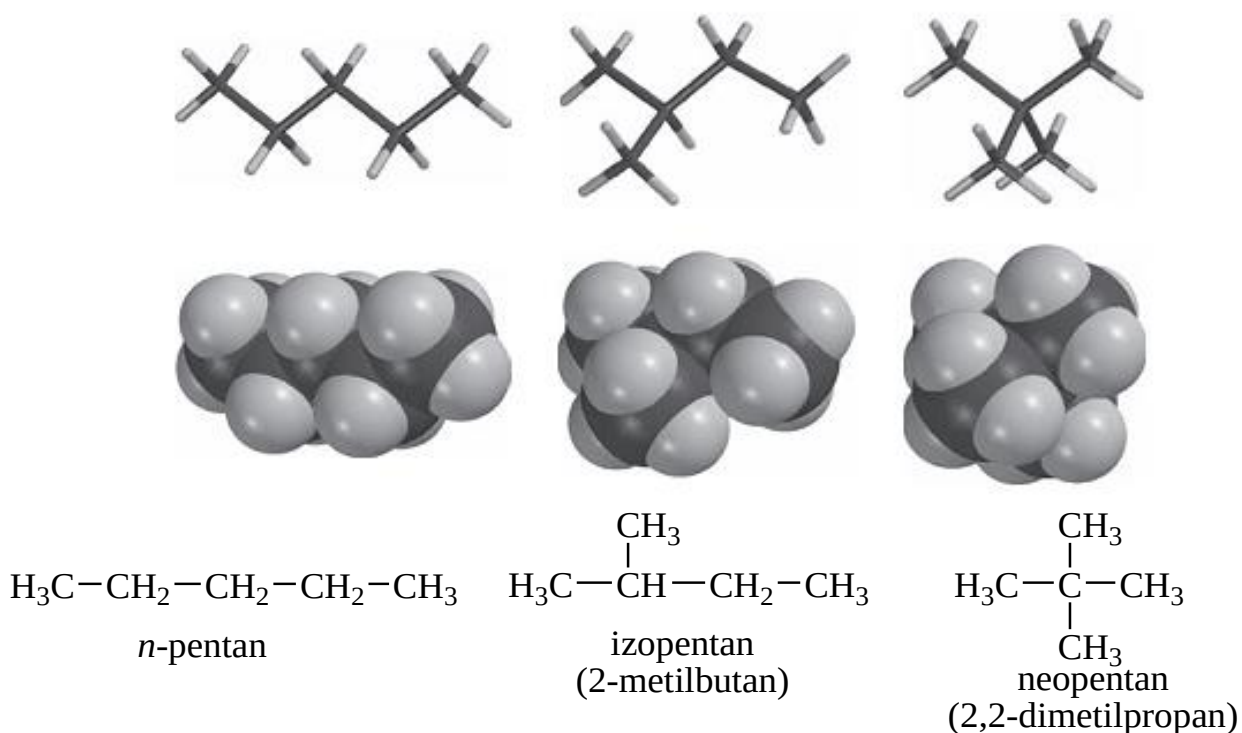


Etan



Propan





n-Butan va *n*-pentandagi uglerod atomlari o‘zaro bog‘lanib, to‘g‘ri zanjirni hosil qilgan. Bunday tuzilishga ega bo‘lgan alkanlar normal zanjirli birikmalar deyiladi va ular *n*-harfi bilan belgilanadi. Izobutan, izopentan va neopentan molekularida uglerod zanjiri (skeleti) esa tarmoqlangan bo‘lib, bunday birikmalar *izo*-birikmalar deyiladi. Alkanlar molekulasida uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan izomerlarining soni ham ortadi. Masalan, C_5H_{12} -pentanning 3 ta, C_6H_{14} -geksanning 5 ta, C_7H_{16} -geptanning 9 ta, C_8H_{18} -oktanning 18 ta, C_9H_{20} -nonanning 35 ta, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ -dekanning 75 ta, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ -eykozanning 366319 ta tuzilish izomeri bor.

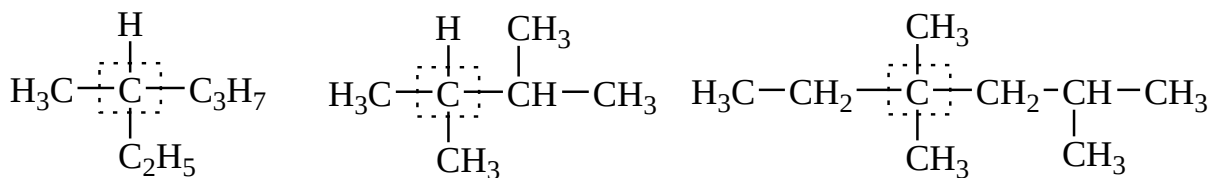
2.2. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi uglerod atomlari

Alkanlar molekulasidagi har bir uglerod atomi o‘z ibilidan bevosita bog‘langan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi uglerod atomlariga bo‘linadi. Agar C atomi bitta qo‘shni C atomi bilan bog‘langan bo‘lsa birlamchi, ikkita C atomi bilan – ikkilamchi, uchta C atomi bilan – uchlamchi va to‘rtta C atomi bilan bog‘langan bo‘lsa to‘rtlamchi C atomi deb aytiladi. Xuddi shuningdek, vodorod atomlari ham (nechalamchi C atomi bilan bog‘langanligiga qarab) birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi H atomlariga bo‘linadi. Quyidagi uglevodorodda birlamchi C atomlari C^1 , ikkilamchilari C^2 ,

CC(C)(C)CC

Alkanlar gomologik qatorining dastlabki 4 vakili – metan, etan, propan va butan tasodifiy (trivial) nomlangan. Ulardan keyingi gomologlarning nomlari esa yunon sonlari nomlarining bosh bo‘g‘inlariga (pent-, gek-, gept- va hokazo)-*an* qo‘sh imchasi qo‘shib hosil qilinadi (pentan, geksan, geptan).

Ratsional nomenklaturaga binoan barcha alkanlar metanning hosilalari, ya'ni metan molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlarining uglevodorod radikallariga almash inishidan hosil bo'lgan deb qaraladi. Bunda uglevodorodni nomlash uchun markaziy atom bilan bevosita bog'langan barcha uglevodorod radikallarining nomi alifbo tartibida aytilib, oxirida "metan" so'zi qo'sh iladi. Agar molekulada bir nechta bir xil radikallar bo'lsa, ularning nomlaridan oldin tegishli yunon sonlari nomi: di-, tri-, tetra- va hokazo qo'yiladi:

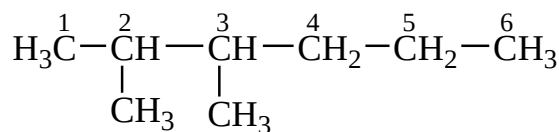


etilmetilpropilmetan dimetilizopropilmetan dimetiletilizobutilmetan

Alkanlarning ratsional nomenklaturasi modda molekulalarining tuzilishini aks ettiradi va oddiyligi uchun qulaydir. Lekin molekulası murakkab zanjirli, katta yoki tarmoqlangan tuzilishga ega vakıllarnı bu nomenklaturaga asosan nomlab bo‘lmaydi.

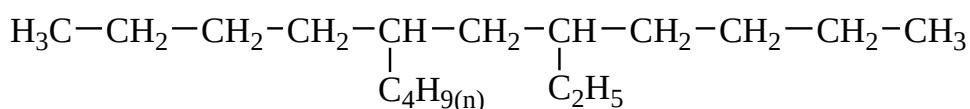
Sistematik nomenklaturaga binoan to‘yingan uglevodorodlar nomi **-an** qo‘sh imchasiga ega bo‘lib, alkanlar deb yuritiladi. Normal tuzilishli alkanlarning trivial nomlari sistematik nomenklaturada asos qilib olinadi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar esa normal tuzilishli alkanlarning hosilalari deb qaraladi va quyidagi tartibda nomlanadi. Dastlab uglerod atomlarining eng uzun zanjiri tanlanadi,

soʻngra bosh zanjirdagi uglerod atomlari oʻrinbosar yaqin turgan tomondan boshlab raqamlanadi:



2,3-dimetilgeksan

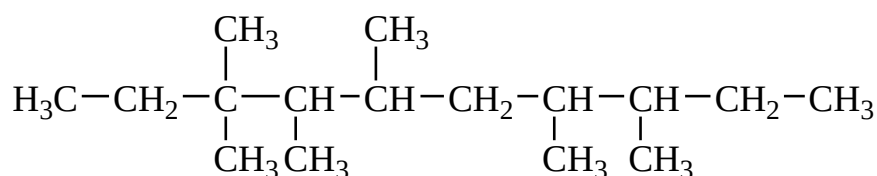
Ikki yoki undan ortiq oʻrinbosar uzun zanjir chetlaridan bir xil uzoqlikda boʻlsa, raqamlash alifbo boʻyicha birinchi aytiladigan yoki oddiy radikal tutgan tomondan, yaʼni radikalning katta-kichikligiga qarab boshlanadi:



5-butil-7-etilundekan (alifbo tartibida)

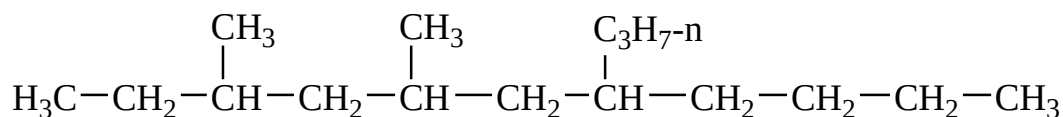
5-etil-7-butilundekan (radikalning katta-kichikligiga qarab)

Asosiy zanjirni Shunday raqamlash kerakki, oʻrinbosarlarning holatini koʻrsatuvchi arab raqamlari (lokantlarning tartib raqamlari)ning yigʻindisi eng kichik boʻlsin. Asosiy zanjirning bir chetidan yoki boshqa chetidan boshlab raqamlaganda, raqamlarning bir-biridan farq qiladigan qatorlari hosil boʻldi deylik. Raqamlarning oshib borish tartibida qatorlarga joylash tirib, soʻngra ular taqqoslanadi. Birinchi farq qiladigan raqami kichik qatorning raqamlari kichik hisoblanadi (masalan, 2,3,5 kichik 2,4,5 dan, yoki 2,7,8 kichik 3,4,9 dan va hokazo) va nomlash da eʼtiborga olinadi:



3,3,4,5,7,8-geksametildekan

(3,4,6,7,8,8-geksametildekan deyish notoʻgʻri)

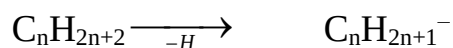


3,5-dimetil-7-propilundekan

(5-propil-7,9-dimetilundekan deyish toʻgʻri emas)

Alkanlar (umuman organik birikmalar)ni ratsional va sistematik nomenklatura boʻyicha toʻgʻri nomlash uchun, oʻrinbosarlarning nomlarini yaxshi bilish kerak.

Alkan molekulasidan bitta vodorod atomini ajratib olinishidan hosil boʻladigan alkan qoldigʻiga alkil radikali (alkil guruhi yoki alkil oʻrinbosari) deb aytiladi:



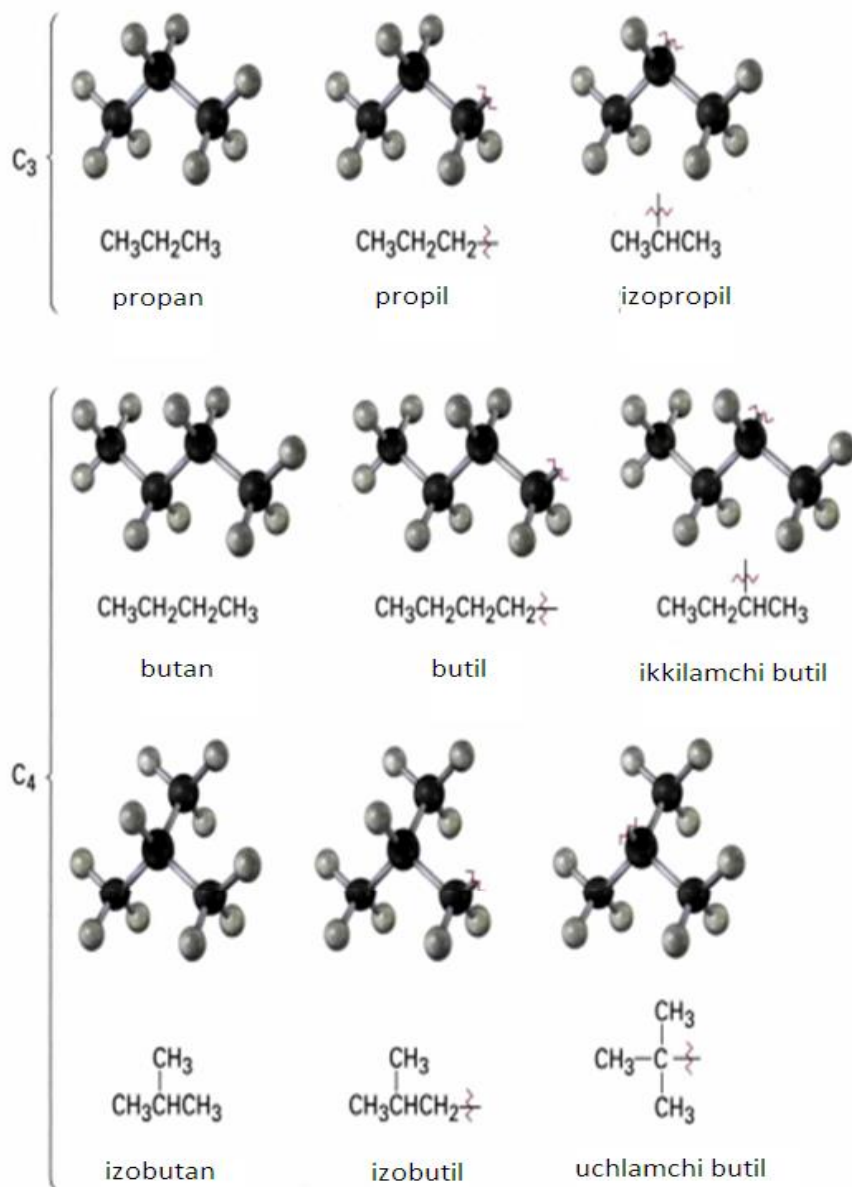
alkan

alkil radikali yoki

alkil guruhi

Alkan molekulasidan tortib olingan vodorod atomlarining soniga qarab, uglevodorod radikallari bir-, ikki- va uch valentli bo'lishi mumkin. Agar radikalda erkin valentlik birlamchi uglerod atomida bo'lsa birlamchi, ikkilamchi uglerodda bo'lsa ikkilamchi, uchlamchi uglerod atomida bo'lsa uchlamchi radikal deyiladi.

2.1-jadval



2.2-jadval

Uglerod zanjirlarining nomlanishi va ifodalanishi

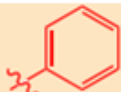
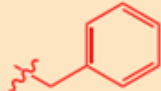
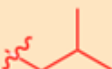
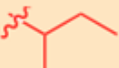
Zanjirdagi uglerod soni	Radikalning nomlanishi	Formulasi	Ifodalanishi	Tegishli alkan nomi
1	Metil	-CH ₃	Me	Metan
2	Etil	-CH ₂ CH ₃	Et	Etan
3	Propil	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Pr	Propan
4	Butil	-(CH ₂) ₃ CH ₃	Bu	Butan
5	Pentil	-(CH ₂) ₄ CH ₃		Pentan
6	Geksil	-(CH ₂) ₅ CH ₃		Geksan
7	Geptil	-(CH ₂) ₆ CH ₃		Geptan
8	Oktil	-(CH ₂) ₇ CH ₃		Oktan
9	Nonil	-(CH ₂) ₈ CH ₃		Nonan
10	Dekil	-(CH ₂) ₉ CH ₃		Dekan

2.3-jadval

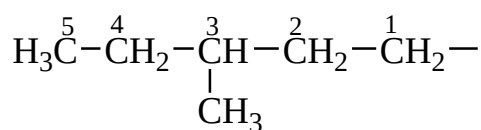
Zanjirdagi uglerod atomlar soni ortishi bilan alkanlarning nomlanishi va formulasi

birta	metan	CH ₄
ikkita	etan	CH ₃ —CH ₃
uchta	propan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃
to'rta	butan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
beshta	pentan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
oltita	geksan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
yettita	geptan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
sakkizta	oktan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
to'qizta	nonan	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃

2.4-jadval

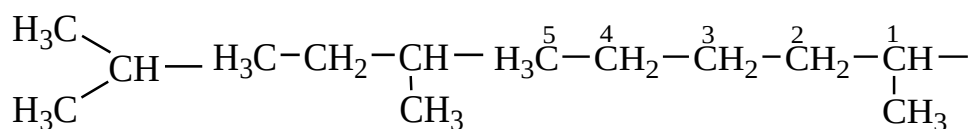
R	alkil		t-Bu	to'rtlamchi butil	
Me	metil		Ar	aromatik uglevodorodlar	
Et	etil		Ph	fenil	
Pr (or n-Pr)	propil		Bn	benzil	
Bu (or n-Bu)	butil		Ac	atsetil	
i-Pr	izopropil			vinil	
i-Bu	izobuti			alil	
s-Bu	uchlamchi butil		X	galogen	F, Cl, Br, or I

Tarmoqlangan alkil radikallarni nomlashda zanjirni raqamlash bo'sh valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:



3-metilpentil

Ikkilamchi alkil radikallari:

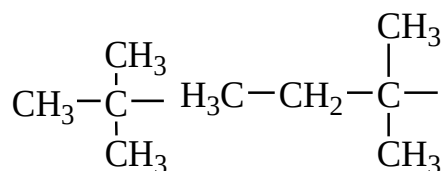


izopropil

ikkilamchi butil

1-metilpentil

Uchlamchi alkil radikallari:



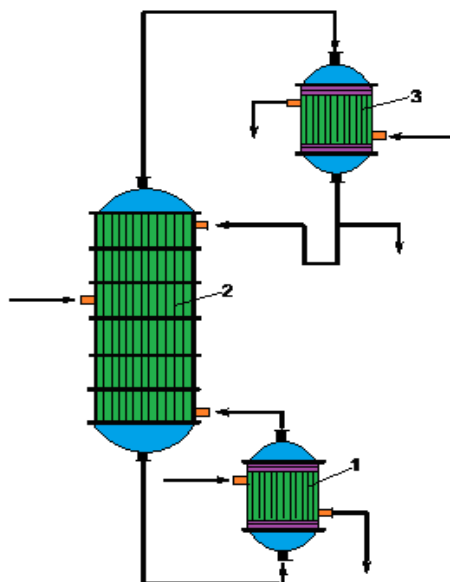
uchlamchi butiluchlamchi pentil

Alkan molekulasidan ikkita vodorod atomini ajratib olinganda ikki valentli radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallarni nomlash da tegishli bir valentli radikal nomiga **-en** yoki **-iden** (agar ikkala erkin bog' bitta uglerod atomida bo'lsa) qo'sh imchalari qo'sh iladi. Uch valentli radikallar **-ilidin** (*metin* radikali bundan istisno) qo'sh imchasiga ega.

2.4. Tabiiy manbalari va olinish usullari

Alkanlar tabiatda keng tarqalgan. Quyi vakillari ba'zi o'simliklar tarkibida uchraydi. Masalan n - geptan (C_7H_{16}) **qarag'ay** poyasidan, eykozan ($C_{20}H_{42}$) **petrushka** bargidan, nonakozan esa ($C_{29}H_{60}$) **karam** bargidan topilgan. Ularning quyi vakillari (metan va oz miqdorda etan, propan, butan) tabiiy gazlarning asosiy tarkibiy qismini tashkil etadi. Neft ham alkanlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri hisoblanadi. Tog' mumi (ozokerit) qattiq alkanlar aralash masidir. Metan Yer, Saturn, Yupiter, Uran va Neptun atmosferalarida ham uchraydi. Alkanlar tabiiy manbalaridan biri neftdan ajratib olinadi va kimyoviy usullar bilan sintez qilinadi. Sanoatda neft juda katta ahamiyatga ega, chunki undan xalq ho'jaligi ehtiyojlarini qondiruvchi turli xil mahsulotlar olinadi. Masalan, neft raketalar uchun, dizel hamda ichki yonuv dvigatellari uchun yonilg'i olishda eng boy manba hisoblanadi. Neftdan faqatgina mash inalar uchungina emas, balki uy-ro'zgorda, korxonalarda ham yoqish uchun ishlatiladigan mahsulotlar (tabiiy gaz, qoramoy-«mazut») chiqadi. Surkov moylari, alkan moyi, ya'ni vazelin va boshqalar ham neft mahsulotidir.

Neft tarkibidagi mahsulotlarni ajratib olish uchun u turli usullar bilan qayta ishlanadi. Bu usullar orasida keng tarqalgani neftni fraksion haydash dir; bunda neft tarkibidagi mahsulotlar qaynash haroratiga qarab birin-ketin ajralib chiqadi. Neft haydalganda avvalo uning eng engil qismi – gazsimon uglevodorodlar ajralib chiqadi.



2.1-rasm– Rektifikatsiya qurilmasini umumiy ko'rinishi

Neft haydalganda, asosan, uch xil fraksiyaga ajratiladi:

–150° gacha – gazolin ya'ni benzinlar.

–150° dan 300° gacha – kerosin.

– 300° dan yuqori – neft qoldig‘i, ya’ni qoramoy (mazut).

Ajratib olingan uchala fraksiyaning har biri qaytadan haydaladi va turli xil mahsulotlar olinadi. Neft rektifikatlash qurilmasida (2.1-rasm) haydaladi.

Rektifikatlash qurilmasi, asosan, uch xil qurilmadan tash kil toptan bo‘lib, birinchi qurilma kub (1) deyiladi. Haydalayotgan modda aralash masi kub da buklanib ikkinchi qurilmaga, ya’ni rektifikatsion kolonnaga (2) o‘tadi. Aralshma rektifikatsion kolonnada fraksiyalarga ajraladi va alohida fraksiyalar sovitish qurilmasida (3) kondensatlanadi (suyuqlikka aylanadi).

Benzinlar fraksiyasi. Bu fraksiya molekulasida uglerod atomlarning soni 5 dan 9 gacha bo‘ladigan engil uglevodorodlardan iborat bo‘lib, ulardan quyidagi mahsulotlar olinadi.

–Engil benzin–gazolin yoki petroley efiri. Qaynash harorati 40–70 °C, solishtirma massasi 0,64–0,66 g/sm³. Petroley efiri asosan, erituvchi sifatida ishlatiladi.

–O‘rtacha benzin (haqiqiy benzin). Qaynash harorati 70–120 °C; zichligi 0,70g/sm³. Benzin fraksiyasi texnikaning qaysi sohasida ishlatilishiga ko‘ra aviatsion, avtomobil benzini va hokazolarga bo‘linadi. Texnikada o‘rta benzin fraksiyasi, asosan, ichki yonuvchi dvigatellarida yonilg‘i sifatida ishlatiladi.

Og‘ir benzin yoqi boshqacha aytganda ligroin. Qaynash harorati 120–140 °C; solishtirma massasi 0,73–0,77 g/sm³. Bu fraksiya dizel dvigatellari uchun yonilg‘i sifatida ishlatiladi.

Kerosin fraksiyasi. Bu fraksiyani tash kil qilgan uglevodo-rodlar molekulasida uglerod atomlarining soni 9 dan 16 gacha bo‘ladi. Kerosin fraksiyasi maxsus usullar bilan tozalangach, traktor dvigatellarida va uy–ro‘zg‘orda yonilg‘i sifatida ishlatiladi.

Qoramoy (mazut) fraksiyasi. Bu fraksiyadagi uglevodlar molekulasida uglerod atomlarining soni 16 va undan ortiq bo‘ladi. Qoramoy qayta ishlanganda, masalan, haydalganda u parchalanib ketishi mumkin. Shu sababli mazut suv bug‘i vositasida yoki vakuumda haydaladi. Mazutdan solyar moylar, turli surkov moylari, vazelin, alkan va boshqalar olinadi. Solyar moy va surkov moylari texnikada keng ko‘lamda ishlatiladi; solyar moylardan dvigatellar uchun yonilg‘i sifatida, surkov moylari esa mash in mexanizmlarini moylash uchun foydalaniladi. Vazelin–meditsinada, alkan esa kimyo sanoatida keng qo‘llaniladi.

Qoramoyinnng turli fraksiyalari haydalib bo'lgach, qolgan qoldiq, **gudron** deb ataladi. Gudrondan sun'iy asfalt tayyorlanadi. Sanoatimizning tobora o'sib borayotgan talabini neftdan to'g'ridan-to'g'ri haydash usuli bilan ajratib olinadigan benzin miqdori qondira olmay qoldi. Chunki neft haydalganda undan 5–20 % miqdoridagina benzin olinadi, xolos. Shu sababli neft texnologiyasini o'zgartirishga, ya'ni benzin fraksiyasini boshqa fraksiyalar hisobiga, asosan, yuqori haroratdagi fraksiya hisobiga oshirishga to'g'ri keldi.

Neftdan olinadigan benzinnng miqdori kreking jarayoni yordamida amalga oshiriladi. (kreking so'zi inglizcha so'z bo'lib – parchalanish demakdir). Bu jarayon natijasida neft tarkibiga kiruvchi yuqori molekulali uglevodorodlar parchalanib, quyi molekulali uglevodorodlar hosil bo'ladi. Kreking jarayonida neftdagi uglevodorodlar parchalanishi bilan bir qatorda degidrogenlash, sikllanish, izomerlanish, polimerlanish kabi jarayonlar ham ro'y beradi.

Neft, asosan ikki xil usul, ya'ni termik va katalitik usulda krekinglanadi.

Neft mahsulotlarini yuqori harorat va bosim ostida chuqur destruksiya – krekingga olib keluvchi jarayonlar bilan bog'liq. Bunda uglevodorod molekulalarining parchalanishi bilan bir qatorda barqaror moddalar sintezlanishi bilan bog'liq bo'lgan ikkilamchi jarayonlar ham ketadi.

Kreking dastlabki xom–ash yoga va uglevodorodlar parchalanishining chuqur va sayozligiga qarab 450–720 °C da va 7 MPa gacha bosimda turli: termik kreking, riforming, piroliz va kokslash usullarida amalga oshiriladi. Bu usullarning hammasi ham qo'sh imcha ravishda motor yoqilg'isi hamda neftikimyo sanoati uchun gazsimon mahsulotlar olish imkonini beradi.

Turli sinf uglevodorodlarining termik parchalanish jarayonlarining murakkabligiga qaramay ba'zi bir umumiy qonuniyatlarni ko'rish mumkin. Krekingning barcha turlari vodorod atomlari taqsimlanishi bilan xarakterlanadi ya'ni engil komponentlarning vodorodga boyishi og'ir komponentlarning esa dastlabki xom ash yoga nisbatan vodorodlar miqdorining kamayishi jarayoni kuzatiladi.

Termik kreking jarayonlarining ko'pchiligi zanjirli radikal mexanizm asosida boradi uning boshlang'ich harorati va tezligi uglevodorodlarning termodinamik barqarorligi bilan bog'liq bo'ladi.

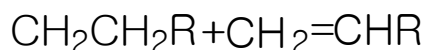
Neft xom ashyosining tarkibida tuzilishi juda xilma xil bo'lgan turli xildagi uglevodorodlar bo'ladi tabiiyki ularning termik barqarorligi ham turlicha bo'ladi. Yuqori haroratda uglevodorodlar ayniqsa alkanlar uchun degidrogenlanishdan ko'ra uglerod bog'ining uzilishi bilan boradigan jarayonlarning termodinamik jihatdan ehtimoli katta. Alkan uglevodorodlarning molekulyar massasi qanchalik

katta bo'lsa molekulaning (zanjirning) o'rtasidan uglerod bog'ining uzilish ehtimoli ham Shunchalik yuqori bo'ladi

To'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarning mikdoriy nisbati teng bo'lganda, reaksiyon aralash mada mahsulotlarning mikdoriy nisbati chapdan o'ng tomonga keskin oshadi.

Naften uglevodorodlarning termik barqarorligi alkanlarga nisbatan ancha yuqori bo'ladi. Yuqori haroratda naftenlar uchun degidrogenlanish va zanjirning uzilishi bilan boradigan reaksiyalar xarakterlidir.

Siklogeksan, siklogeksen, siklogeksadien va benzol alkilalmashgan naftenlar krekingi yon zanjirning uzilishi bilan boshlanadi. Aromatik uglevodorodlar nisbatan termik barqaror xisoblanadi. Ular orasida eng birinchi alkilalmashilgan hosilalari benzol va alken hosil kilib parchalanadi.



Yuqori haroratda aromatik uglevodorodlar kondensatlanishi ham mumkin, bu holat koks hosil bo'lishiga olib keladi. Turli sinf uglevodorodlarning oddiy moddalardan hosil bo'lish energiyasini haroratga bog'liqlikdan kelib chiqqan holda kreking mahsulotlarining yuqori haroratda termodinamik barqarorligi quyidagi tartibda kamayadi. Aromatik uglevodorodlar – alkenlar–naftenlar–alkanlar.

Tegishli ketma–ketlikda parchalanish tezligi ham ortadi. Demak yuqori birinchi navbatda alkan uglevodorodlar va naftenlar parchalanadi va aromatik uglevodorodlarning to'planishi kuzatiladi. Kreking mahsulotlarida aromatik uglevodorodlari ulushining ortishi ikkilam–chi jarayonlar hisobiga ham (masalan, dienli sintez) bo'ladi.

Neftni termik qayta ishlashdan asosiy maqsad benzin ishlab chiqarishdir. Termodinamika qonunlariga muvofiq bosim parchalanish tezligiga ta'sir etmaydi ammo, muvozanatni xajmning kamayishi tomonga siljitadi. Ya'ni gazlar hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalarni sekinlash tiradi va kichik molekulyar massaga ega bo'lgan olefinlarni ikkilamchi reaksiyalarga kirishishi hamda alkanlarning alkillanish reaksiyalariga qulay sharoit yaratadi. Shuning uchun ham benzinning yuqori unum bilan chiqishini ta'minlash uchun jarayonni yuqori bosimda olib borish aksincha krekingning engil fraksiyalarini unumini oshirish uchun esa past bosimda, yuqori haroratda olib borish maqsadga muvofikdir.

Uglevodorodlarning yuqori harorat sharoitida bo'lish vaqti ham kreking jarayonining borishiga ta'sir etadi. Jarayon davomiyligining ortishi (vaqtning uzayishi) bilan benzinning unumi engil uglevodorodlarning gaz hosil qilish bilan parchalanishi hisobiga kamaya boshlaydi. Benzinning unumini maksimumga

etkazish uchun kreking jarayonini Shunday olib borish kerakki, xom ash yo reaktordan bir marta o'tganda u 50–70 % o'zgarishga uchrasin. So'ngra benzin va kreking qoldig'ini ajratib olingach oraliq fraksiyalar yana krekingga uchratiladi. Bunga xomash yoning bir kismini retsirkulyasiya prinsipidan foydalanish tufayli erishiladi. Termik kreking qilish tufayli, benzin, turli gazlar va kreking qoldig'i olinadi. Sanoatda xom ash yoga bog'liq holda hamda maqsadga karab uch xil kreking qo'llaniladi.

Suyuq fazali kreking 470–540 °C haroratda va 70 MPa bosimda 2 fazali suyuq–bug' sistemada boradi. Odatda bu usul bilan og'ir xom ash yolar (masalan, mazut) retsirkulyasiyani qo'llagan holda qayta ishlanadi. Olingan mahsulotlarning unumi kreking benzin 30–35 %, kreking–gaz 10–15 %, kreking–qoldiq 50–55 % ga teng bo'ladi. Kreking–benzinning tarkibida aromatik uglevodorodlar ko'p bo'lganligi uchun, uning oktan soni (70) oddiy haydash orqali olingan benzindan ancha yuqori bo'ladi.

Kreking–gazlar tarkibida etilen, etan, propilen, butilen va butan bo'ladi. Ular gazlarni ajratuvchi qurilmalarda (GAK) fraksiyalarga ajratiladi va organik sintezning qimmatbaxo xom ash yosi sifatida ishlatiladi. Kreking–qoldiq bug' qozonlarning yoqilg'isi xisoblanadi, yoki gudron, asfalt, neft koksi kabilarni olish uchun xom ash yo sifatida qo'llaniladi.

Bug' fazali kreking kichikrok bosim va 600–630 °C da haroratda yuqori oq rangli benzin olish maqsadida olib boriladi. Bunda ligroinli fraksiya ishlatiladi. Bug' fazali krekingda benzin bilan bir qatorda ko'p miqdorda qimmatli neft kimyo xom ash yosi xisoblangan, tarkibida to'yinmagan uglevodorodlari ko'p bo'lgan gazlar ham olinadi.

Piroliz bu yuqori haroratli kreking bo'lib, asosan etilen va boshqa to'yinmagan uglevodorodlarni olish uchun ishlatiladigan xom ash yoning turiga qarab (tabiiy gaz, gaz kondensati, kerosin, gazoyil, ligroin) keng oralikdagi haroratda (600–1200 °C) amalda 670–720 °C larda va atmosfera bosimida ligroinli yoki kerosinli fraksiyalarning chukur parchalanishi hamda ikkilamchi jarayonlar natijasida xom ash yoning xossasiga nisbatan 50 % gacha unum bilan gaz (tarkibida 30 % alkanlar saqlaydi) va 45–47 % moy olinadi. Moyni rektifikatsiyalab 20 % benzol, 16 % toluol va 2 % kselol olinadi va ular qayta tozalangach individual modda sifatida foydalaniladi.

Kokslash – neft qoldiqlari mazut, kreking–qoldiq gudronlarni 450–500 °C da xavosiz joyda termik parchalash jarayoni bo'lib uning natijasida qo'sh imcha yoqilg'i foydaniladigan kulsiz (yonganda kul hosil qilmaydigan) koks olinadi.

Katalitik jarayonlar bugungi kunda neft mahsulotlarini krekinglab oktan soni yuqori bo'lgan va turli organik sintezlarda keng foydalanilayotgan gazlarning olish usullarining orasida asosiy o'rinni egallaydi. Katalitik jarayonlar termik jarayonlarda katta tezlikda nisbatan pastroq haroratda va pastroq bosimda boradi hamda u oltingugurtli neftlarni ham qayta ishlash ga imkon beradi.

Katalizator sifatida g'ovak tash uvchilarga (moddalarga) shimdiril-gan holda sintetik alyumosilikatlar, platina, molibdenoksidlari va xrom ishlatiladi. Katalitik kreking bu tipik geterogen kataliz bo'lib, dastlabki moddalarning gaz fazadan katalizator sirtiga xemosorbsiya-lanishi, kimyoviy reaksiya, kreking mahsulotlarining katalizator sirtidan disorbsiyalanishi va ularning gaz fazaga diffuziyalanishi kabi ketma-ketlik tartibda boradi. Shuning uchun ham foydalaniladigan katalizatorlarning sirti katta bo'lishi ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$), yaxshi regeneratsiya-lanish xossasiga ega bo'lishi, oltingugurt birikmalariga chidamli bo'lmog'i hamda mexanik mustahkam bo'lishi lozim. Katalizator sirtida boruvchi kimyoviy jarayonlar ion xarakteriga ega. Bir vaqtning o'zida katalizatoridan tash qarida harorat ta'sirida zanjirli radikalli jarayonlar ham boradi, ammo sust ketadi.

Katalitik kreking sharoitiga eng chidamli bo'lgan birikmalar normal tuzilishli alkanlar va almash magan aromatik uglevodorodlardir. Olefinlar, naftenlar va uzun zanjirli yon o'rinbosarlari bo'lgan aromatik uglevodorodlar chidamsiz bo'lib, ular birinchi bo'lib krekinga uchraydilar. Uzun yon zanjirli aromatik uglevodorodlar oddiy aromatik birikmalar va olefinlarga parchalanadilar. Kondensirlangan aromatik birikmalar o'rinbosarlarini yo'qotadi va yanada zichlash ib koks hosil qiladi. Naftenli uglevodorodlar katalizator sirtida degidrogen-lanadi va yon zanjirning uzilishi hamda halqaning ochilishi bilan C–C bog' uzilib parchalanadi. Politsiklik naftenlar yon o'rinbosarlar uzilgandan so'ng oddiy aromatik uglevodorodlar hosil qiladi–yu, ammo qisman zichlash ish, mahsuloti sifatida katalizator sirtida qoladi.

Kreking natijasida hosil bo'lgan olefinlar C – C bog'dan uzilib parchalanadilar, izomerlanadilar, polimerlanadilar, gidrogenlanadi–lar, halqali uglevodorodlarga aylanib, degidrogenlanadilar va aromatik birikmalar hosil qiladilar. Kataliz sharoitida olefin-larning gidrogenlanish jarayoni katta ahamiyatga ega, chunki bunda darhol tarkibida kam olefin saqllovchi turg'un benzin hosil bo'ladi. Alkan uglevodorodlari katalizator sirtida parchalanadi va izomerlanadilar. Demak, katalizatorida krekinglash ning muhim o'ziga xos tomoni Shundaki, bunda tarkibida oktan sonini 98 gacha etkazuvchi tarmoqlangan zanjirli to'yingan uglevodorodlar hamda aromatik uglevodorodlar saqllovchi engil motor yokilg'isi – benzin olinadi.

Kreking jarayonida alyumosilikatli katalizatorning sirtida qattiq koks o'tirib qolish sababli uning faolligi tezda pasayadi. Katalizator faolligini qayta tiklash uchun unga 550–600 °C da havo purkash orqali regeneratsiyalaydilar. Katalizator sirtini qoplab olgan koksning yonishi natijasida bir tomondan katalizator qayta faol holga o'tsa (regene-ratsiyalansa) ikkinchi tomondan u qiziydi va regeneratordan reaktorga issiqlik olib o'tish vazifasini ham bajaradi.

Sanoatda katalitik kreking katalizator qavatining holati bilan farq qiluvchi uch tipdagi qurilmalarda amalga oshiriladi: zarrachalari muallaq osilib turuvchi katalizator qavati yoki qaynovchi qavatli va kukunsimon katalizatorning muallaq zarrachalari oqimi tipida ishlash i bilan ular bir–biridan farq qiladi. Katalitik kreking 0,05–0,1 MPa bosimda 450–500 °C da bug' fazada alyumosilikatli katalizator ishtirokida amalga oshiriladi. Katalitik kreking natijasida oktan soni 76–82 bo'lgan 70 % unum bilan benzin, 12–15 % bir atomdan to'rt atomgacha uglerod saqlovchi gazlar va 6 % gacha koks olinadi. Sanoatda qaynovchi qavatli katalizatori bo'lgan katalitik tipdagi qurilma keng tarqalgan. Katalizator sifatida siyrak er elementlari bilan faollantirilgan alyumosilikatlardan (seolitlar) foydalaniladi.

Katalizatorni qo'llash energetik xarajatlarni kamaytirishga qurilmalarning mahsuldorligini oshirishga benzinning sifatini va miqdorini oshirishga imkon beradi. Keyingi yillarda gidrokreking keng qo'llanilmokda. Bu 6 MPa bosimda 360–450°C da alyumosilikatlarga qo'yilgan metall (Ni,W,Co,Mo) katalizatorlarda amalga oshiriladi.

Katalitik riforming – oktan soni yuqori bo'lgan benzin yoki individual aromatik birikmalar olish maqsadida oktan soni kichik bo'lgan benzin va ligroinni vodorodli muhitida qayta ishlash jarayonidir. Riformingda katalizator tasirida bir vaqtning o'zida quyidagi: olti a'zoli naftenlarning degidrogenlanishi, alkanlarning digidrogenlanib halqali birikmalarga aylanishi, besh a'zoli naftenlarning olti a'zoli birikmalarga degidrogenlanib izomer-lanishi, alkan uglevorodlarning gidrokrekingi va izomerlanishi reaksiyalari boradi. Kobaltli va molibdenli katalizatorlar neft mahsulotlarining S li birikmalarini gidrogenlab H₂S hosil qilinishiga olib keladi. Bu hol S li (S li birikmalari ko'p bo'lgan) neftlarni qayta ishlash imkoniyatini beradi.

Riforming ikkiga bo'linadi: platforming va gidroformingga bo'linadi. Platforming ftorlangan alyuminiy oksidiga joylash tirilgan platina katalizatorida 480–510 °C harorat va 2–4 MPa vodorod bosimida olib boriladi. Gidroforming alyumolibdenli katalizator qavatda 1,7–1,9 MPa gaz bosimida amalga oshiriladi.

Yoʻldosh gazlar neft bilan birgalikda qazib olinadi. Neft chiqishida uni yuzasidagi gaz bosim kamayishi bilan neftdan ajraladi. Yoʻldosh gazlar yogʻli hisoblanib, gaz benzin deb ataladigan engil benzin ishlab chiqarish uchun manba boʻlib xizmat qiladi.

Gaz fraksiyalash qurilmasi (GFQ) neft – zavod gazlaridan neftni ajratishda quyidagi uglevodorod (90–96 % tozalikdagi) fraksiyalar olinadi.

– etan – piroliz uchun xom – ash yo, moylarni deparafinlash qurilmasi uchun sovutuvchi, ksilol va boshqalar ajraladi;

– propan – piroliz uchun xom – ash yo. Siqilgan gaz olinadi, yaʼni sovutuvchi;

– izobutan – sintetik kauchuk sanoati va alkillash uchun xom – ash yo;

– *n* – butan – piroliz uchun xom ash yo, sintetik kauchuk sanoati maishiy siqilgan gaz komponenti;

– izopentan – izopren kauchuk sanoati va yuqori oktanli benzin komponenti uchun xom ash yo;

– *n* – pentan – etil spirt olish, piroliz va izomerlash jarayonlari uchun xom ash yo.

2.5– jadval

Neft tarkibidagi yoʻldosh gazlarning hajmiy tarkibi, %

Gaz konlari	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂	N ₂ + siyrak gazlar
Tuymazin	41,0	19,5	18,3	6,4	2,8	–	–	12,0
Gʻarbiy Kush Dag	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4	–	0,1
Anastasensk	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0	–	0,1
YAngi Dmitrovsk	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7	–	0,1
Sokolov–Gorsk	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0	–	10
SHpakovsk	41,2	15,0	15,8	6,9	4,0	0,1	–	17
Bavlinsk	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	0	–	9,0
YAblokov Obrag	29,6	16,0	16,5	8,8	3,5	0,6	–	27,0
Ishimbaevsk	53,6	14,9	12,7	7,7	2,6	0,8	4,0	3,7
Romash kinsk	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	–	–	17,0
Muxanovsk	31,4	19,0	22,0	9,5	5,0	4,0	0,1	9,0
groznensk	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–	–	–
Apsherovsk yarim oroli	90,0 – 94,0	0,1 – 3,0	0,1 – 0,8	1,6	0,3 – 2,0	1,0 – 8,0	–	–

O'zbekiston g'arbida, Rossiyaning Tyumen viloyati shimolida katta gaz koni qidirib topildi. Komi respublikasi sharqida, Orenburg viloyati, Saxalin respublikasi, Shimoliy Kavkaz, Kasbiy Oldi, Dnepraveko–Donsh kengliklari, Turkmaniston sharqi va shimolida gazni katta konlari aniqlandi. Topilgan gaz zahiralarini 87 % Sibir' va O'rta Osiyo tumanlarida joylashgan, uni iste'molchilarga etkazib berish uchun 2,5–4,0 ming kilometr uzunlikdagi gaz magistralini qurish zaruriyati kelib chiqdi.

Hozirgi vaqtda Rossiya hududida 700 dan ortiq gaz, gazokondensat va gaz–neft konlari ochilgan. Shulardan 300 ta kon ishlab chiqarishga jalb qilingan bo'lib, ularni zahirasi 25 trln. m³ (bu 53 % hamma Rossiya gaz zahirasini) tengdir. Sanoat uchun esa 55 kon o'zlash tirildi, ularni zahirasi 14 trln m³ ga teng. Yana 250 ta kon qazib topildi, ularni zahirasi 8 trln m³ dan ortiq. Shuningdek, 130 ta kon konservatsiya qilindi, ularni zahirasi 1,5 mlrd m³ ga yaqindir.

Topilgan gaz zahiralarida 35 tasida etan mavjud. Bu Rossiya bo'yicha 18 trln m³ (hamma zahiralarini 39 %) tashkil etadi. Etan saqlagan 125 ta gaz konida 1,1 mlrd t. yaqin etan, 550 mln t. dan ortiq propan va 350 mln t. dan ortiq butan bor. G'arbiy Sibir konlarida etan, propan va butanlar zahirasini 70 % dan ortig'i joylashgan.

Rossiyada vodorod sulfidli gaz konlaridagi gazni umumiy zahirasi 4 trln. m³ dan ortiq bo'lib, u asosan Arxangelskda Orenburg, Astraxan va Perm viloyati, shuningdek Boshqirdistonda joylashgan.

Qidirib topilgan 275 ta konda gazokondensat zahirasi 1,7 mlrd.t. yaqin baholandi, ularni 60 % G'arbiy Sibirda joylashgan. Keyingi 20 yil ichida qidirib topilgan Rossiya gaz zahiralaridan gazni qazib olish 15–20 trln m³ ga etkazish mo'ljallangan. 2020 yilgacha Rossiya gaz sanoatini yuqori resurs taminlanishini saqlash uchun, Shu 20 yil ichida 20 trln m³ gaz qidirib topish mo'ljallangan.

Muhim uglevodorod xom ash yosi manbai neftdagi yo'ldosh gazlar hisoblanadi. Rossiyada yo'ldosh gazlar asosan yoqilardi va gohida boshqa maqsadlarda ishlatilardi. Shunday qilib, 1991 yilda 45,1 mlrd m³ gaz resursidan 35 mlrd m³ qazib olingan va 10 mlrd m³ fakelda yoqilgan, faqat 7,4 mlrd m³ gaz ishlab chiqarishda ishlatildi.

Gazokondensat konlaridagi gazlar katta miqdorda metan saqlaydi, Shuningdek tarkibiga benzin, kerosin kiruvchi yuqori molekulali uglevodorodlarni, gohida dizel fraksiyasini ko'proq saqlaydi. Keyingi yillarda qidirilgan va foydalanishga topshirilgan gaz konlari ko'pchiligi gazokondensat turiga kiradi. Bu

konlardagi gazlar 2,0–5,0 % dan ortiq suyuq uglevodorodlarni saqlaydi (2.6–jadval).

Neft gaz kondensatlari alkanlari naftenlar va arenlardan tash kil topgan. Shunday qilib, kondensatlardagi bu guruh uglevodorodlarini tarqalishida qator o‘ziga xosliklar mavjud.

2.6–jadval

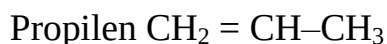
Ba’zi gazokondensat konlaridagi gazlarning hajmiy tarkibi

Gaz konlari	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	C ₅ va og‘ir	N ₂ + siyrak gazlar
Shebelensk	93,6	4,0	0,6	0,7	0,1	0,4	0,6
Stepionovsk	95,1	2,3	0,7	0,4	0,5	0,8	0,5
Karagandinsk	89,3	3,1	1,8	1,1	–	4,7	–
Kievsk	88,5	3,8	2,9	1,7	–	1,3	1,4
Messoyaxsk *	98,87	yuqi	–	–	0,68	–	0,455
Gubkinsk *	97,50	0,12	0,015	yuqi	0,1	yuqi	1,244
Zapolyarn *	98,50	0,20	0,050	0,012	0,5	yuqi	0,70
Komsomolsk *	97,80	0,15	0,004	0,001	0,28	yo‘q	1,71
Medvej *	98,63	0,35	0,02	0,008	0,22	0,04	0,74

**Rossiyaning shimoliy Tyumen oblastida joylashgan.*

Neftga nisbatan kondensatlarni benzin fraksiyada arenlarni absolyut miqdori yuqoridir. Benzin fraksiyasida alkanlar va arenlar miqdori orasida teskari bog‘lanish mavjud (qanchalik alkanlar ko‘p bo‘lsa, Shunchalik arenlar kam bo‘ladi). Tarmoqlangan alkanlarni miqdori esa *n*– alkanlarga nisbatan kamroqdir.

Neft va gaz mahsulotlaridan kuyidagi monomerlar olindi:



Starominsk–Leningraddan Ust–Labinsk regional yunalishi buyicha G‘arbiy Kavkaz oldi gazokondensatlari kondensat turiga qarab – alkandan alkan – naften orqali va alkan – arendan aren – alkangacha o‘zgarishi bilan xarakterlanadi. Bu kondensatlarda alkan va aren nisbati tegishli 17–22, 5,4–7,2, 0,8– 1,2 va 0,7–0,8, aromatik uglevodorodlar mikdori 3,0–4,0 dan to 44,0–48,0 % gacha ortadi.

Hamma o‘rganilgan O‘rta Osiyo gazokondensatlarining asosiy qismi (50 ta turli kondensatlar o‘rganilgan) benzin (ligroin) fraksiyani (100–200 °C) yoki C₇ – C₁₈ tarkibli uglevodorodlar tash kil qiladi, kondensatda engil (100 °C gacha) fraksiya mikdori 10 % gacha keskin oshadi. Ba’zi kondensatlar benzol gomologlari (20–30 % gacha) yuqoriligi va siklogeksan gomologlari (20–25 % gacha)

yuqoriligi bilan farq qiladi. Boshqasi esa – bu uglevodorodlar miqdori kamligi va siklopentan gomologlari miqdori yuqoriligi bilan tavsiflanadi.

Kondensatlarning uglevodorod tarkibi quyidagi qonuniyat bilan tavsiflanadi. Alkanlar ichida 2–, 3– va 4– monometil almash inganlari tarmoqlangan tuzilishni namoyon qiladi. Dimetil hosilalar ichida asosan 2,3– va 2,4– dimetil izomerlar uchraydi. Siklopentan uglevodorodlari metil– va etil– almash ingan bo‘ladi. Shuningdek 1,2– va 1,3 – dimetilsiklopentan ko‘rinishida ham mavjud bo‘ladi. Odatda kondensatlarda dimetilsiklogeksanni hamma 3 xil izomeri uchraydi. Shundan, 1,3– dimetilsiklogeksanni miqdori 50 dan 70 % gacha bo‘ladi.

Bugungi kunda Rossiya Orenburg gaz va gazokondensat konining gaz tarkibini aniqlash muhim qiziqish uyg‘otdi. Unda gaz miqdori ko‘p bo‘lib kon balandligi 514 m, u neftni ustida joylash gan. Gaz– neft chegarasi 1750 m chuqurlikda, suv – neft chegarasi esa 1770 m. da joylash gan. Hamma quduqlarda gazokondensatdan tash qari vodorod sulfid gazi uchraydi.

Chet mamlakatlar gaz konlari haqida ma’lumot. Evropada katta gaz konlari Niderlandiya, Fransiya, Angliyada (Shimoliy dengizida), Italiya va Ruminiyada ekanligi ma’lum. Chet el gaz konlarini asosiy komponenti metan hisoblanadi, ularda og‘ir uglevodorodlarning miqdori ko‘p emas. AQSH Shtatlarining katta gaz konlarida og‘ir gazsimon uglevodorodlar miqdori nisbatan (12–14 %) yuqoridir.

AQSHning qator konlarida azot miqdori (80–90 %), CO₂ miqdori yuqori bo‘lganligi uchun gaz qazib olish hozircha to‘xtatilgan. Bu gaz konlarida (Montana, Nyu–Meksika, Yuta, Kolorado Shtatlari) geliy miqdori yuqoriligi kuzatilgan. Ba’zi gaz konlarida vodorod sulfid miqdori sezilarli darajada yuqoridir. Fransiyaning Lak katta gazo–kondensat konida vodorod sulfid miqdori 15 % ga yaqin (8.7–jadval).

2.7–jadval

Ba’zi chet el gaz konlaridagi gazlarning tarkibi,%

Gaz konlari	CH ₄	C ₂ –C ₅	CO ₂	N ₂	H ₂	H ₂ S	Ne
Ken, Kaliforniya (AQSH)	99,3	0,4	–	0,1	0,1	–	0,15
Svitvot, Vayomin(AQSH)	75,6	1,3	2,7	20,2	–	–	0,75
Sloxteren (Niderlandiya)	81,3	3,5	0,8	14,4	–	–	–
Lak (Fransiya)	74,0	2,0	9,0	–	–	15	–

G‘arbiy Evropada Shimoliy dengiz qirg‘oqlarida topilgan gazning yangi konlari 15·10¹² m³ deb baholanadi. Lotin Amerikasi, Osiyo, Afrika okean va dengizlarida geologik qidiruv ishlari etarlicha kengaytirildi. Bu konlarni ekspluatatsiya qilishda ularni qazib olish qiyin bo‘lgan joyda joylash ganligi uchun

katta mablag‘ sarflash ga to‘g‘ri keldi, Shuningdek ekologik muammolarni yechish uchun ham katta mablag‘lar sarflandi.

Bugungi kunda tabiiy gazni klassik konlaridan tash qari, ularning energiya manbalari–kristallogidratlar mavjudligi aniqlandi. 1960 yildan boshlab kristallogidratlarning xossalarni o‘rganish tezlash tirildi. Bu turdagi xom ashyoni Rossiyada va boshqa davlatlarda katta konlari borligi aniqlandi. Past haroratli tumanlarda (Sibir, Alyaska, Kanada, er Sharini polyar qismida) kristallogidratlar hosil bo‘lishi mumkin ekan.

Ma’lumki gaz zahirasini asosiy qismi asosan gazni iste’mol qiladigan mamlakatlarda joylash magan. MEA ma’lumotiga ko‘ra rivojlangan davlatlarning eksport potentsiali 2000 – yilda 4,2 – 9,2 marotaba ortdi va yiliga 164 – 358 mlrd.m³ ga etdi. Gaz konlarining texnologik jarayonlari ekspluatatsiyasi avvalgi neft ishlab chiqarishga o‘xshash bo‘lib tabiiy gazni saqlash va transpartirovka qilishdan iboratdir. Siqilgan gazni transportirovka qilish nisbatan iqtisodiy qulay hisoblanadi. Diametri 420 mm trubouzatgich ishlatilganda 6000 km masofaga uzatilgan gazni 15 % gacha miqdori kompressor stansiyalarida yuqotiladi. Tyumen–G‘arbiy Evropa gazning transport chiqimlarini kamaytirish 60 °C gacha sovutilgan gazni trubouzatgichda yuborishga erishish va uzatuv stansiyalar elektro–avtomatlash tirish hisobiga amalga oShirilgan.

MIREK komissiyasi ma’lumotiga ko‘ra gazdan foydalanish 1979 yilda 1,7 trln.m³ ga nisbatan 2020 yilda 3,6 trln.m³ tashkil etadi. Asosiy gaz eksporti Rossiya, Niderlandiya, Kanada, Norvegiya, Aljir va Indoneziya. Gazni import qilish asosiy davlatlar – AQSH, YAponiya, Italiya, FRG, Fransiya, Angliya va Belgiyadir.

Gazkondensatlarning uglevodorodlar tarkibini o‘rganib, ularni ikki guruhga bo‘lish mumkin:

- aromatik uglevodorodlarga boy kondensatlar (Gazli, Uchqir);
- yuqori parafinli aromatik uglevodorodlari kam bo‘lgan kondensatlar (Janubiy Muborak).

2.8–jadval

O‘zbekistondagi qator gaz konlari gazokondensatlari tavsifi

Gaz koni	Qazib chiqarish hajmi 1998 y, ming.t	Fizik–kimyoviy xossasi		Uglevodorodlar tarkibi, %		
		n_D^{20}	d_4^{20} , g/sm ³	Aroma-tik	Naftenli	Parafinli

Muborak (Shimoliy)	510	1,4274	0,728	8,8	29,1	62,1
Muborak (janubiy)	210	1,4281	0,735	10	32	58
Ko'kdumaloq	1910	1,4392	0,768	12	15	73
Uchqir	140	1,4486	0,787	24,2	36,7	39,1
Gazli	60	1,4460	0,765	32	23	45
SHo'rtan	930	1,4417	0,762	29	22	49
Jami	3760					

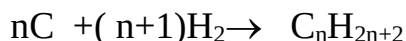
2.5. Olinish usullari

A. Sanoat usullari

1. Neftni qayta ishlash mahsulotlaridan alkanlar aralashmasi, benzinni fraksiyalab haydash usuli bilan individual alkanlarni olish mumkin.

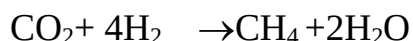
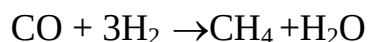
2. Ko'mirni katalitik gidrogenlash

Toshko'mir yoki qo'ng'ir ko'mirni 450-470°C harorat va 250 atm bosimda temir katalizatori ishtirokida vodorod bilan gidrogenlaganda suyuq alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi.

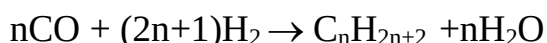


3. CO va CO₂ ni katalitik gidrogenlash .

CO va CO₂ 250-400°C da Ni yoki Co katalizatori ishtirokida vodorod bilan reaksiyaga kirishganda CH₄ hosil bo'ladi (Sabate va Sanderan, 1902-yil).



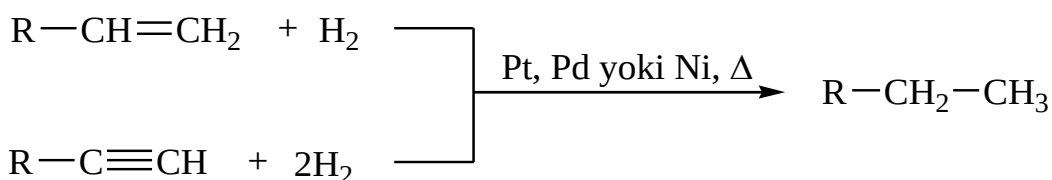
4. CO va H₂ aralash masi (sintez gaz)dan temir-kobalt katalizatori ishtirokida yuqori alkanlar olinadi(F.Fisher va X.TropSh, 1923-yil).



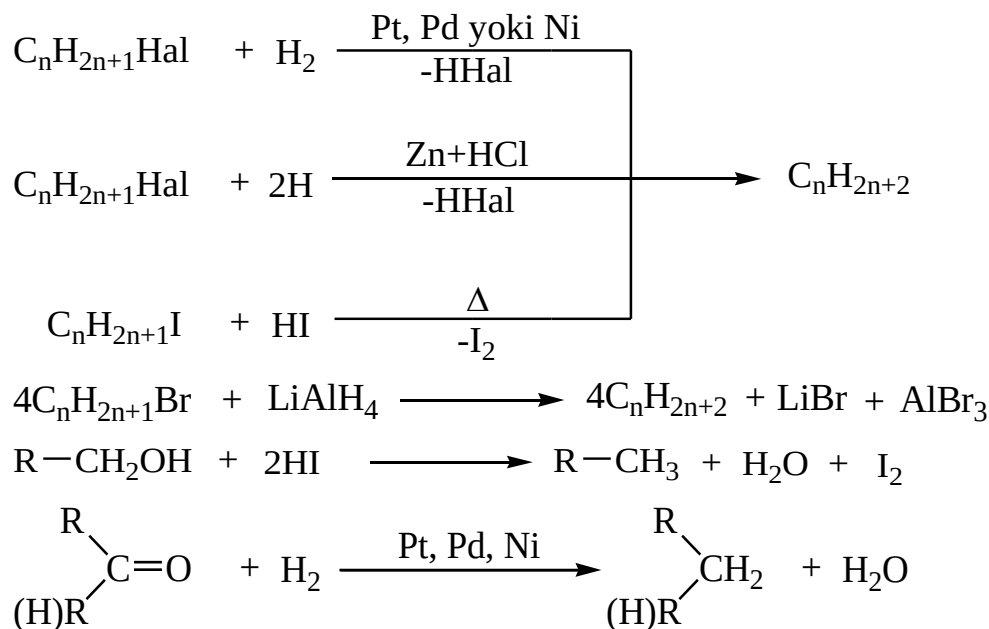
5. O'simlik va hayvon organizmlari qoldiqlarining havo kirmaydigan sharoitda chirishidan metan hosil bo'ladi. Bu mikrobiologik usul yordamida biosferani ifloslantiruvchi turli chiqindilarni qimmatli yoqilg'iga oson aylantirish mumkin.

B. Laboratoriya usullari

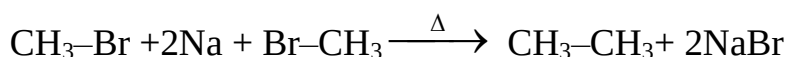
1. To'yinmagan uglevodorodlarni katalizatorlar (nikel, palladiy, platina) ishtirokida molekulYar vodorod bilan gidrogenlash :



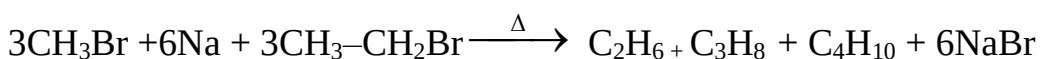
2. Turli sinf organik birikmalarini qaytarish:



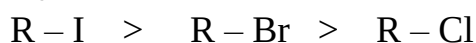
3. Monogalogenalkanlarni natriy bilan qizdirish (A. Vyurs reaksiyasi, 1855-yil). Galogenalkanlar natriy bilan oson (kaliy bilan yanada oson) reaksiyaga kirishib alkanlarni hosil qiladi:



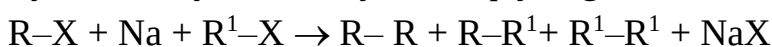
Agar reaksiyaga 2 xil galogenalkan kiritilsa, uch xil alkan aralash masi hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan aralash madan individual alkanlarni ajratish qiyin va olingan moddalarning unumi oz bo'ladi. Shuning uchun R-R turdagi (bir xil alkil guruhlari tutgan) simmetrik alkanlarni sintez qilishdagina Vyurs reaksiyasini qo'llash mumkin. R-R¹ (R≠R¹) turdagi nosimmetrik alkanlarni olishda bu usul deyarli qo'llanilmaydi. Galogenalkanlarning Vyurs reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi:

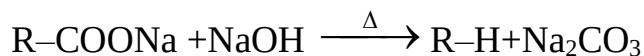


Vyurs reaksiyasiumumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



4. Karbon kislotalar va ularning tuzlarini dekarboksillash .

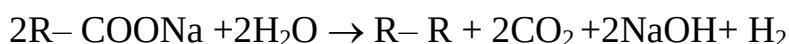
To‘yingan monokarbon kislotalarning suvsiz natriy tuzlari o‘yuvchi natriy, natron ohak yoki bariy gidroksid bilan aralash tirib qizdirilsa, alkanlar hosil bo‘ladi (Dyuma):



2 negizli karbon kislota tuzlarida ham shu kabi reaksiya sodir bo‘ladi:



5. To‘yingan monokarbon kislotalar tuzlarining suvdagi eritmasini elektroliz qilish (Kolbe, 1849-yil):

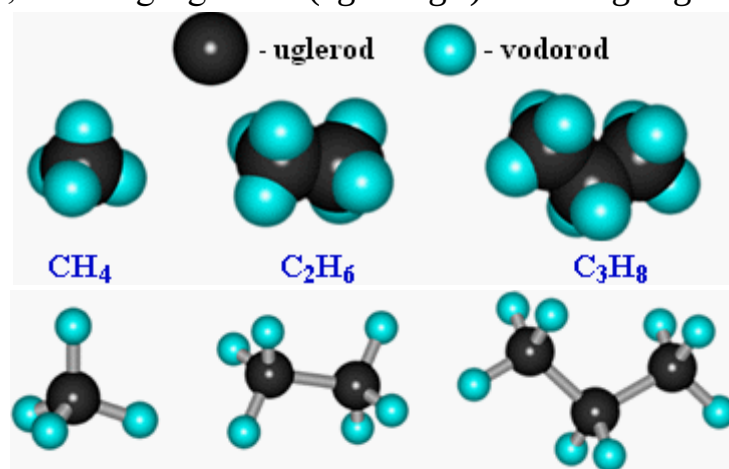


2.5. Fizikaviy xossalari, tuzilishi

Normal alkanlarning dastlabki to‘rttasi odatdagi sharoitda gaz, keyingilari $\text{C}_5\text{-C}_{17}$ suyuqlik, C_{18} dan boshlab esa qattiq moddalardir. Gazsimon va qattiq alkanlar hidsiz, suyuq alkanlar esa o‘ziga xos benzin va kerosin hidiga ega. Gomologik qatorda uglerod atomlarining soni ortishi bilan alkanlarning suyuqlanish va qaynash harorati hamda solishtirma og‘irligi oshib boradi. Tarmoqlangan zanjirli izomerlarning qaynash harorati normal zanjirli izomerlarning qaynash haroratidan past bo‘ladi. Alkanlar benzol, efir singari qutbsiz erituvchilarda yaxshi eriydi, qutbli erituvchilarda erimaydi. Alkanlarning fizikaviy doimiyliklari 5-jadvalda keltirilgan.

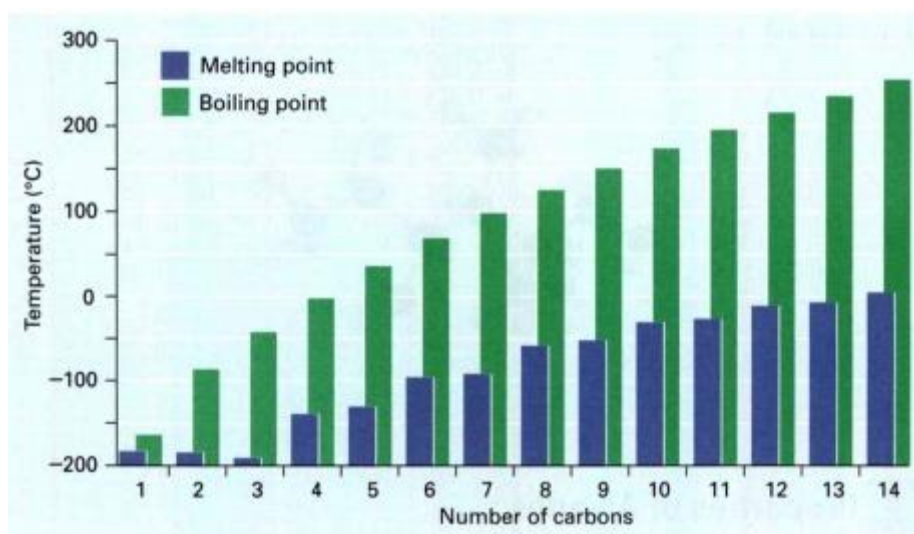
Alkanlarda uglerod atomi sp^3 -gibridlangan bo‘lib, u o‘zining birinchi valentlik holatini namoyon qiladi. Alkanlar $109,28^\circ$ burchak ostida joylashgan bo‘lib, metan va etan tetraedrik, qolganlari zigzaksimon fazoviy tuzilishga ega.

Uch va undan ortiq uglerod atomlarini tutgan alkanlarning uglerod skeleti to‘g‘ri chiziqli emas, balki zigzagsimon (egri-bugri) tuzilishiga ega:



Bunday tuzilish uglerod atomi valent bog‘larining tetraedr uchlariga qarab yo‘nalganligidan kelib chiqadi.

2.9-jadval



2.10-jadval

Ayrim alkanlarning fizikaviy doimiyligi

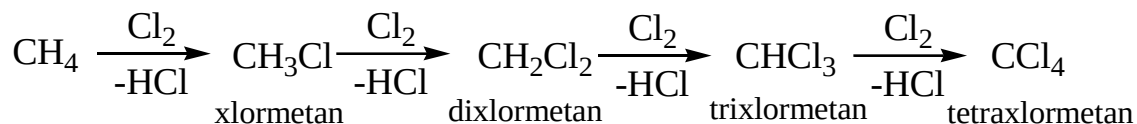
Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³ (suyuq holatida)
Metan	CH ₄	-183	-162	0,4150 (-164°C da)
Etan	C ₂ H ₆	-172	-88,5	0,5610 (-100°C da)
Propan	C ₃ H ₈	-187	-42	0,5853 (-44,5°C da)
Butan	C ₄ H ₁₀	-138	-0,5	0,60 (0°C da)
Pentan	C ₅ H ₁₂	-130	36	0,626 (20°C da)
Geksan	C ₆ H ₁₄	-95	69	0,659 (20°C da)
Geptan	C ₇ H ₁₆	-90,5	98	0,684 (20°C da)
Oktan	C ₈ H ₁₈	-57	126	0,703 (20°C da)
Nonan	C ₉ H ₂₀	-54	151	0,718 (20°C da)
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	-30	174	0,730 (20°C da)
Undekan	C ₁₁ H ₂₄	-26	196	0,740 (20°C da)
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	-10	216	0,749 (20°C da)
Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	-6	234	0,757 (20°C da)
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	5,5	252	0,764 (20°C da)
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	10	266	0,769 (20°C da)
Eykozan	C ₂₀ H ₄₂	36,4	343	—
Pentakontan	C ₅₀ H ₁₀₂	93,0	342,7	0,778 (20°C da)
Gektan	C ₁₀₀ H ₂₀₂	115,4	—	—

2.6. Kimyoviy xossalari

Alkanlar kimyoviy jihatdan ancha inert moddalardir. Shu sababdan ular parafinlar deb ataladi. Kislota, ishqor, kuchli oksidlovchi va qaytaruvchilar alkanlarga odatdagi sharoitda ta'sir qilmaydi. Alkanlardagi C-C va C-H bog'lar yuqori energiyaga ega mustahkam bog'lardir. Shuning uchun ham ular katta energiya talab qiladigan karbkation va karbanionlarning hosil bo'lishi bilan boradigan geterolitik reaksiyalarga faqat maxsus Sharoitda, ya'ni kuchli katalizatorlar ishtirokidagina kirishadi. Alkanlardagi C-H bog'larning gomolitik uzilishi uchun kam energiYa talab qilinadi. Shuning uchun ular radikal o'rin olish (galogenlash , sulfoxlorlash , sulfooksidlash , nitrolash va hokazo) reaksiyalariga kirishadi.

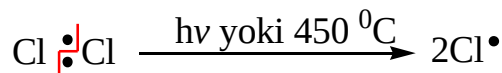
Galogenlash. Alkanlar ftor bilan juda shiddatli, xlor bilan nur ta'sirida, brom bilan esa nur va qizdirish ta'sirida reaksiyaga kirishadi. Iod bilan alkanlar reaksiyaga kirishmaydi.

Metan bilan xlor quyosh nuri, Yaxshisi UB nur ta'sirida yoki 300°C dan yuqori haroratda shiddatli reaksiyaga kirishadi va metan molekulasidagi vodorod atomlarining birin-ketin xlor atomlariga almash inishi natijasida metanning bir, ikki, uch va to'rt xlorli birikmalari hosil bo'ladi:

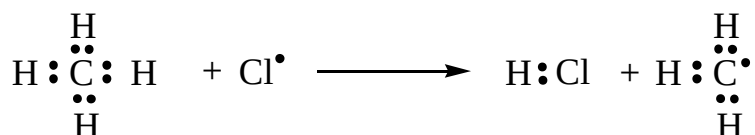


Reaksiya zanjirli erkin radikal o'rin olish (S_R) mexanizmi bo'yicha bir necha bosqichda boradi:

Birinchi bosqichda xlor molekulalarining nur yoki yuqori harorat ta'sirida gomolitik parchalanishidan xlor atomlari (juftlash magan elektroni borligi uchun xlor erkin radikali ham deyiladi) hosil bo'ladi:

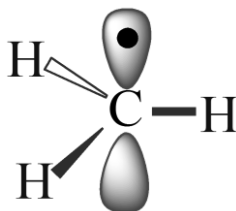


Xlor erkin radikali ham boshqa erkin radikaldek reaksiyaga kirishish qobiliYati juda yuqori bo'lgan zarrachadir, chunki u o'zining toq elektronini juftlash tirishga intiladi. Xlor radikali metan molekulasidagi C-H bog'ga hujum qiladi va undan bir atom vodorodni elektroni bilan tortib olib, vodorod xlorid molekulasi va metil erkin radikalini hosil qiladi:

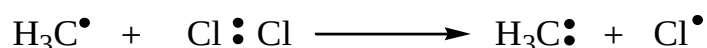


Bu reaksiyaning ikkinchi bosqichidir.

Metil radikali deyarli tekis tuzilishga ega. Undagi uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatida bo'lib, toq elektron gibridlanmagan p-orbitalda lokallashgan:

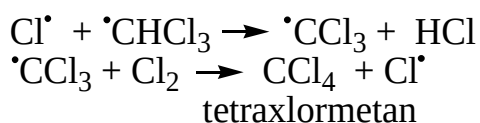
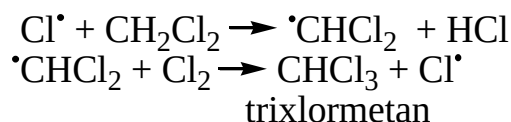
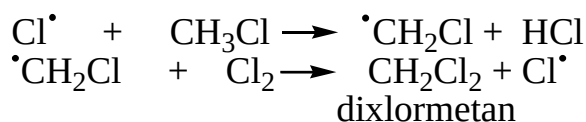


Metil erkin radikali ham toq elektron saqlagani va energiyaga boy bo'lgani uchun uning reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqoridir. U bitta elektronni biriktirib, oktet qobig'ini to'ldirishga va yangi kimyoviy bog' hosil qilib, ortiqcha energiyasini yo'qotishga intiladi. Shuning uchun metil radikali xlor molekulasini bilan reaksiyaga kirishib, xlormetan va yangi xlor radikalini hosil qiladi:

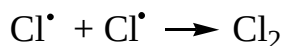


Atomar xlor o'z navbatida xlormetan molekulasini bilan reaksiyaga kirishib, metilen xlorid radikalini hosil qiladi. U esa yana xlor molekulasini bilan reaksiyaga kirishadi. Shu yo'sinda jarayon takrorlanaveradi.

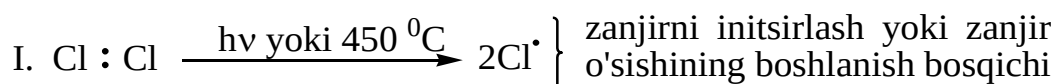
Metanning xlor bilan o'zaro reaksiyasi natijasida di-, tri- va tetraxlormetanlar ham hosil bo'lishi mumkin:

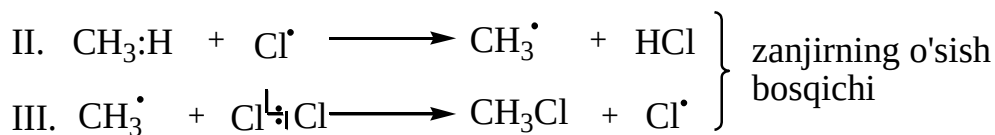


Zanjir reaksiyasi erkin radikallarning rekombinatsiyasi natijasida uziladi:

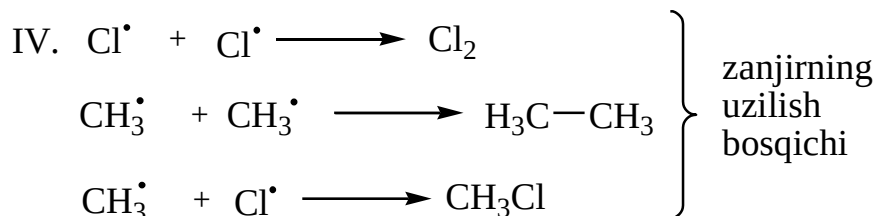


Yuqorida bayon qilingan fikrlardan foydalanib, alkanlarning zanjirli erkin radikal xlorlanish reaksiyalari mexanizmini quyidagi sxemada umumlash tirish mumkin:



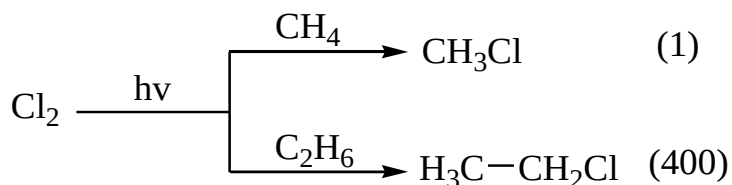


Yana II, III; II, III; II, III va hokazo zanjir uzilgancha



Zanjirli erkin radikal reaksiyalar nazariyasini akademik N.N. Semyonov tushuntirib berganva nobel mukofoti sovrindori bo'lgan.

Etan, propan, butan va bo'shqa alkanlarni galogenlash ham xuddi metanni galogenlash singari boradi. Lekin alkanlar molekulasidagi birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorodlar reaksiyaga kirishish qobiliyati jihatidan bir-biridan keskin farq qiladi. Masalan, metan va etanning ekvimolyar aralash masi oz miqdordagi xlor bilan reaksiyaga kirishsa, etil xlorid metil xloridga nisbatan 400 marta ko'p hosil bo'ladi. Agar metan va etan molekulalaridagi vodorod atomlarining nisbiy miqdorlarini hisobga olsak, unda etandagi har bir vodorod atomi metandagi vodorodga nisbatan taxminan 270 marta kimyoviy faol ekanligini ko'ramiz.



Demak, metan vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyati birlamchi vodorodlardan ham kuchsizdir. Alkanlarni xlorlash reaksiyalarida vodorod atomlarining ajralish tezligi quyidagi tartibda o'zgaradi:

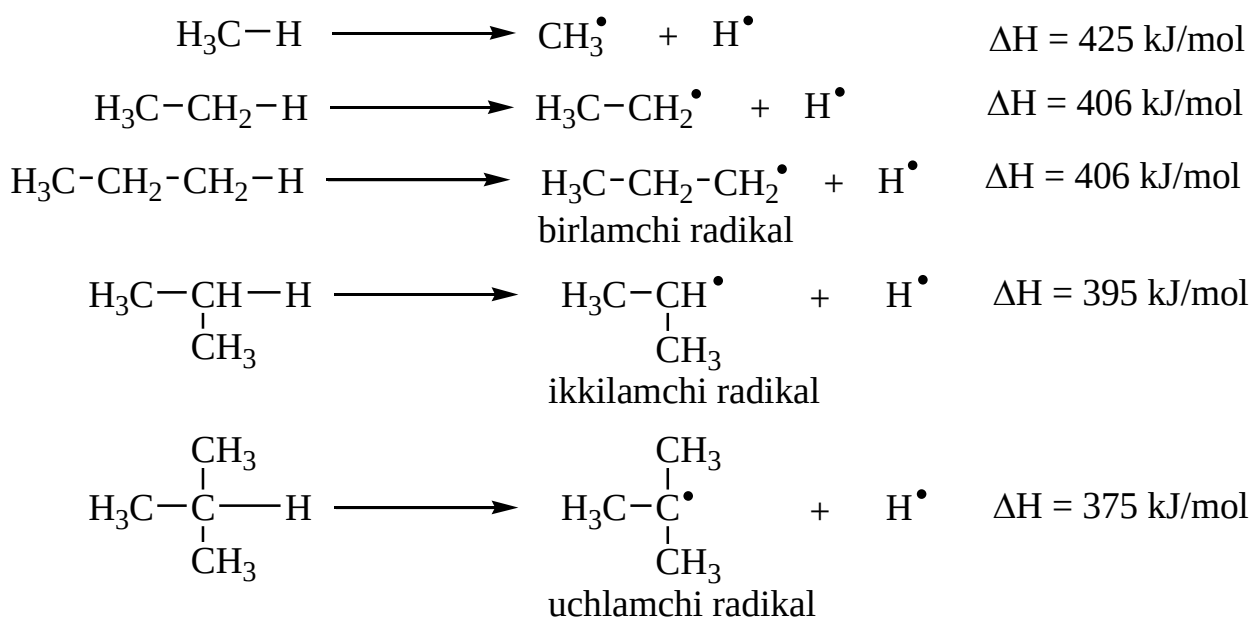
uchlamchi H > ikkilamchi H > birlamchi H > CH₄ vodorodi

Alkan xona haroratida xlorlanganda uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorod atomlarining xlorga almash inish tezligi (bir vodorod atomi uchun) tegishli ravishda 5,0 : 3,8 : 1,0 kabi bo'ladi.

Alkanlarni bromlash da uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatidagi farq yanada keskin namoyon bo'ladi. Ular UB nur ta'sirida, 127°C da bromlanganda bu atomlarning bromga almash inish tezligi tegishli ravishda 1600 : 82 : 1 ni (bir vodorod atomi uchun) tashkil etadi. Masalan, izobutanni UB nur ta'sirida, 25°C da xlorlaganda 64% izobutilxlorid va 36% uchlamchi butilxlorid hosil bo'lsa, uni UB nur ta'sirida, 127°C da bromlaganda esa 1% izobutil bromid va 99% uchlamchi butil bromid

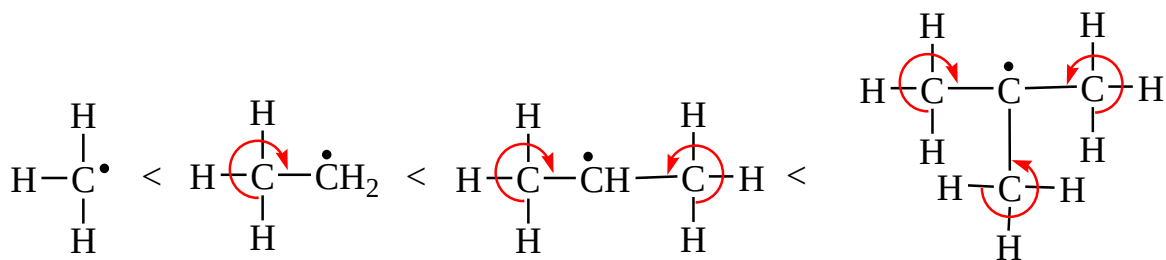
hosil bo‘ladi. Bu reaksiyalar reagentning (bizning misolimizda brom) reaksiyaga kirishish qobiliyati qanchalik kuchsiz bo‘lsa, uning selektivligi (tanlab ta’sir qilishi) shunchalik yuqori bo‘ladi, degan umumiy qoidani tasdiqlaydi.

Xo‘sh, nega alkanlar molekulasidagi uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi vodorodlar radikal almash inish reaksiyalariga kirishish qobiliyati jihatidan keskin farq qiladi? Bu savolga javob berish uchun quyidagi reaksiyalarda turli C–H bog‘larining dissotsialanish energiyasini taqqoslaymiz:



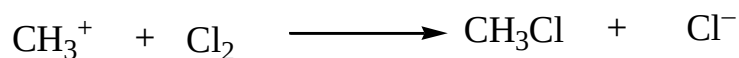
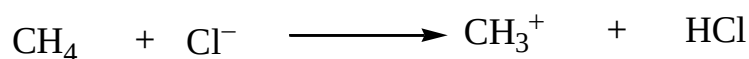
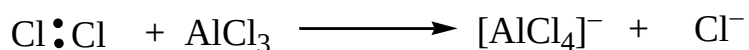
Erkin radikal qanchalik barqaror bo‘lsa, u shunchalik oson hosil bo‘ladi.

Uglevodorod radikallarining barqarorligi quyidagicha o‘zgaradi:



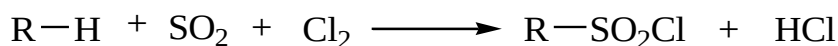
Toq elektroni bor uglerod atomi bilan bog‘langan guruhlarining soni oshib borgani sari, toq elektronning qo‘sh ni C–H bog‘lar elektronlari bilan p,σ-ta’sirlash ish imkoniyati oshib boradi. Natijada toq elektronning delokallanish darajasi ortadi. Toq elektron qanchalik ko‘p delokallash gan bo‘lsa, erkin radikal shunchalik barqaror bo‘ladi.

Agar alkanlar katalizator (masalan, AlCl_3) ishtirokida xlorlansa, reaksiya ionli mexanizmida boradi:

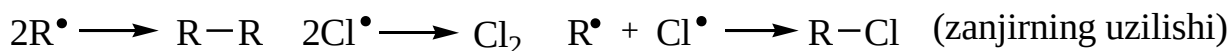
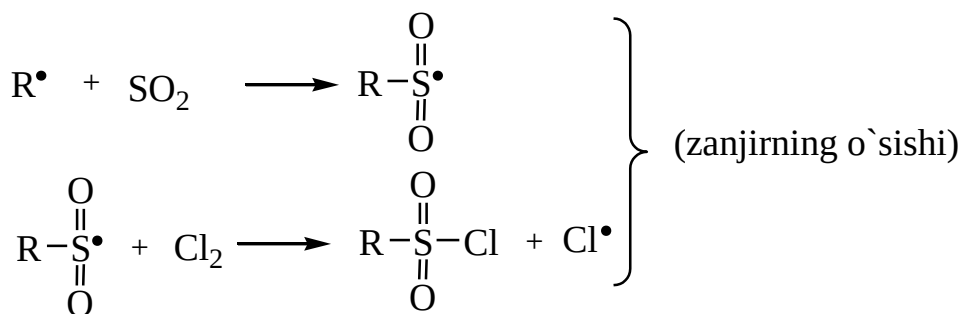
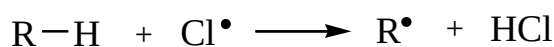


va hokazo.

Sulfoxlorlash. Alkanlar SO_2 va Cl_2 aralash masi bilan UB nur ta'sirida reaksiyaga kirishib, alkilsulfoxloridlarni hosil qiladi (Rid va Xorn, 1936-yil):

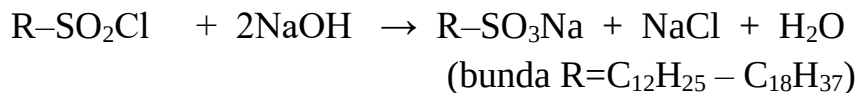


Reaksiya S_R -mexanizmda boradi:



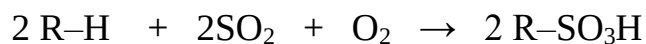
Sulfoxlorlanish reaksiyasida alkanlar molekulasidagi ikkilamchi vodorod atomlari sulfoxlorid guruhi ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) ga eng oson, birlamchi vodorodlar qiyinroq almash inadi. Uchlamchi vodorodlar esa fazoviy to'siqlar sababli sulfoxlorid guruhiga almashinmaydi.

Hosil bo'lgan alkilsulfoxloridlarni ishqorlar bilan sovunlaganda, sulfokislotalarning tuzlari (alkilsulfonatlar) hosil bo'ladi. Bu tuzlar sintetik yuvish vositalari (detergentlar) sifatida ishlatiladi:

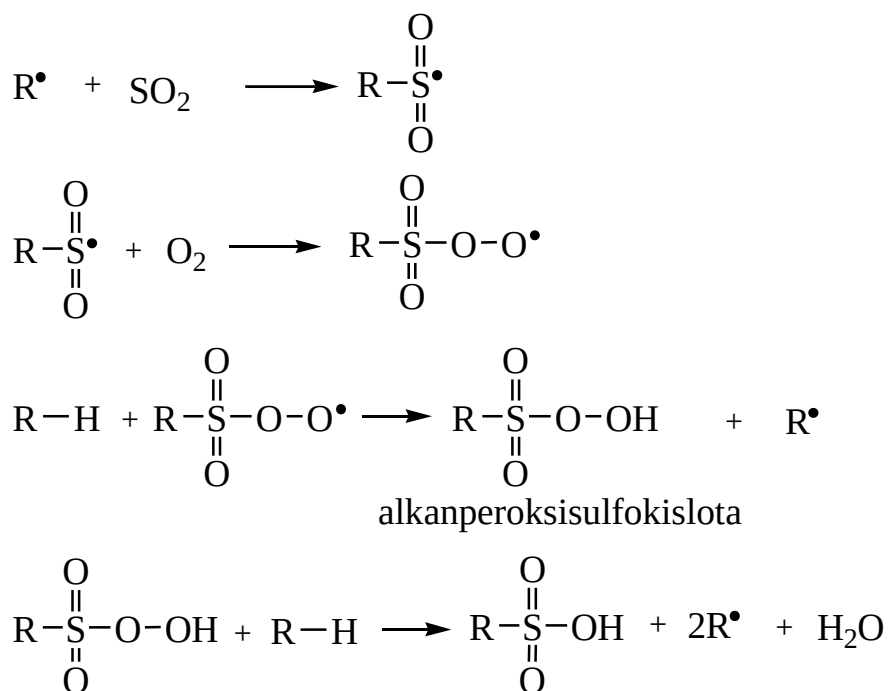


Bu jarayonda xomash yo sifatida neftning kerosin fraksiyasi yoki sintin (sintetik uglevodorodlar aralash masi)ning og'ir fraksiyalari ishlatiladi.

Sulfooksidlash. Alkanlar SO_2 va kislorod aralash masi bilan UB nur ta'sirida reaksiyaga kirishganida alkansulfokislotalar hosil bo'ladi (Ortner, 1940-yil):

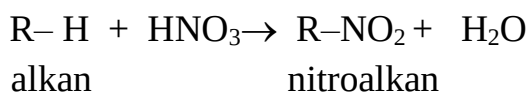


Bu reaksiya ham zanjirli erkin radikal mexanizmda boradi. UB nur ta'sirida alkanlardan erkin radikal hosil bo'ladi. So'ngra ular SO₂ va O₂ bilan reaksiyaga kirishadi:



Reaksiyaning oxirgi mahsuloti (alkansulfokislotalar aralash masi) sintetik yuvish va yumshatish vositalarini olishda ishlatiladi.

Nitrolash. Organik modda molekulasiga nitroguruh (-NO₂) ni kiritish bilan C-N bog'ini hosil qilish jarayoniga *nitrolash* deyiladi. Konsentrlangan nitrat kislota odatdagi haroratda alkanlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa C-C bog'larni uzib, ularni oksidlaydi. Agar reaksiya 110-140⁰C haroratda, 12,5% li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda olib borilsa, ancha toza nitrobirikma hosil bo'ladi (M.I. Konovalov, 1888-1894-yillar).



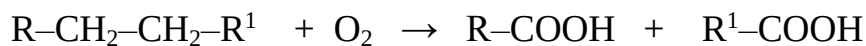
Oksidlash. Alkanlar kislorodda yonib CO₂ va suvni hosil qiladi:



Umumiy tarzda alkanlarning yonish tenglamasi quyidagicha :

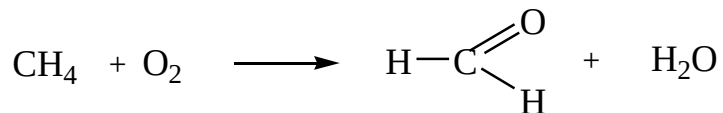


Gazsimon alkanlarning havo yoki kislorod bilan aralashmasi o'tga xavfli bo'lib, oson portlaydi. Yuqori parafinlarni havo kislorodi bilan katalizator [(CH₃COO)₂Mn] ishtirokida 100-150⁰C da oksidlaganda uglerod-uglerod bog'lari uziladi va normal tuzilishli karbon kislotalarning murakkab aralash malari hosil bo'ladi:

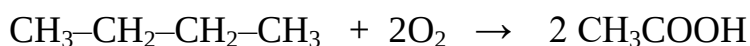


Bu usul sanoatda karbon kislotalar olish uchun cheklangan miqyosda ishlatiladi.

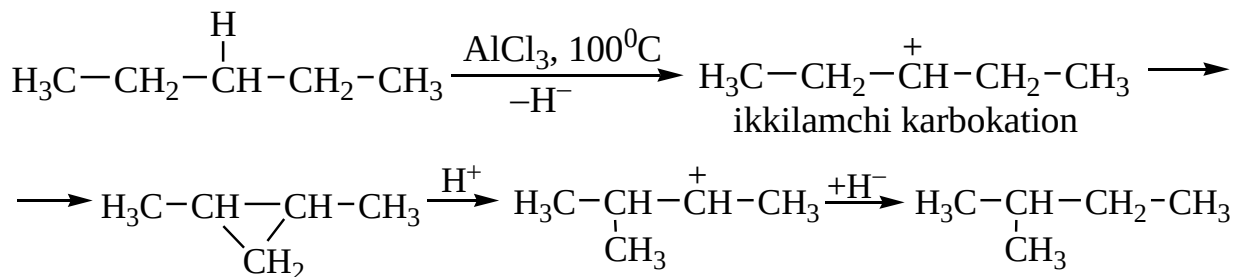
Sanoatda metanni azot oksidlari katalizatorligida 500-600°C da havo kislorodi bilan chala oksidlab, formaldegid olinadi:



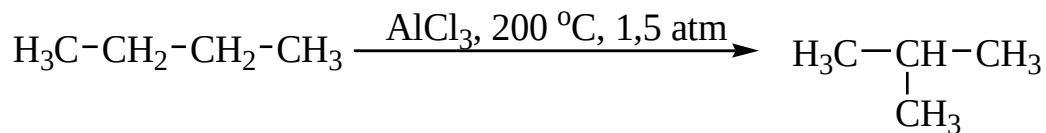
Butanni $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ ishtirokida, 50 atm bosim va 170-180°C da havo kislorodi bilan oksidlab, sirka kislota olinadi:



Izomerlanish. Molekulasida to'rtta va undan ortiq uglerod atomi bor normal alkanlar AlCl_3 yoki AlBr_3 ta'sirida yuqori haroratda, protoni o'ta faol bo'lgan kislotalar ($\text{BF}_3 + \text{HF}$, $\text{SbF}_5 + \text{HF}$, $\text{SbF}_5 + \text{FSO}_3\text{H}$) ta'sirida esa xona haroratida izotuzilishli alkanlarga izomerlanadi. Alkan molekulasida uglerod atomlarining soni qancha ko'p bo'lsa, izomerlanish shuncha oson boradi. Masalan, 100°C da AlCl_3 ishtirokida *n*-pentan izopentanga aylanadi.



Benzin fraksiyasini reforming qilish, ya'ni tarmoqlangan uglevodorodlar miqdorini oshirish vaqtida katalizatorlar ishlatiladi. Bu xil katalitik reaksiyalarda molekulasida uglerod kationi bor oraliq moddalar hosil bo'ladi. Masalan, 100 °C va undan yuqori haroratda alyuminiy galloid katalizatori ishtirokida butan izomerlari o'rtasida tezda muvozanat vujudga keladi:

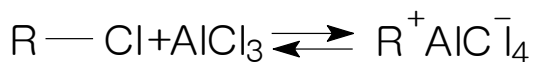


1867-yilda A.M.Butlerov alkanlarda izomerlanish butandan boshlanishi va butannig 2 ta izomeri borligini taxmin qilib, **izobutanni** sintez qilgan

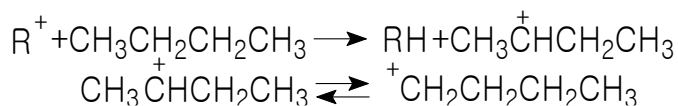
Hosil bo'lgan izobutan "oktan soni" katta bo'lgan yuqori sifatli motor yoqilg'ilari- izooktan va neogeksan, izopentan esa izopren olishda ishlatiladi.

Toza alyuminiy bromid bu reaksiyaga katalizatorlik qila olmaydi, uning katalizatorlik ta'siri faqat oz miqdorda alkilgalogenid, spirt yoki alken va suv aralash masi qo'sh ilgandagina kuchayadi. Demak qo'sh imcha moddalar katalizator bilan reaksiyaga kirishib, uglerod kationlarini hosil qiladi va bu

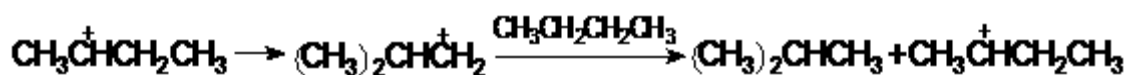
kationlar zanjirsimon reaksiyani boshlab beradi. Zanjirsimon reaksiya vaqtida yangidan hosil bo'layotgan kationlar qayta guruhlanadi va so'ng izomerlanadi. Tashabbuslanish (erkin radikal hosil bo'lishi)



H ning o'tishi:



Qayta guruhlanish:



Zanjirning uzilishi:

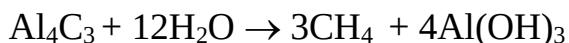


Alifatik va alitsiklik uglevodorodlarning alyuminiy xlorid ta'sirida krekinglanishi va izomerlanishini dastlab N. D. Zelinskiy kashf etgan va uning shogirdlari M. B. Turovoy–Polyak, N. I. Shuykin, Y. A. Arbuzov hamda boshqalar davom ettirganlar.

Muhim vakillari

Metan – botqoqlik yoki kon gazi deyiladi. Chunki botqoqliklarda havo kirmaydigan Sharoitda o'simlik qoldiqlari (asosan sellyuloza)ning mikroorganizmlar ta'sirida chirishi hamda yer ostida ko'mirning sekin parchalanishidan hosil bo'ladi. Metan tabiiy gazning asosiy tarkibiy qismidir (90-98%). Ko'p miqdorda neftning yo'ldoSh gazlari va kreking gazlarida, Shuningdek, yog'och, torf, toShko'mirni quruq haydash da hosil bo'ladigan gazlar tarkibida uchraydi.

Metan laboratoriyada alyuminiy karbidning gidrolizi bilan olinadi:



Sanoatda metan tabiiy gazdan olinadi. U rangsiz va hidsiz gaz bo'lib, suvda yomon eriydi, zangori (ko'kimtir) alanga berib yonadi. Metan bir qator qimmatli kimyoviy moddalarni olishda xomash yo sifatida keng ishlatiladi. Sanoat miqyosida undan qurum, atsetilen, sianid kislota, chumoli aldegid, xlorli hosilalar, plastmassalar, metil spirt, uglerod sulfid, alkenlar va ko'pgina boshqa mahsulotlar olinadi.

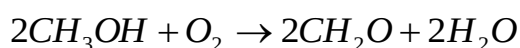
Metanning eng istiqbolli kimyoviy qayta ishlash jarayonlaridan biri uning oksidlanishidir. Bu reaksiya natijasida formaldegid va metanol hosil bo'ladi.



Formaldegid olishning bu bevosita usuli juda qulay bo'lganligi sababli hozirgi vaqtda keng foydalanilmoqda. Metandan formal-degid ajratib olish mumkinligini dastlab akademik S.S.Medvedev kash f qilgan edi. Akademik N.N.Semyonov uglevodorodlarning zanjirli oksidlanish nazariyasini yaratdi. Shu nazariya asosida formaldegid olishning yangi usulini ishlab chiqdi.

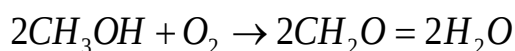
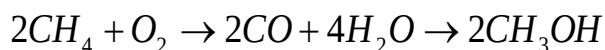
Bu usul qo'llanilganda tapkibida 0,1 % azot oksidlari bo'lgan metan–havo aralash masi 600–700 °C qizdirilgan reaktordan tez o'tkaziladi. Bu usulda reaksiyaga kirishgan metandan ajralib chiqadigan formaldegid 70 % ni tash kil etadi. Formaldegid faol kimyoviy birikma, u boshqa moddalar bilan oson reaksiyaga kirishadi shu tufayli ham formaldegid organik sintezning bebaxo yarim mahsulotiga aylanib qoldi. Formaldegid asosida mochevina-formaldegid, fenol–formaldegid smolalari, yangi polimer poliformaldegid, organik buyoklar, dori va antiseptik preparatlar tayyorlanadi. Formaldegiddan foydalanish miqiyosi yil sayin kengayib bormoqda.

Yaqin vaqtlargacha formaldegidni metil spirtini temirli va kumushli katalizatorlar ta'sirida oksidlash yo'li bilan olish asosiy usul hisoblanardi. Bu usulni M. I. Kuznetsov, E. I. Orlov ishlab chiqqan edilar.



Bunday usul qo'llanilganda asosiy xom ash yo sifatida metil spirti ishlatiladi.

Metil spirti oksidlanganda 90 % formaldegid olinadi. Biroq, uglerod va vodorod oksidini koksdan olish xarajatlarining ko'pligi metil stirtining ancha vaqtgacha juda qimmat turishiga sabab bo'ldi. Hozirgi vaqtda uglerod oksidi va uglerod tabiiy gaz – metandan olinadi. Bu usulda olingan formaldegidning tannarxi ikki baravar arzondir. Hozigi vaqtda metil spirti va formaldegid tabiiy gazdan olinadi.



a) formaldegid fenol–formaldegid smola ishlab chiqarishda foydalanilmoqda. Mazkur smolani sanoat usulida olish usulini professor G.S. Petrov ishlab chiqqan Bu smola **“karbolit”** deb ataladi.

Formaldegidni fenol yoki uning gomologlari bilan ko'p marta kondensatsiyalash natijasida termoplastik yoki termoreaktiv fenol–formaldegid smolalar olinadi. U yoki bu smolaning paydo bo'lishi asosiy moddalarning nisbatiga bog'liq. Termoplastik fenol–formaldegid smolasi spirda, atsetonda yaxshi eriydi. Erish natijasida yupqa parda hosil qiladi. Smolaning bu xossasi undan tabiiy shlak o'rnida foydalanish imkonini beradi. Shu tufayli ham bu smolani yangi lak deb ham atash adi.

Polimerlarning ikkinchi tipi formaldegidni ko‘proq qo‘sh ish natijasida olinadi va **rezol** smolalari deb ataladi.

b) Mochevina– formaldegid smolalar plastmassa, yelim, lak sifatida qat’iy o‘rnashib oladi. Ular fenolformaldegid smolalardan rangsizligi, bo‘yoq qo‘sh ilgach turli xil rangga kirishi bilan farq qiladi. Mazkur smolani tayyorlash uchun formaldegid va mochevina ishlatiladi. Bu moddalar esa tabiiy gazdan olinadi. olinadi. Mochevina–formaldegid smolalar olish va uni qayta ishlash gazdan foydalanishning eng ratsional yo‘llaridan biridir.

Respublikamizda hozirgi kunda mochevina–formaldegid smolasini Chirchiq elektrokimyo kombinatida ishlab chiqarilmoqda.

Mochevina–formaldegid smolalar o‘zining qimmatli texnik xossalari tufayli texnikada keng foydalanilmoqda. Ular rangsiz, nurga chidamli, qattiq, hidsiz, turli erituvchi suyuqliklarga chidamlidir.

Mochevina–formaldegid smolalar asosan qo‘yma va presslangan plastmassalar, laklar, g‘ovak materiallar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi. Ular elektr yoyi ta’sirida azot va vodorod ajratib chiqaradi. Bu elektr yoyini tezda uchiradi. Mochevina–formaldegidning bu ajoyib xislati elektrotexnikada turli xil elektr detallarini tayyorlashda foydalaniladi. Mochevina–formaldegid smolalarning yog‘och qipig‘i va kog‘oz qo‘shib, presslangan poroshoklari eng ko‘p tarqalgan. Ulardan, lampalar, turli xil idishlar, asboblari, foto-radio detallari, priyomniklar, telefonlar, eShik tutqichlari, pardozlash plitalari va boshqa Shunga o‘xshash keng iste’mol buyumlari tayyorlanadi. Chiqindiga chiqqan o‘nlab ming tonna yog‘och qipig‘lariga fenol–formaldegid smolalar singdirilib mebel sanoatida foydalanilishi mumkin. Fenol–formaldegid shimdirilib presslangan qipig‘ eng yaxshi navli yog‘ochnikidan ham yaxshi plitalar yasashga yaraydi.

Mochevina–formaldegid smolasining yana bir xislati shundaki, undan «mipora» deb atalgan g‘ovak materiallar tayyorlash mumkin. Bu materiallar vagonlar, kemalar, sovutgich boshqalarni issiq, sovuq, tovuSh va elektr o‘tkazmaydigan qiladi. Mochevina–formaldegid smolalarning turli xil eritmalari har xil gazlamalarga shimdirish uchun ham ishlatiladi. Shunda gazlamalar oqarmaydigan, g‘ijimlanmaydigan, yaxshi bo‘yaladigan va chidamli bo‘ladi.

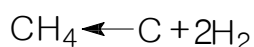
Quyoshda o‘z xossasini yo‘qotmasligi, turli xil buyoqlarga yaxshi qo‘shilishi mochevina–formaldegid smolalardan lak va emal tayyorlashda foydalanish imkonini beradi. Bu smolalardan tayyorlangan lak va emallar aniq ishlaydigan asboblari, mashina va mexanizmlar, muzlatgichlar, radio va televizion qurilmalarni yupqa parda bilan qoplashda foydalaniladi.

Keyingi vaqtlarda mochevina-formaldegid smolalardan foydala-nishning eng yirik sohasi bunyodga kelmoqda. Ma'lum bo'lishicha, yerga faqat mineral o'g'itlarga emas, balki polimer o'g'itlar ham solinishi lozim ekan. Bu tuproq va o'simliklarga yaxshi ta'sir qilar ekan.

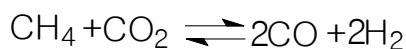
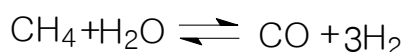
Mochevina bundan tashqari chorvachilik uchun ham zarur ozuqa moddasidir. Tarkibida azot saqlaydigan bunday ozuqalar bilan boqilayotgan chorvo mollarning mahsuldorligi ancha oshadi.

Formaldegidan antiseptik moddalar sifatida foydalanish mumkin. Urotropin, melamin va anilin-formaldegid smolalari olish-da, kimyoviy tolalarni «bog'lovchi» sifatida ishlatish mumkin. Tabiiy gazdan olinadigan formaldegid va mochevina ishlab chiqarish yildan–yilga oshib bormokda.

Metan gomologlarini olinishi va neftkimyo sanoatida ishlatilishi –CH₄. Metan tabiiy gazlar va neft bilan birga chiqadigan gazning asosiy qismini tashkil qilib, sanoatda va turmushda keng ko'lamda ishlatiladi. Metan yaxshi yonadi va yonganda (8560 kkal/m³) issiqlik chiqadi. Shu sababli u yoqilg'i sifatida ham ishlatiladi. Hozirgi vaqtda metandan juda ko'p xom ash yolar olinadi. Masalan, metan maxsus qurilmada havoni kamroq berib 1500 °C gacha qizdirilganda vodorod va uglerod (bu aralash ma qorakuya holida bo'ladi) olinadi:



Hosil qilingan bu qorakuya esa avtomobillarga shinalar ishlab chiqarishda qimmatbaho xom ash yodir. Metan suv bug'i yoki uglerod (II)–oksid bilan birgalikda 850 °C atrofida nikel katalizator ustidan o'tkazilganda (konversiya qilinganda) uglerod (II)–oksid va vodorodga parchalanadi:

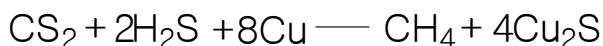


Hosil qilingan gazlar **sintez–gaz** deyiladi va ular metil spirt, ammiak olishda hamda boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Metan tabiatda yer ostida qolib ketgan o'simlik va hayvonlarning chirishidan hosil bo'ladi. Shuning uchun ham metan «botqoqlik gazi» deb yuritiladi. Yer ostida toshko'mirning qisman parchalanishidan ham metan paydo bo'ladi. Shu sababli metan «kon gazi» (qaldiriq gaz) ham deyiladi. Metanning havo bilan aralash masiga gugurt chaqilganda portlab yonadi; ko'mir konlarida portlash lar ham, ko'pincha, shu tufayli ro'y beradi. Metan neft va yorituvchi gaz tarkibida ham uchraydi. Hozirgi vaqtda juda ko'p gaz konlari topilgan bo'lib, ulardan olingan tabiiy gazlar sanoatning turli sohalarida ishlatilmoqda. Ba'zi tabiiy gaz konlari (Buxoro,

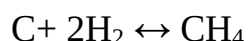
Saratov, Stavropol, Dash aza va–boshqa gaz konlari) gazining tarkibi, asosan, metandan iborat.

Metanning ahamiyati xalq xo‘jaligida juda katta bo‘lganligi uchun kimyogarlar uni sun‘iy yo‘l bilan ham olish mumkinligini topganlar.

1856 yilda Bertlo birinchi marta metanni uglerod sulfid bilan vodorod sulfid aralash masini nayda qizdirilgan mis ustidan o‘tkazib hosil qildi.



1897 yilda 1200 °C da to‘g‘ridan–to‘g‘ri uglerodga vodorod ta’sir ettirib metan olish yo‘li topildi:

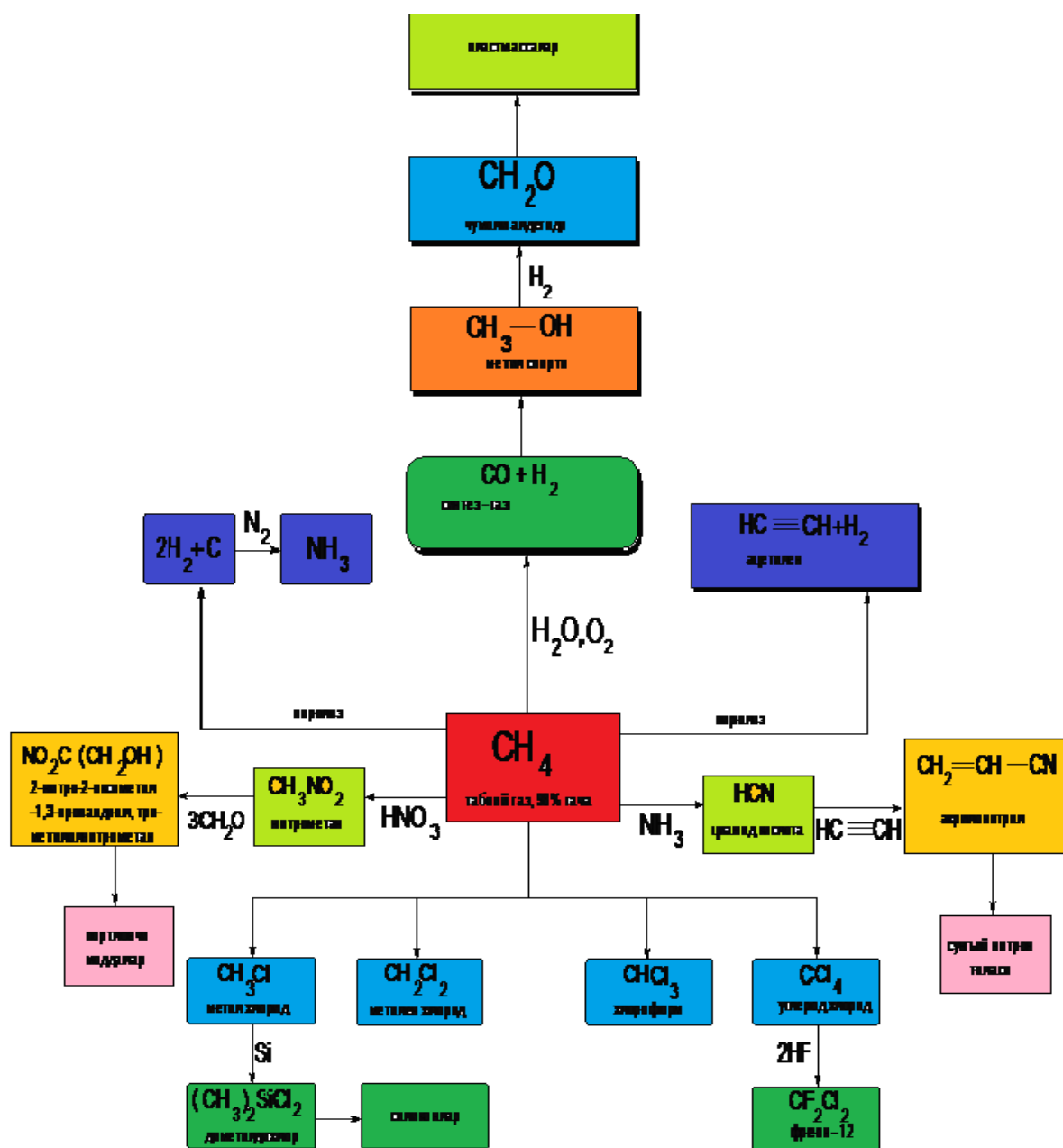


Bu reaksiya nikel katalizatori ishtirokida 475 °C da olib borilganda metaning unumi anchagina ortishi keyinroq aniqlandi.

Hozirgi vaqtda metanni yuqorida ko‘rsatilgan to‘yingan qator uglevodorrdlarining olinish usullaridan istalgan biri bilan sintez qilish mumkin.

Laboratoriyada metan alyuminiy karbidga suv ta’sir ettirib yoki sirka kislota natriyli tuziga o‘yuvchi ishqor ta’sir ettirib olinadi.

Metan uglerod (II)–oksid va uglerod (IV)–oksidni 250–400 °C da nikel katalizator ishtirokida vodorod bilan qaytarib olinishi mumkin.

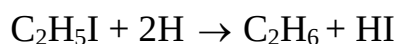


2.2–rasm– Neftikimyo sanoatida metanni ishlatilish sohalari

Sanoatda metan tabiiy gazdan olinadi. Metan rangsiz, hidsiz gaz bo‘lib, suvda kam, spirtida esa yaxshi eriydi. Metan yonganda ko‘kimtir alanga hosil qiladi.

Etanni olinishi – C_2H_6 . Etan tabiatda neft tarkibida va neft bilan birga chiqadigan yo‘ldoSh gazlar tarkibida uchraydi. Toshko‘mirni quruq haydaganda ajraladigan gaz tarkibida ham etan bo‘ladi.

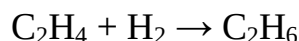
Laboratoriyada etan etil yodidning spirtidagi eritmasini qaytarish yo‘li bilan olinadi:



Sirka kislotaning natriyli tuzning elektroliz qilib ham etan olinadi.

Etan olish uchun yuqorida ko'rsatilgan uglevodorodlarning umumiy olinish usullaridan biri qo'llaniladi.

Sanoatda etan etilenni nikel katalizator ishtirokida gidrogenlash usuli bilan olinadi:

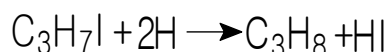


Etilen esa, o'z navbatida, etil spirtidan suvni chiqarib tashlash yo'li bilan hosil qilinadi.

Etan rangsiz, hidsiz gaz bo'lib, kam yorug'lik berib yonadi. Suvda yomon, spirtida esa yaxshiroq eriydi. 1 hajm absolyut spirtida 1,5 hajm etan eriydi. Etanni 4°C da 46 atm. bosimda suyuqlikka aylantirish mumkin. Yer qatlamidan ko'proq etan chiqqan joylarda u yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Etan oz miqdorda sovitgich mashinalarda ham ishlatiladi. U xlorli hosilalar, etilen, etilen oksid, polietilen, etilenglikol, akrilonitril, etilbenzol va boshqa moddalarni olishda xomashyo hisoblanadi.

Ko'pgina kimyoviy moddalar sintez qilishda etandan xom ash yo sifatida foydalanilmoqda. Masalan, tabiiy gaz tarkibidagi etandan etilen, etilendan polietilen olish bunga Yaqqol misol bo'la oladi.

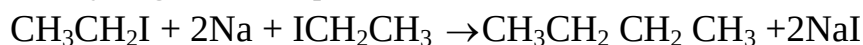
Propan—C₃H₈. Suvda erimaydigan, rangsiz, hidsiz gaz. Ba'zi yo'ldosh gazlar tarkibida 18% gacha propan bo'lib, shu gazlardan ajratib olinadi. Undan propen, izopropilbenzol, atseton, fenol, glitserin, polipropilen, izopropil spirt kabi moddalar sintez qilinadi. Propan ko'pgina tabiiy gaz tarkibida uchraydi. Neft kreking qilinganda ham propan hosil bo'ladi. Propan laboratoriyada propil yodidni qaytarib olinadi. Bunda rux va mis katalizator bo'ladi:



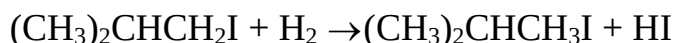
Propan etanga qaraganda ko'proq alanga berib yonadi. Propanning butan bilan aralash masi yoqilg'i sifatida ishlatiladi. Propan sanoatda keng ko'lamda amalga oshiriladigan kimyoviy sintezlar uchun xom ash yo hisoblanadi. Propanni piroliz jarayoniga uchratish, oksidlash, xlorlash, nitrollash va boshqalar katta ahamiyatga ega. Masalan, nitroparafinlardan aminlar olish, propanni degidrogenlab propilen, undan esa allilxlorid, glitserin, izopropil spirt va hokazolar olish shular jumlasidandir. Propilenni polimerlanish reaksiyasiga uchratib, polipropilen olish sanoatda katta ahamiyatga ega.

Butan — C₄H₁₀. Butan ikki xil izomerga ega bo'lib, ikkala butan ham propan uchraydigan joylarda bo'ladi.

Butanni ham yuqorida ko'rsatilgan to'yingan uglevodorodlarning umumiy olinish usullaridan biri bo'yicha sintez qilish mumkin. Etil yodidga natriy ta'sir ettirib – Vyurs reaksiyasiga muvofiq ham butan olish mumkin:

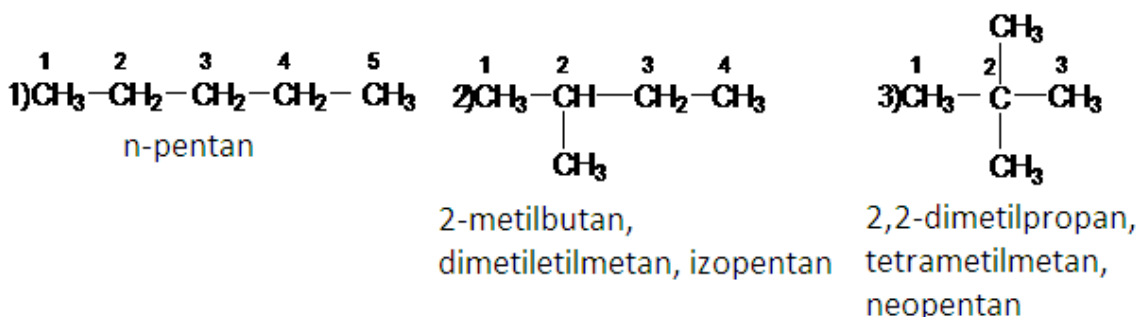


Izobutan esa izobutil yodidining qaytarilishi natijasida olinadi:



Butanlar ham ko'pgina kimyoviy moddalar sintez qilishda xom ash yo rolini o'ynaydi. Izobutan boshqa moddalarni alkillash da ishlatiladi. Butanning ko'pgina miqdori degidrogenlab butadien olish uchun ishlatiladi.

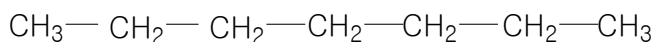
Pentan – C_5H_{12} . Pentan uch xil izomer shaklida bo'lib, ular, asosan, neft tarkibida uchraydi:



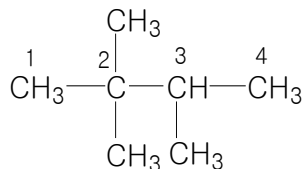
Pentanlar sintez yo'li bilan ham, yuqorida ko'rsatilgan usullarning biri bilan ham olinadi. Pentanlar har xil kimyoviy sintezlar uchun xom ash yo bo'lib hisoblanadi, ular yoqilg'i (benzin) tarkibida ham uchraydi.

Geksanlar – C_6H_{14} . Geksanning beshta izomeri bo'lib, ular neft tarkibida uchraydi. Geksanlar turli kimyoviy sintezlar uchun xom ash yo bo'lib ham xizmat qiladi.

Geptan – C_7H_{16} . Geptanning to'qqizta izomeri bo'lib, ular neft va ba'zi o'simliklar tarkibida uchraydi. Geptan izomerlari orasida *n*-geptan bilan 2,2, 3-trimetilbutan (neogeptan) dan texnikada keng ko'lamda foydalaniladi:



n-geptan



2,2,3-trimetilbutan (neogeptan) yoki triptan

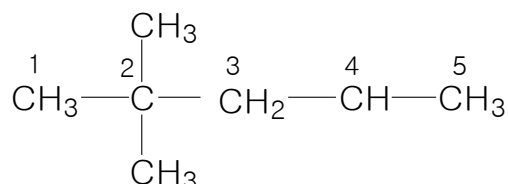
Molekulasida to'rtlamchi uglerod atomi bor parafinlar *neoparafinlar* ham deyiladi.

n- Geptan suyuqlik, qaynash harorati $98,5^\circ\text{C}$, zichligi $d_4^{20} = 0,684$; nur sindirish ko'rsatkichi $n_D^{20} = 1,3838$. U sintez yo'li bilan yoki amerika qarag'ay

smolasini qayta ishlash natijasida olinadi. *n*-geptan neftdan yoki sintindan ham ajratib olinadi.

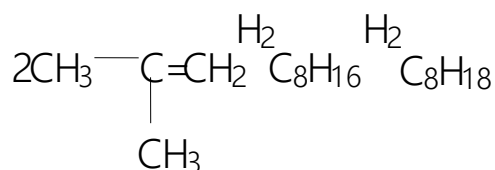
Triptan – suyuqlik, qaynash harorati 80,9 °C, solishtirma zichligi $d_4^{20} = 0,690$. Triptan sanoatda ko'p miqdorda olinadi va yoqilg'i sifatida (motor yoqilg'isi) ishlatiladi.

Oktanlar – C_8H_{18} . Oktanning 18 ta izomeri bo'lib, ularning ichida texnikada keng qo'llaniladigan 2,2,4–trimetilpentan, ya'ni izooktandir.

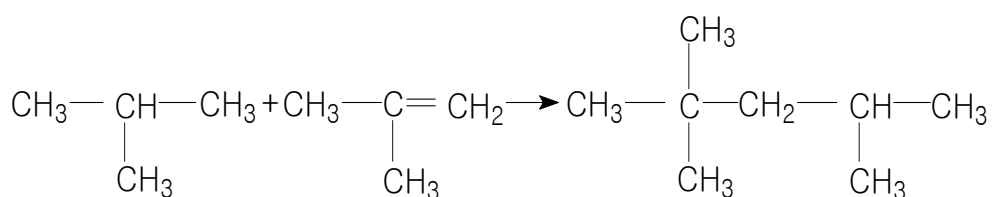


2,2,4-trimetilpentan (izooktan)

2,2,4–trimetilpentan (suyuqlik, qaynash harorati 99,3°C, solishtirma zichligi $d_4^{20} = 0,692$, nur sindirish ko'rsatkichi $n_d^{20} = 1,3915$, U ilgari izobutilenning dimerini gidrogenlab olinar edi:

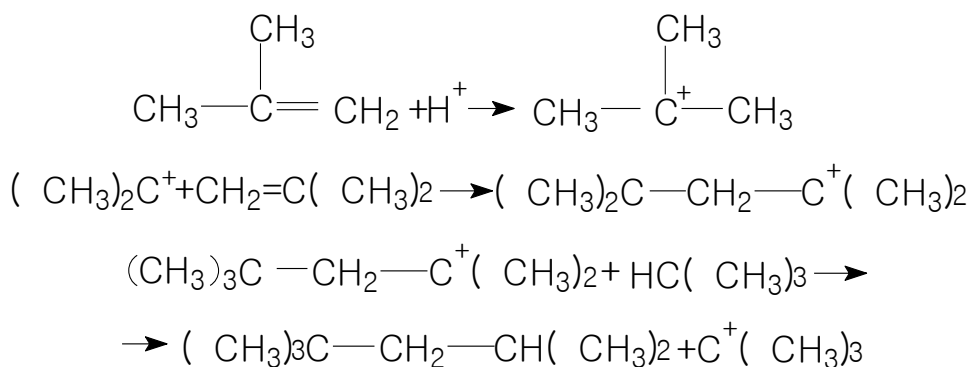


Hozirgi vaqtda izooktan sanoatda izobutanni kislotali katalizatorlar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , $AlCl_3$) ishtirokida izobutilen bilan alkillash orqali olinadi:



Izooktan motor yonilg'isini xarakterlovchi (benzin sifatini aniqlovchi) standart sifatida ishlatiladi.

Turli usullar bilan olingan benzin motor yonilg'isi sifatida ishlatilganda («ichki yonuv» dvigatellarda) dvigatelga har xil quvvat beradi. Buning sababi esa benzin tarkibiga kirgan uglevodorodlarning to'liq yoki chala yonishidir. Benzin chala yonganda undan chiqadigan issiqlik energiya to'la yongandagiga nisbatan kam bo'ladi. Natijada motorda detonatsiya jarayoni ro'y beradi, dvigatelning quvvati esa kamayadi. Bu reaksiya mexanizmini taxminan quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu reaksiya nikel katalizatori ishtirokida 475 °C da olib borilganda metanning unumi anchagina ortishi keyinroq aniqlandi.

Tajriba shuni ko'rsatadiki, normal tuzilishga ega bo'lgan uglevodorodlar detonatsiyaga ko'p uchraydi, tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar esa kam uchraydi. Uglevodorodlar molekulasida qanchalik ko'p tarmoqlangan bo'lsa, detonatsiya shuncha kam bo'lib, ular to'liq yonadi. Neoparafinlar (molekulasida to'rtlamchi uglerod atomi bor uglevodorodlar) yaxshi yonadi. Shu sababli izooktan (2,2,4 trimetil-pentan) texnikada eng yaxshi yonilg'ich sifatida qabul qilingan bo'lib, benzinning sifatini belgilovchi standart hisoblanadi. Benzinning sifati, *oktan soni* deb ataluvchi oon bilan ifodalanadi.

Yomon yonilg'ich standarti qilib *n*-geptan qabul qilingan va u ham ba'zan *geptan soni* deb ataluvchi son bilan ifodalanadi. Ushbu sonlar shartli tushuncha bo'lib, izooktanning oktan soni – 100, *n*-geptanning oktan soni esa – 0 deb qabul qilingan.

Noma'lum benzinning sifatini aniqlash uchun uni motorda yoqib, izooktan va *n*-geptan aralash masining yonishi bilan taqqoslanadi va uning oktan soni topiladi. Masalan. 80 % izooktan va 20 % *n*-geptan aralash- masi sinalayotgan benzin kabi yonsa, Shu benzinning oktan soni 80 ga, geptan soni esa 20 ga teng bo'ladi.

Hozirgi vaqtda eng yaxshi benzin aviatsiya benzini bo'lib, uning oktan soni 90 dan kam bo'lmasligi shart. Motor yonilg'ichlarining oktan sonini oshirish uchun, ularga odatda, izooktan va boshqa tarmoqlangan zanjirli birikmalar, ko'pincha, tetraetilqo'rg'oshinning etil bromid bilan aralash- masi qo'sh iladi. (Hozirda zaharliligi bois ishlatilmaydi.)

Uglevodorodlar orasida oktan soni 100 ga teng bo'lgani faqat 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) emas, balki 2,2,3-trimetilbutan (triptan) hamdir. Shu sababli, triptandan ham texnikada keng ko'lamda foydalanilmoqda.

Texnikada *setan soni* degan tushuncha ham qo'llaniladi. Bu son dizel yonilg'ichlarining sifatini belgilash uchun kiritilgan bo'lib, oktan sonini ko'rsatuvchi yonilg'ichlarning butunlay aksariyatidir, chunki dizel yonilg'ichlari havo bilan aralash

ganda yaxshi yonadi. Shu sababli dizel yonilg'ilari uchun etalon sifatida normal setan ($C_{16}H_{34}$) qabul qilingan. Dizel yonilg'ilari alangasi setan va metilnaftalin aralash masining alangasi bilan taqqoslanadi va setan soni orqali ifodalanadi. Setan oddiy sharoitda qattiq modda bo'lib, $+18,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadi, $286,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi, qaynash haroratidagi solishtirma zichligi 0,7734 ga tengdir.

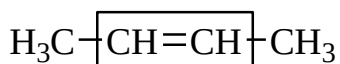
3-BOB. ALKENLAR

Molekulasida bitta qo'sh bog' tutgan uglevodorodlarga **alkenlar** (*etilen uglevodorodlar*) deyiladi. Bu uglevodorodlar C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Etilen va uning gazsimon gomologlari xlor va brom bilan reaksiyaga kirishib, moysimon suyuqliklarni hosil qilganligi uchun bu uglevodorodlarga – **olefinlar** (fransuzcha *gaz olefiant*– moy hosil qiluvchi gaz) deb nom berilgan.

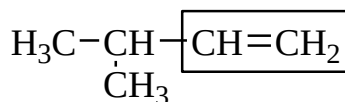
3.1. Nomenklaturasi

Tarixiy nomenklaturaga ko'ra etilen uglevodorodlarining nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi **-an** qo'shimchasini **ilenga** almashtirish bilan hosil qilinadi. Masalan, C_2H_4 -etilen, C_3H_6 -propilen, C_4H_8 - butilen, faqat C_5H_{10} amilen (aslida pentilen bo'lishi kerak) bundan istisnodir.

Ratsional nomenklaturaga ko'ra bu uglevodorodlar etilenning hosilalari deb qaraladi:

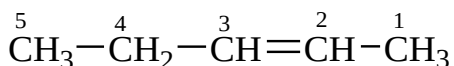


simmetrik dimetiletilen

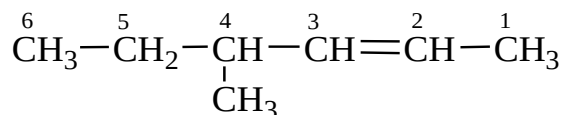


izopropiletilen

Sistematik nomenklaturaga binoan etilen uglevodorodlar alkenlar deyiladi va ularning nomi tegishli alkanlar nomidagi **-an** qo'shimchasini **-en** ga almashtirish orqali hosil qilinadi. Qo'sh bog' tutgan zanjir asosiy zanjir deb olinadi va raqamlash qo'sh bog' zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi. Zanjirdagi qo'sh bog'ning holati (qaysi atomdan so'ng boshlanishi) raqam bilan birikma nomining oldiga yoziladi:

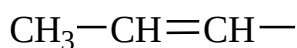


2-penten



4-metil-2-geksen

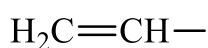
Etilen uglevodorodlarining radikallari (alkenillar)ning nomlari **-enil** qo'shimchaga ega. Zarur bo'lganda qo'sh bog'ning o'zni raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash erkin valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha alkenil radikallar quyidagicha nomlanadi:



1-propenil



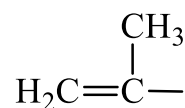
3-pentenil



vinil yoki
etenil

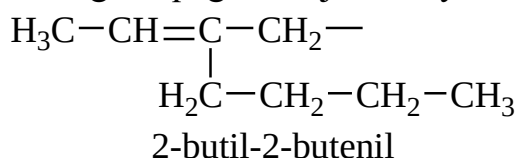


allil yoki
2-propenil



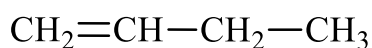
izopropenil
yoki 1-metilenil

Radikallarda ham qo'sh bog' saqlagan zanjir asosiy hisoblanadi:

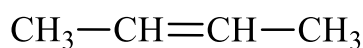


3.2. Izomeriyasi

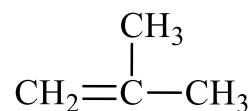
Alkenlarda izomeriyaning uch turi (uglerod skeletining izomeriyasi, qo'sh bog'ning holat izomeriyasi, geometrik izomeriya) uchraydi. Buni C_4H_8 -butilen izomerlari misolida ko'rib chiqamiz:



1-buten

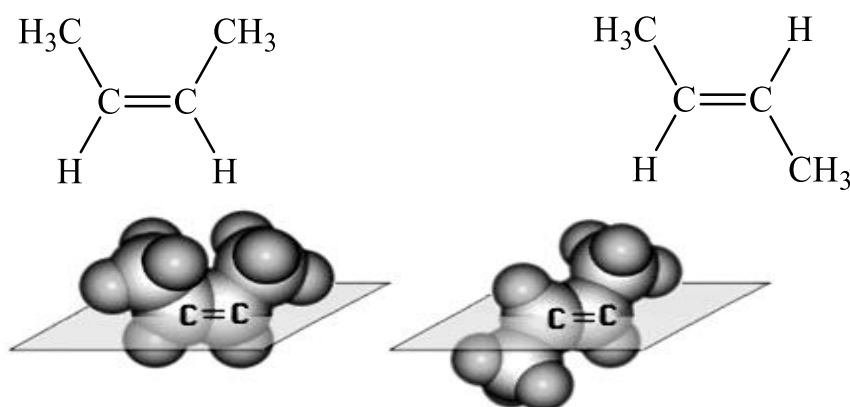


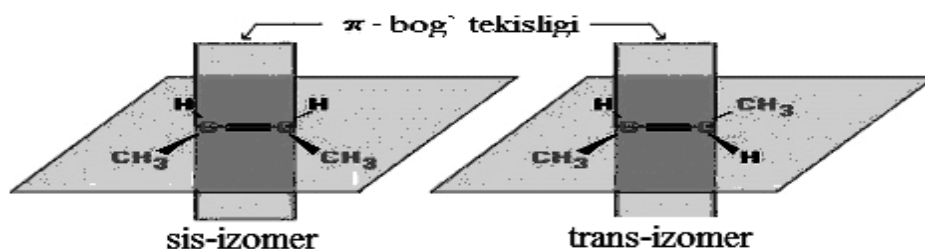
2-buten



2-metilpropen

Formulalardan ko'rinib turibdiki, 1-buten 2-butendan qo'sh bog'ning zanjirdagi holati bilan, 1- va 2-butenlar 2-metilpropendan esa uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi. $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog' atrofida erkin aylanishning sodir bo'lmasligi natijasida $\text{abC}=\text{Cab}$ ($\text{a} \neq \text{b}$) tipidagi alkenlar ikki xil fazoviy izomer holida uchraydi. O'rinbosarlar qo'sh bog' tekisligining bir tomonida joylashgan bo'lsa, *sis*-izomer, turli tomonlarida joylashgan bo'lsa, *trans*-izomer deyiladi. Bunday fazoviy izomeriya *sis-trans* yoki **geometrik izomeriya** deb yuritiladi:





3.1- rasm

Geometrik izomerlar fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Odatda *trans*-izomerlar tegishli *sis*-izomerlarga nisbatan barqaror boʻladi.

Tabiiy manbalari

Toʻyinmagan birikmalar xom neftda asosan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda juda kam miqdorda uchraydi. Ammo ular neftni qayta ishlash jarayonlarida hosil boʻladi va neft kimyoviy hamda asosiy organik sintez uchun muhim xom ashyo boʻlib hisoblanadi.

Neftdan toʻyinmagan birikmalar olish jarayonlarining ikki guruhi mavjud: birinchisi bu birikmalar qoʻshimcha mahsulot boʻlgan jarayon, ikkinchisi bu birikmalarni maksimal ishlab chiqarishga qaratilgan maxsus jarayon. Birinchi guruhga termik va katalitik kreking, riforming va neft qoldiqlarini kokslash jarayonlari kiradi, ularning asosiy vazifasi yoqilgʻi va neft koksini ishlab chiqarishdir. Ikkinchi guruhga pirolizlash, past molekulali alkenlarni polimerlash, alkanlarni degidrogenlash hamda metalloorganik katalizatorlar ishtirokida yuqori alkenlarni sintez qilish jarayonlari kiradi.

3.1-jadval

Neft xom ashyosini termik va termokatalitik qayta ishlash gazlarining hajmiy tarkibi, % :

Komponentlar	Termik kreking	Kokslash	Piroliz	Katalitik kreking
H ₂	0,4	1–2	10	1,0–1,5
Alkanlar				
CH ₄	16–20	20–30	40–45	8–12
C ₂ H ₆	19–20	15–20	6–10	8–10
C ₃ H ₈	25–28	5–10	1–2	10–15
izo-C ₄ H ₁₀	5–7	3–5	1–2	20–25
C ₄ H ₁₀	9–10	10–15	1–2	8–12
Alkenlar				
C ₂ H ₄	2–3	10–15	20–30	2–3
C ₃ H ₆	9–10	20–25	12–15	10–15

C_4H_8	9–10	10–15	1–2	15–20

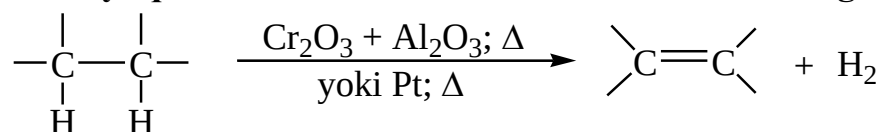
To‘yinmagan birikmalarning hajmiy miqdori suyuq fazali termik kreking gazlarida (470–520 °C 2–5 MPa) taxminan 10 % ni, piroliz gazlarida (670–900 °C, 0,1 MPa) 30–50 % ni tashkil qiladi.

3.1 jadvalda keltirilgan ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, termik jarayonlarning alkenlari orasida etilen va propilenlarning miqdori ko‘proq, butadien va butenlar esa kamroq miqdorda. Katalitik kreking gazlarida bo‘lgan alkenlar asosan propilen va butenlardan tarkib topgan.

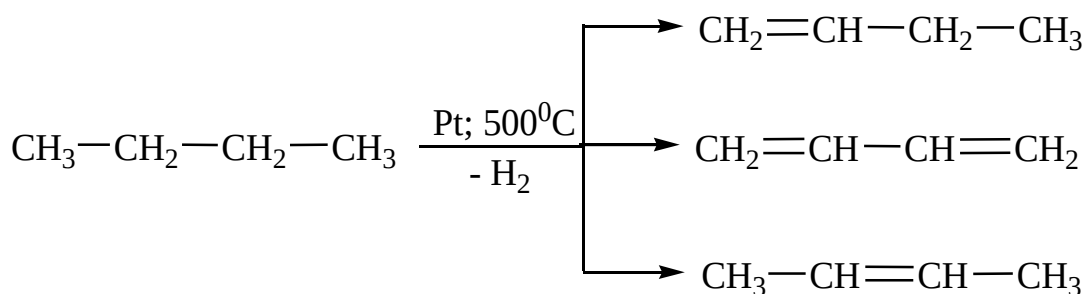
Neftni termik va katalitik qayta ishlash natijasida hosil bo‘lgan suyuq mahsulotlarda ham to‘yinmagan uglevodorodlar bo‘ladi. Masalan, suyuq fazali termik kreking bilan olingan benzinda to‘yinmagan uglevodorodlarning massa miqdori 30–35 %, bug‘ fazali kreking benzinida 40–45 % , katalitik kreking benzinda 10 % ni tashkil qiladi.

3.3. Olinish usullari

Alkanlarni yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida degidrogenlash:

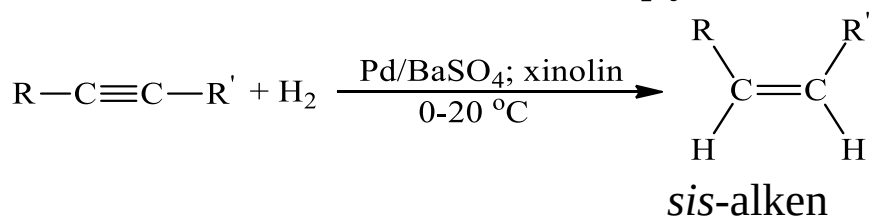


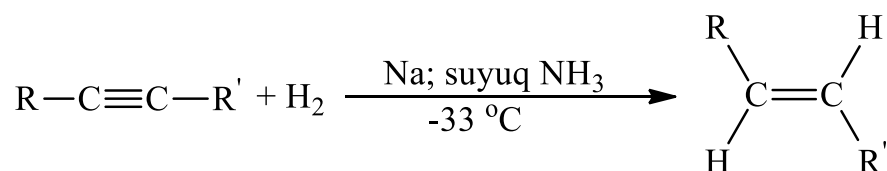
Masalan:



Bu reaksiya bilan sanoatda ko‘p alkenlar (etandan etilen, propandan propilen, *n*-butandan butenlar) olinadi.

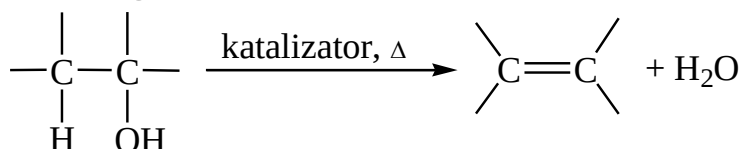
Alkinlarni selektiv katalizatorlar ishtirokida qaytarish:



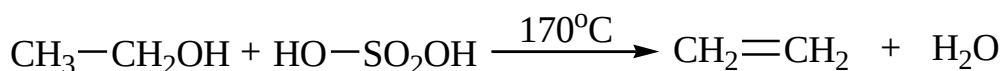


trans-alken

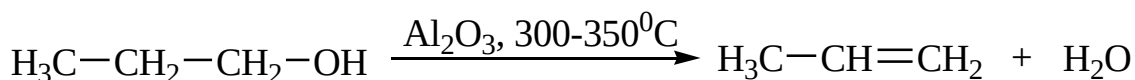
Spirtlarni katalizatorlar (kons. H_2SO_4 , kons. H_3PO_4 yoki Al_2O_3) ishtirokida degidratlash:



Laboratoriyada etilen etil spirtni kons. H_2SO_4 ishtirokida degidratlab olinadi:

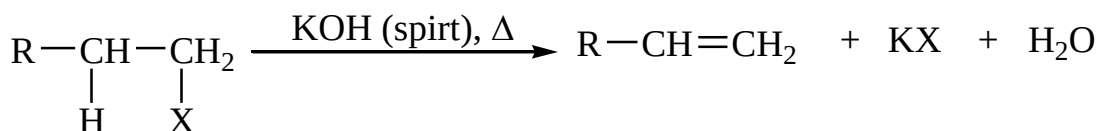


Spirtlarning bug‘lari $350-400^\circ\text{C}$ da Al_2O_3 , ThO_2 yoki kaolin ustidan o‘tkazilganda ham alkenlar hosil bo‘ladi:

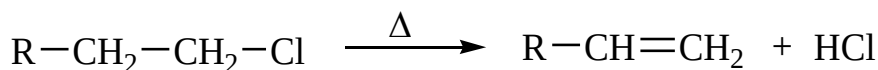


Zaysev qoidasi – spirtlar degidratlanganda gidroksil guruh bilan birgalikda, gidroksil guruhga qo‘shni bo‘lgan, vodorodi kam bo‘lgan uglerod atomidan vodorod ajraladi.

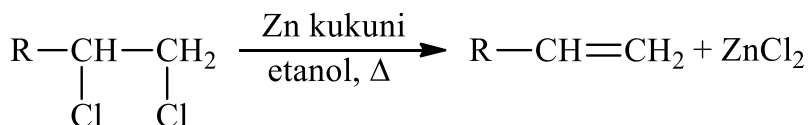
Galogenalkanlarni degidrogalogenlash. Galogenalkanlar KOH yoki NaOH ning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda, vodorod galogenid ajralib, alkenlar hosil bo‘ladi:



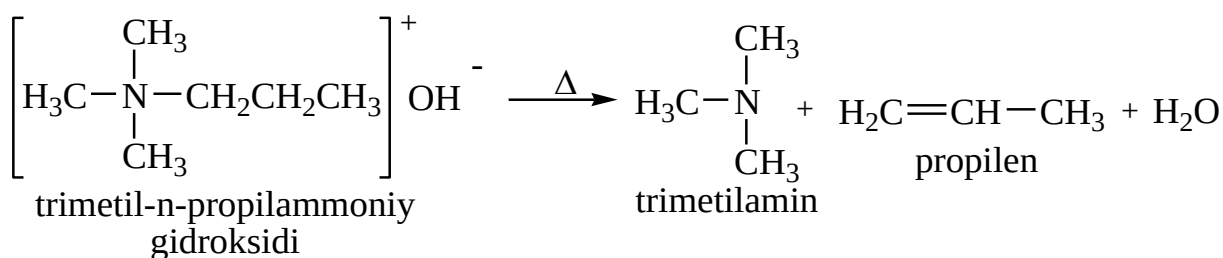
Galogenalkanlarni termik usulda ham degidrogalogenlash mumkin (Zaysev qoidasi asosida):



Digalogenalkanlarni degalogenlash. Qo‘shni uglerod atomlarida ikkita galogen atomini tutgan, ya’ni vitsinal digalogenalkanlarni maydalangan Zn yoki Mg kukuni bilan qizdirilganda, alkenlar hosil bo‘ladi:



Tetraalkilammoniy gidroksidini 150°C gacha qizdirish (Gofman reaksiyasi):



3.4. Fizikaviy xossalari, tuzilishi

Quyi molekulyar ($\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$) alkenlar odatdagi sharoitda – gazlar. $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{16}$ tarkibli alkenlar – suyuqliklar, yuqori molekulyar alkenlar qattiq moddalardir.

Quyi molekulyar alkenlarning ba'zi bir xossalari 3.2 jadvalda keltirilgan. Kritik haroratning ko'rsatkichlaridan ko'rinib turibdiki, etilenni past harorat va yuqori bosim ostidagina suyuqlikka aylantirish mumkin, boshqa alkenlarni suyuqlikka aylantirish uchun yuqori harorat ta'sir etib suv bilan sovutib turish kerak.

3.2–jadval

Gaz holdagi alkenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	$t_{kr}^{\circ}\text{C}$	$t_{qay}^{\circ}\text{C}$	R_{kr} MPa	Xavo bilan portlovchi hajmy konsentratsiyalarning chegaralari
Etilen	9,9	–103,7	5,05	3,0–31
Propilen	91,8	–47,7	4,56	2,2–10,3
1–Buten	146,2	–6,3	3,97	1,6–9,4
sis–2–Buten	157,0	3,7	4,10	1,6–9,4
trans–2–Buten	–	0,9	–	1,6–9,4
Izobutilen	144,7	–7,0	3,95	1,8–9,6

Sanoat miqiyosida neftni qayta ishlash jarayonlarida alkenlar– alkanlar bilan aralashma tarzida hosil bo'ladi. Ularning xossalari sezilarli darajada farq qiladi, bu esa aralashmalarni ajratishda hamda individual moddalarni ajratib olishda qo'llaniladi. Normal tuzilishli 1–alkenlar tegishli alkanlarga qaraganda pastroq qaynash hamda suyuqlanish haroratiga va yuqoriroq zichlik hamda sindirish ko'rsatkichiga ega. Bu pentan va 1–penten misolida 11.2– jadvalda ifodalangan. Tarmoqlangan alkenlar boshqa izomerlarga qaraganda yuqoriroq qaynash hamda suyuqlanish haroratiga va yuqoriroq zichlikka egadirlar. Alkenlarning sis– izomerlari trans– izomerlariga qaraganda yuqoriroq harorat bilan xarakterlanadi.

3.3–jadval

Suyuq alkenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	P , kg/m ³	$t_{kr}^{\circ}\text{S}$	$t_{qay}^{\circ}\text{S}$

Pentan	626,0	–129	36
1–Penten	641,0	–165	30
2,3–Dimetil–2–buten	708,8	–75	73
1–Geksan	674,0	–140	63

Alkenlar gomologik qatorining dastlabki uchta a’zosi – etilen, propilen va butilen odatdagi sharoitda gaz, uglerod atomlari soni 5 dan 17 gacha bo’lganlari suyuqlik, undan yuqori a’zolari esa qattiq moddalardir. Alkenlar suvda erimaydi, benzol, efir, xloroform, ligroin singari erituvchilarda yaxshi eriydi. Ayrim alkenlarning fizikaviy doimiyliklari 3.4-jadvalda keltirilgan.

sp²-gibridlanish va etilen molekulasi tuzilishi tegishli bo’limlarda berilgan.

3.4-jadval

Alkenlarning fizikaviy doimiyliklari

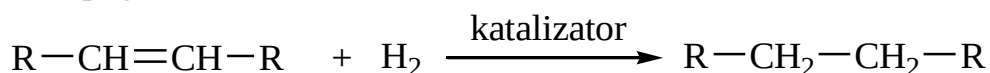
Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³ (0°C da)
Eten	H ₂ C=CH ₂	-169,1	-103,7	0,5700
Propen	H ₂ C=CH – CH ₃	-187,6	-47,7	0,6100
1-Buten	H ₂ C=CHCH ₂ CH ₃	-185,3	-6,3	0,6300
1-Penten	H ₂ C=CH(CH ₂) ₂ CH ₃	-165,2	30,1	0,6400
1-Geksen	H ₂ C=CH(CH ₂) ₃ CH ₃	-139,8	63,5	0,6730
1-Gepten	H ₂ C=CH(CH ₂) ₄ CH ₃	-119	93,6	0,6970
1-Okten	H ₂ C=CH(CH ₂) ₅ CH ₃	-101,1	121,3	0,7140
1-Nonen	H ₂ C=CH(CH ₂) ₆ CH ₃	-81,4	146,8	0,7290
1-Detsen	H ₂ C=CH(CH ₂) ₇ CH ₃	-66,3	170,6	0,7410

3.5. Kimyoviy xossalari

Alkenlar uchun birikish, oksidlanish, oligomerlanish, polimerlanish, o‘rin olish va boshqa reaksiyalar xos.

Birikish reaksiyalari

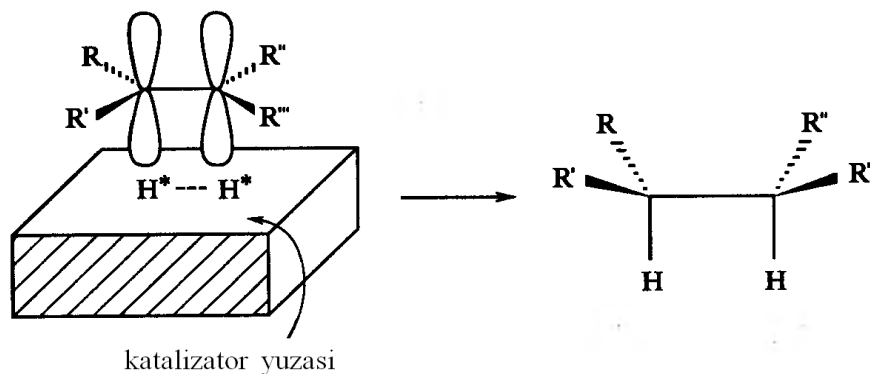
Alkenlarni gidrogenlash. Alkenlarni gidrogenlashni fransuz kimyogari **Sabatye** kash etgan bo’lib, alkenlarga vodorodning birikishidan alkanlar hosil bo’lishini aniqlagan:



Gidrogenlash reaksiyasi tezligi katalizatorning faolligi, reaksiya sharoiti va alkenning tuzilishiga bog'liq. Reaksiya Pt, Pd katalizatorligida xona haroratida, Ni ishtirokida esa 5-10 atm. Bosim va 50-100°C qizdirish bilan boradi. Hidrogenlash ekzotermik reaksiyadir. Hidrogenlash jarayonida π -bog'ni uzish uchun 251 kJ/mol, H-H bog'ni uzish uchun 436 kJ/mol (jami 251 + 436 = 687 kJ/mol) energiya yutilgani holda, ikkita C-H bog'ning hosil bo'lishida $2 \cdot 406 = 812$ kJ/mol energiya chiqadi. Natijada 1 molekula alkan hosil bo'lish jarayonida qo'shimcha miqdorda 125 kJ/mol energiya ajraladi. 1 mol to'yinmagan birikmani gidrogenlashda ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga *gidrogenlash issiqligi* deyiladi. Alkenlarning gidrogenlanish issiqligi birikmadagi qo'sh bog' uchun taxminan 125 kJ/molga teng. Masalan, etenning gidrogenlanish issiqligi 137 kJ/molga, izobutilenniki esa 119 kJ/molga teng. Alkenlarni geterogen katalitik gidrogenlashda katalizator sifatida metallar (platina, palladiy, Reniynikeli) ishlatiladi.

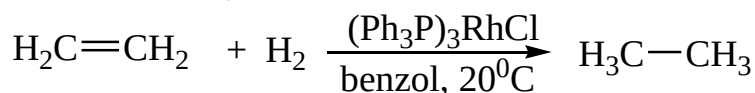
Organik birikmalarni metallar ishtirokida gidrogenlash reaksiyalarini o'rganganligi uchun P. Sabate 1912-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan edi.

Alkenlarni geterogen gidrogenlash metall-katalizatorning qattiq yuzasida kechadi (geterogen kataliz). Metall-katalizatorlar vodorodni adsorbsiyalash va alkenlar bilan koordinatsion bog'lar hosil qilish qobiliyatiga ega. Katalizator yuzasida dastlab alkenning π -bog'i uziladi, so'ngra vodorod molekulasi bilan reaksiyaga kirishadi. Katalizator yuzasida stereospetsifik reaksiya borib, vodorodning alkenlarga sin-birikishi amalga oshadi (3.2-rasm).



3.2-rasm. Geterogen katalitik reaksiyalarda vodorodning alkenlarga sin birikish sxemasi

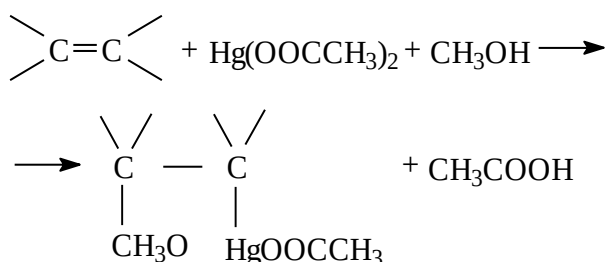
Alkenlarni **gomogen** katalitik gidrogenlash eritmada o'tkaziladi (gomogen kataliz). Bu gidrogenlashda eng ko'p ishlatiladigan katalizatorlardan biri benzolga eritilgan tris-(trifenilfosfin)rodiyxlrid (Uilkinson katalizatori)dir.



Gomogen gidrogenlashda ham sin-birikish (vodorodning ikkala atomi ham qo'sh bog'ga alken molekulasining faqat bir tomonidan birikadi) boradi. Gomogen gidrogenlash bir qator afzalliklarga ega. Geterogen – katalitik reaksiyalardan farqli o'laroq bu gidrogenlashda alkenning izomerlanishi va C=C–bog'larning gidrogenolizi kuzatilmaydi. Gomogen gidrogenlash selektiv boradi va masalan, diyenlarda qo'sh bog'larni tanlab qaytarishga imkon beradi.

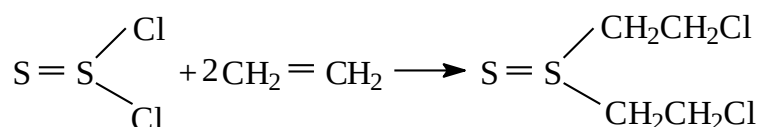
Alkenlarning simob (II) – atsetat va oltingugurt (I) – xloridi bilan reaksiyalari ham analitik ahamiyatga ega.

Simob atsetat birikishi:



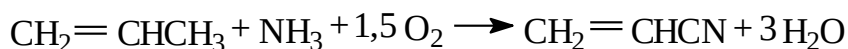
Bu usul alkenlarni boshqa uglevodorodlardan ajratib toza holda olishga imkon beradi.

Oltingugut (I) xloridini birikishi:



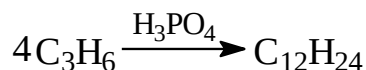
Bu reaksiya ham alkenlarni neft mahsulotlaridan miqdoran ajratib olishga imkon beradi.

Propilenning ammiak bilan aralashmasini oksidlaganda (*oksidlovchi ammonoliz*) kimyoviy tolalar va sintetik kauchuk olish uchun muhim monomer bo'lgan akrilonitril hosil bo'ladi:

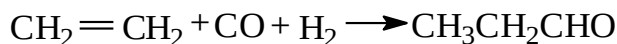


Alkenlarni qayta ishlash sanoat jarayonlaridan polimerlanish, degidrogenlash, xlrlash va gidroxlrlash, gidratatsiyalash, alkillash, sulfolash, oksosintez jarayonlarini ta'kidlab o'tish mumkin.

Alkenlarni quyi molekulali oligomerlar (dimer, trimmer, tetramerlar)gacha polimerlash reaksiyasi C₆–C₁₅ alkenlarni hamda benzinning yuqori oktanli komponentini sanoat miqiyosida ishlab chiqarish asosida yotadi:



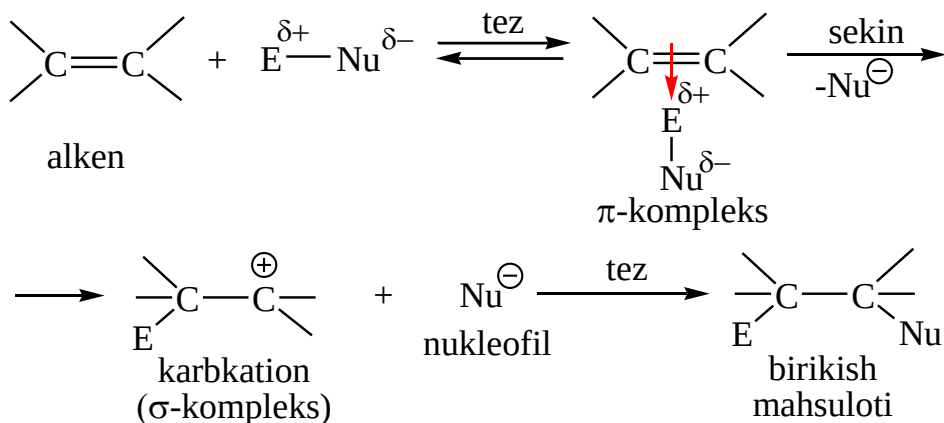
Alkenlarni uglerod (II) – oksid va vodorod bilan kobaltli katalizator ishtirokida (*oksosintez*) o‘zaro ta’sir reaksiyasi aldegidlarni ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega:



Keyinchalik aldegidlar qaytarilsa tegishli birlamchi spirtlar hosil bo‘ladi.

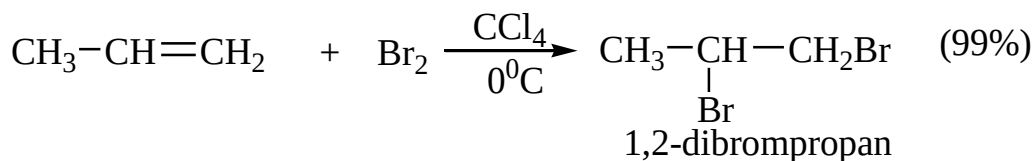
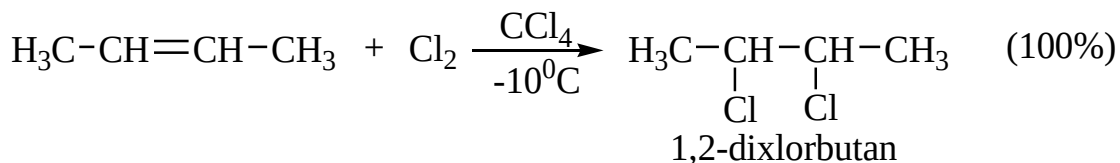
Elektrofil birikish reaksiyalari

Alkenlar qo‘sh bog‘iga elektrofil birikish reaksiyalari ko‘pincha π -kompleksning hosil bo‘lish bosqichidan boshlanadi. Bunda alken molekulasida π -donor hisoblanadi. Qutblangan reagent $\text{E}^{\delta+}-\text{Nu}^{\delta-}$ ning alken qo‘sh bog‘iga birikishi Ad_E – mexanizmi bo‘yicha boradi. Elektrofil ($\text{E}^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}$) ning qo‘sh bog‘ga birikishidan π -kompleks hosil bo‘ladi. Sekin boradigan va reaksiya tezligini belgilaydigan bosqichda π -kompleks reaksiya qobiliyatli karbkation (σ -kompleks)ga aylanadi. Karbkation nukleofil reagent ($\text{Nu}^{\ominus}$) ni tez biriktirish hisobga barqarorlashadi:



Alkenlarning Ad_E – mexanizm bilan boradigan muhim reaksiyalarini batafsil qarab chiqamiz.

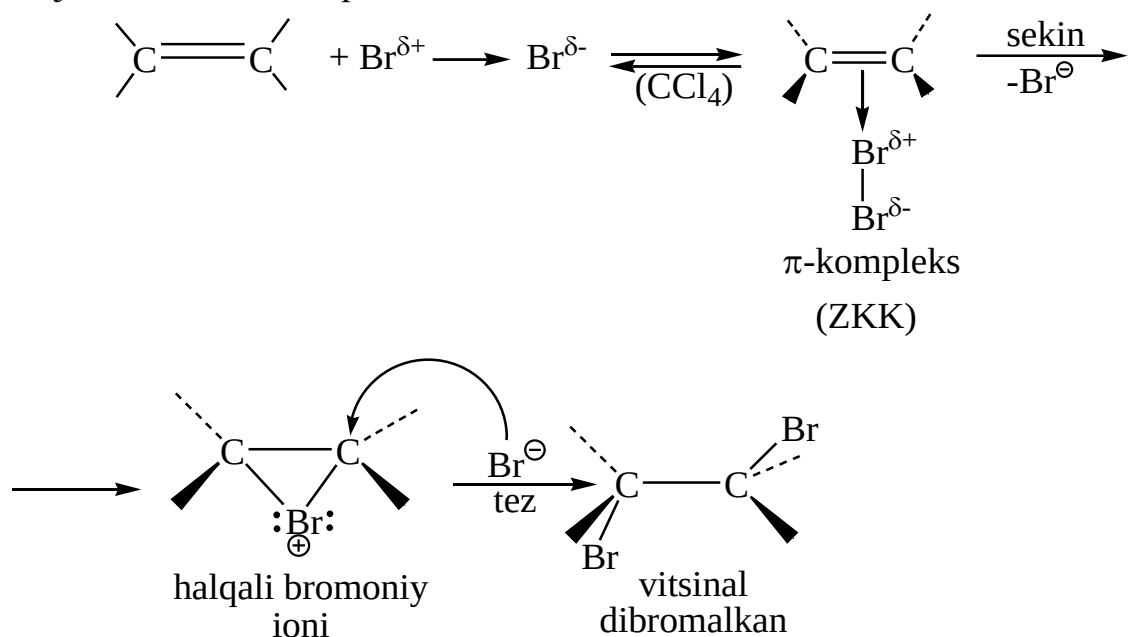
Alkenlarni galogenlash. Alkenlarni inert erituvchilar ($\text{CCl}_4, \text{CHCl}_3$)da xlorlash va bromlash reaksiyalari yuqori unum bilan boradi:



Ftor hatto past haroratda ham alkenlar bilan reaksiyaga juda shiddatli kirishadi va ularni destruksiya uchratadi. Alkenlarga iodning birikishi ko‘p

hollarda qaytar reaksiya bo'lib, uning muvozanati dastlabki reagentlar tomoniga siljigan.

Alkenlarni galogenlash, masalan, bromlash elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi. Reaksiyaning 1-bosqichida alkenning π -elektron buluti ta'sirida brom molekulasini qutblanadi. Qutblangan brom molekulasini ($\text{Br}^{\delta+} \leftarrow \text{Br}^{\delta-}$) o'zining musbat qutbi bilan π -bog'ga elektrofil hujum qiladi va beqaror π -kompleks yoki ZKK (zaryad ko'chgan kompleks) hosil bo'ladi. 2-bosqichda brom anioni ajralib, π -kompleks halqali bromoniy ioniga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda brom anioni bromoniy ioniga nukleofil hujum qiladi va natijada uch a'zoli halqa ochilib, vitsinal dibromalkan hosil bo'ladi:



Bromoniy ionida bromlanish reaksiyasiga kirishgan alkenning bir tomoni musbat zaryadli brom atomi bilan ekranlanganligi sababli, bromid-ion unga faqat qarama-qarshi tomondan hujum qiladi va anti-birikish mahsuloti (vitsinal dibromalkan) hosil bo'ladi.

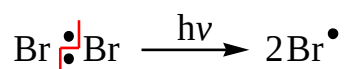
Demak, anti-birikishda reagentning fragmentlari alken molekulasini tekisligining qarama-qarshi tomonlariga birikadi.

Alkenlarning Ad_E -reaksiyalarida galogenlarning faolligi qatorda quyidagicha pasayadi:

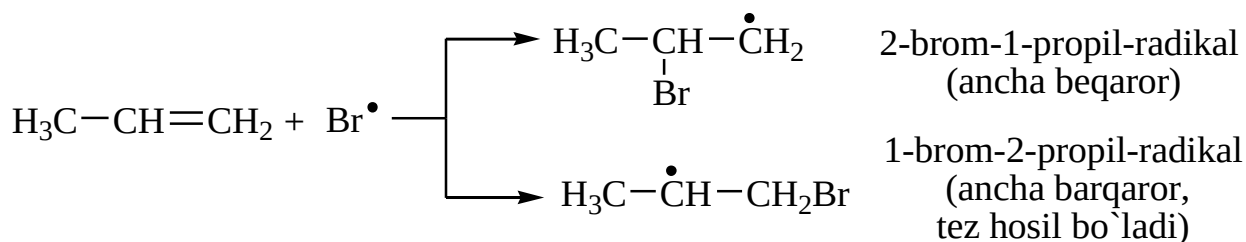


Alkenlarni bromlash reaksiyalari nur yoki peroksidlar ishtirokida Ad_R -mexanizm bo'yicha uch bosqichda boradi:

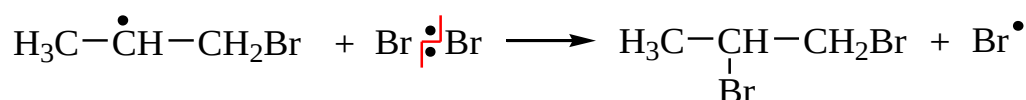
1. Zanjirni initsirlash (brom molekulasining gomolizi):



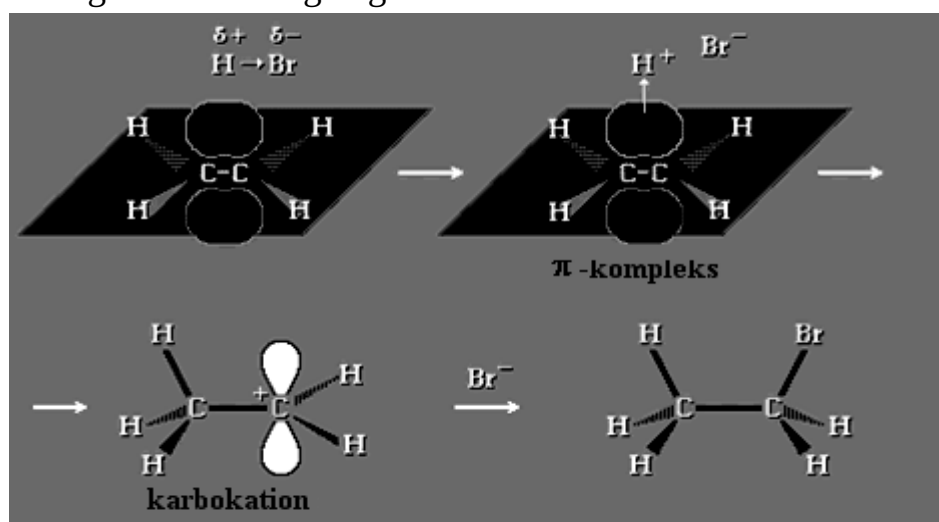
2. Bromalkil radikalining hosil bo'lishi (zanjirning rivojlanishi):



3. Oxirgi mahsulotning hosil bo'lishi (zanjirning o'sishi):

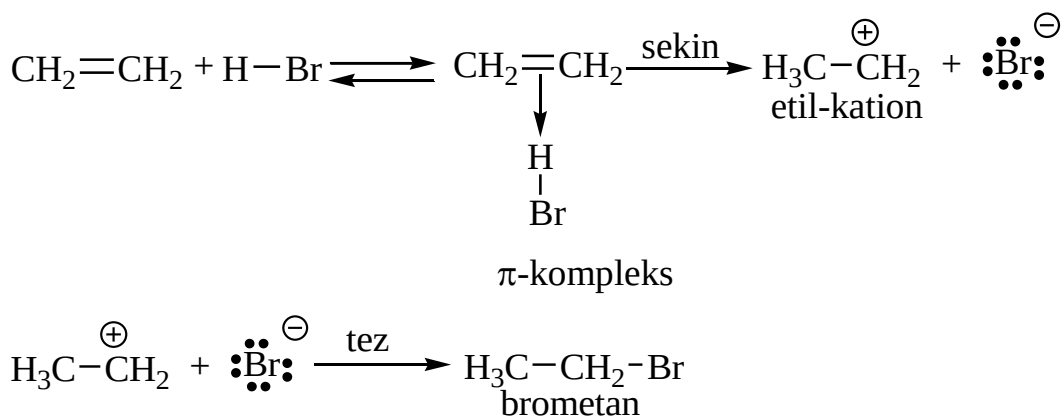


Alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishi. Alkenlarga vodorod galogenidlarning birikishidan galogenalkanlar hosil bo'ladi:



3.3-rasm .

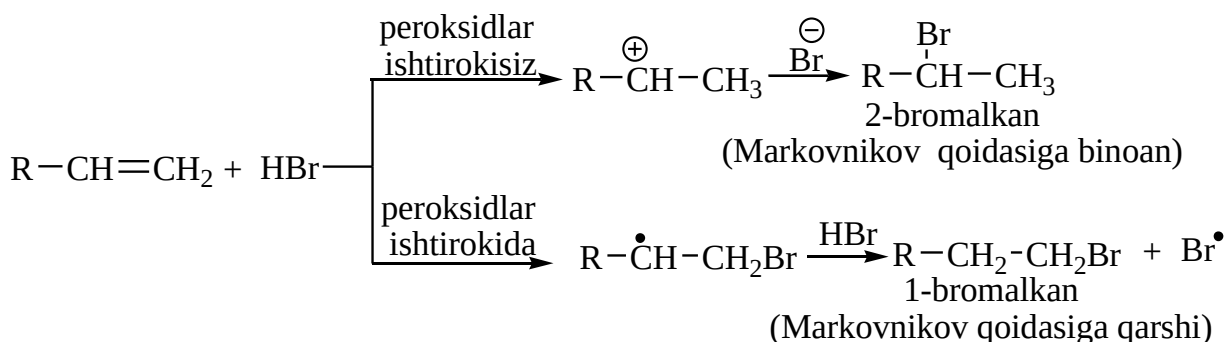
Alkenlar (masalan, etilenni) gidrobromlash uchbosqichda, quyidagi mexanizm bo'yicha boradi: 1-bosqichda π -kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan (reaksiya tezligini belgilovchi) 2-bosqichda π -kompleks etil-kation va bromid-ionga parchalanadi. Tez boradigan 3-bosqichda bromid-ion (nukleofil)ning etil-kationga birikishidan brometan hosil bo'ladi:



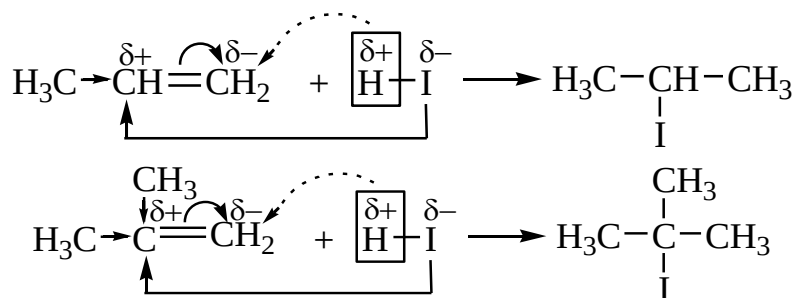
Vodorod galogenidlarning qo'sh bog' bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati qatorda quyidagicha kuchsizlanib boradi:



Nosimmetrik alkenlarni gidrohalogenlash reaksiyalari yuqori regioselektivlikka ega bo'lib, reaksiya sharoitiga qarab ikki yo'nalish bo'yicha borishi mumkin:

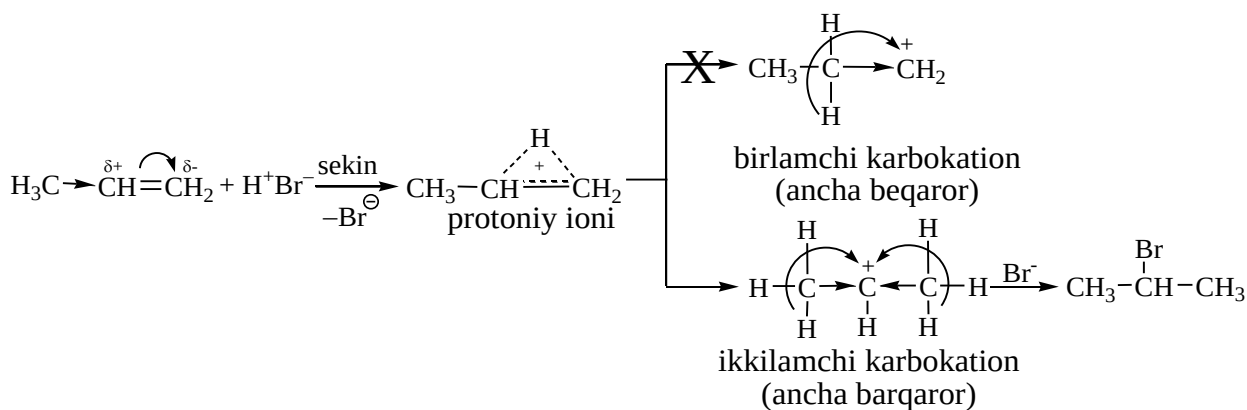


Markovnikov qoidasiga (1869-yil) binoan borganda vodorod galogenidning vodorod atomi alkenning qo'sh bog' bilan bog'langan vodorodga boy uglerod atomiga, galogen esa vodorodi kam uglerod atomiga birikadi:



Markovnikov qoidasiga quyidagicha ham ta'rif berish mumkin:

Alkenlarga vodorod galogenid protonining birikishi nisbatan barqaror karbkationning hosil bo'lishi bilan boradi:

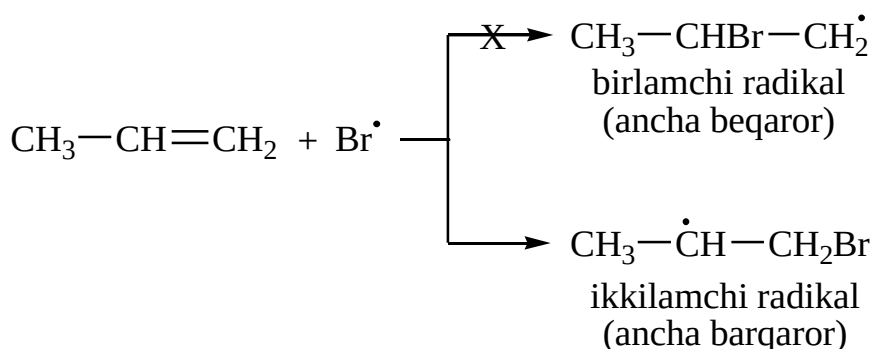
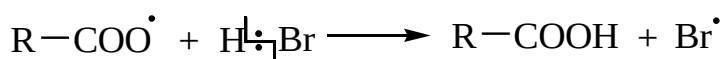
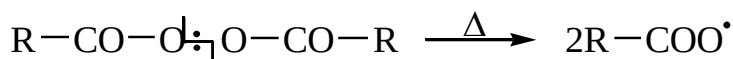


Gidrobromlashning 1-bosqichida HBr protonining propilenga birikishidan hosil bo'lgan ikkilamchi karbkation (izopropilkation)ning musbat zaryadlarini ikkita metil guruhining +I-effekti, birlamchi karbkation (n-propilkation)ning musbat zaryadini esa faqat bitta etil guruhining +I-effekti neytrallaydi. Shuning uchun musbat zaryadli ko'proq neytrallangan ikkilamchi karbkation birlamchiga nisbatan ancha barqaror bo'lib, uning hosil bo'lishi oson va tez amalga oshadi. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida ikkilamchi karbkation brom atomini biriktirib 2-brompropanga aylanadi.

Nosimmetrik alkenlarga HBr ning birikishi peroksidlar ishtirokida V.V. Markovnikov qoidasiga qarshi boradi va Xarash effekti deyiladi. (M. Xarash, F. Mayo, 1933-y).

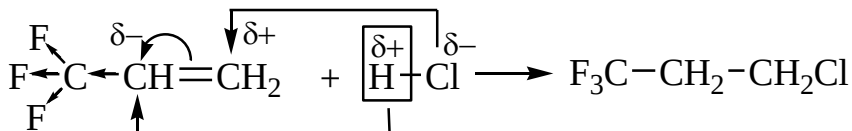


Bu reaksiya quyidagi mexanizmida boradi:

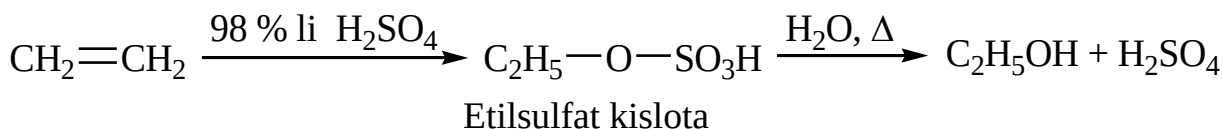


Nosimmetrik alkenlarga HBr ning erkin radikal mexanizm bo'yicha birikishi Xarashning peroksid effekti deb ham ataladi. Bu effekt faqat HBr ning nosimmetrik alkenlarga birikishida kuzatiladi. HI, H₂O, H₂SO₄ va qisman HCl

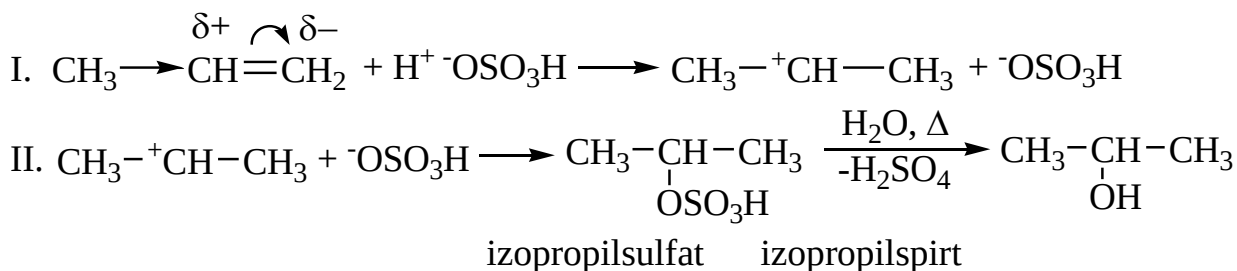
ning alkenlarga V.V. Markovnikov qoidasi bo'yicha birikishida peroksidlar ta'sir qilmaydi. Nosimmetrik alkenlar molekulasida elektronakseptor atomlar guruhi bo'lganda ham vodorod galogenidning birikishi V.V. Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:



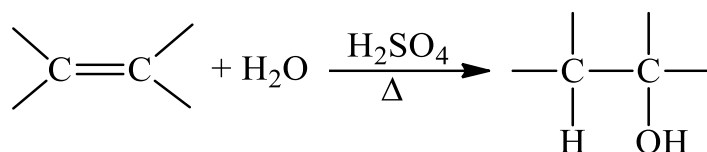
Sulfat kislotaning birikishi. Sulfat kislota alkenlarga oson birikib, alkilsulfat kislotalarni hosil qiladi. Reaksiyani amalga oshirish uchun gazsimon alkenlar sulfat kislotaga yuboriladi, suyuq alkenlar esa kislota bilan chayqatiladi. Hosil bo'lgan alkilsulfat kislotalarni sof holda ajratib olish qiyin. Ular suv bilan ta'sirlashib, spirt va sulfat kislotaga parchalanadi:



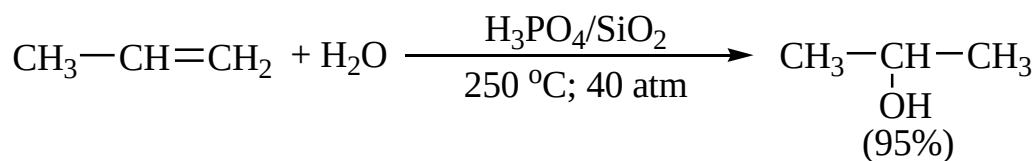
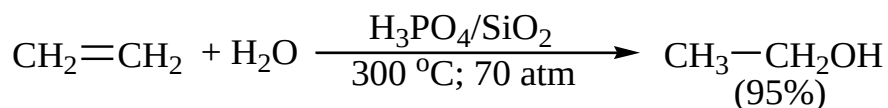
Nosimmetrik alkenlarga sulfat kislotaning birikishi ham ikki bosqichda, V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi:



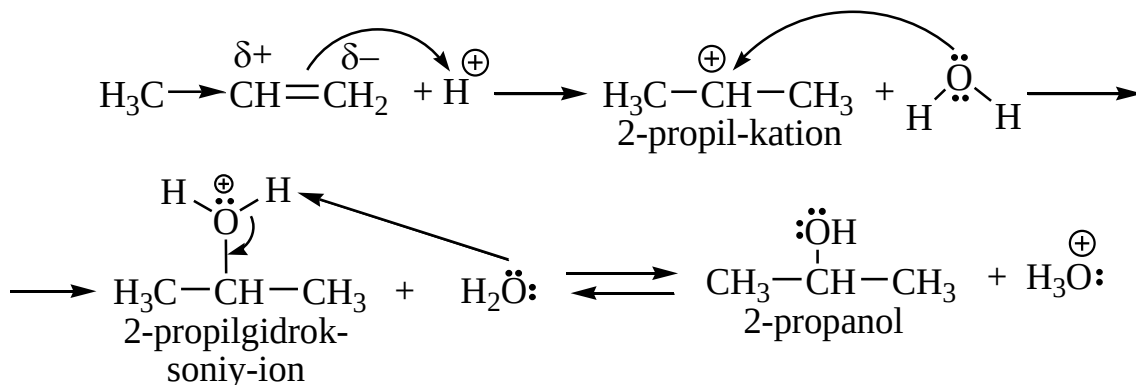
Suvning birikishi. Alkenlarga kislotalar ishtirokida suvning birikishidan spirtlar hosil bo'ladi:



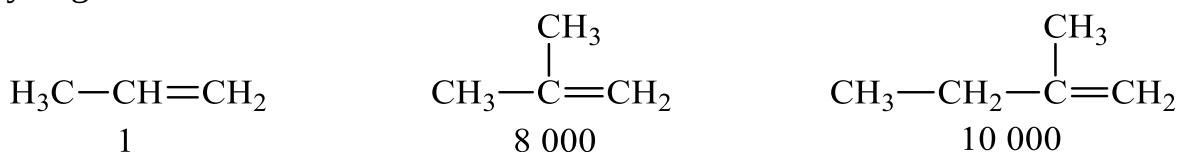
Etilen va propilenni gidratlash, etil va izopropil spirtlar olishning muhim sanoat usuli hisoblanadi:



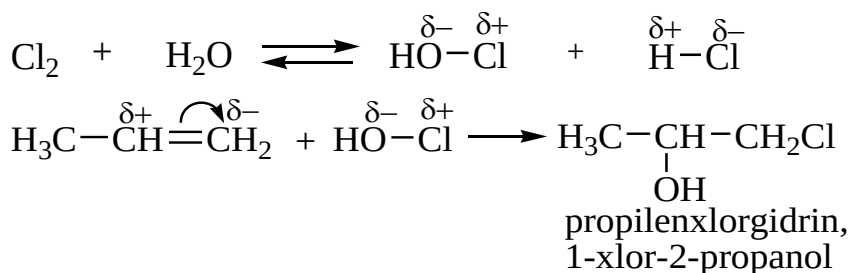
Suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan alkenlar (masalan, propilen)ni gidratlash A_E - mexanizmi bilan uch bosqichda boradi; 1-bosqichda hosil bo'ladigan oraliq 2-propil-kation 2-bosqichda bir molekula suvni biriktirib 2-propilgidroksoniy-ionga aylanadi. 3-bosqichda alkoksioniy-ion suvning ikkinchi molekulasini ta'sirida deprotonlanib 2-propanol hosil bo'ladi:



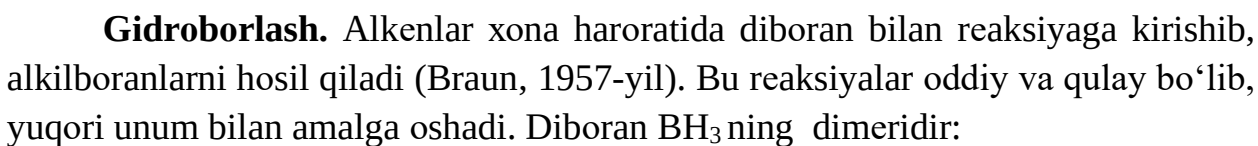
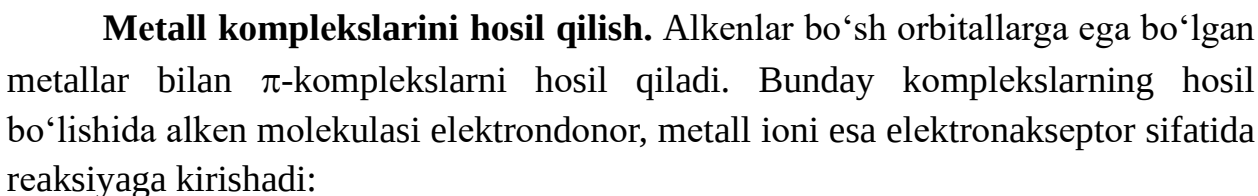
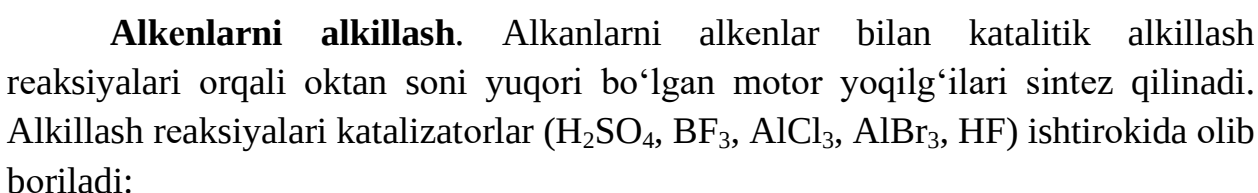
Alkenlarni gidratlash reaksiyasiga kirishish qobiliyati uglerod zanjirining uzayishi va qo'sh bog' bilan bog'langan alkil guruhlarini sonining oshishi bilan kuchayib boradi. Masalan, ba'zi alkenlarning gidratlanish nisbiy tezligi quyidagicha:



Gipogalogenit kislotalarning birikishi. Alkenlarga xlorli yoki bromli suv ta'sir ettirganda xlor- yoki bromgidrinlar hosil bo'ladi. Bu reaksiyani alkenga gipoxlorit kislotaning birikishi deb ham qarash mumkin, chunki xlorning suvdagi eritmasida xlorid va gipoxlorit kislotalar hosil bo'ladi:

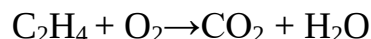


Reaksiya A_E mexanizm (Cl^+ -elektrofil reagent) bo'yicha to'rt bosqichda boradi; 1-bosqichda propilen va xlordan hosil bo'ladigan π -kompleks, reaksiya tezligini belgilaydigan 2-bosqichda Cl^0 ni yo'qotib karbkationga aylanadi. 3-bosqichda bu karbkation suv (nukleofil) bilan ta'sirlashib alkoksioniy ionini hosil qiladi. 4-bosqichda bu ionning deprotonlanishidan 1-xlor-2-propanol hosil bo'ladi:

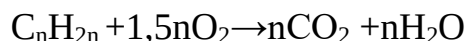


Alkenlar oson oksidlanadi. Oksidlanishning yo‘nalishi va hosil bo‘ladigan mahsulotlarning xarakteri alkenning tuzilishi, oksidlovchining tabiati va reaksiya sharoitiga bog‘liq.

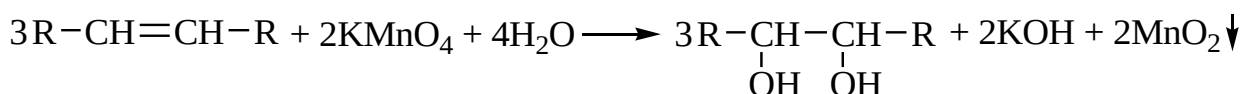
Yonish reaksiyasi. Ular yondirilganda CO_2 va H_2O hosil bo‘ladi:



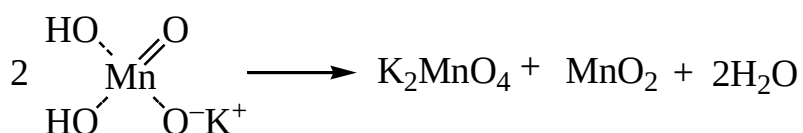
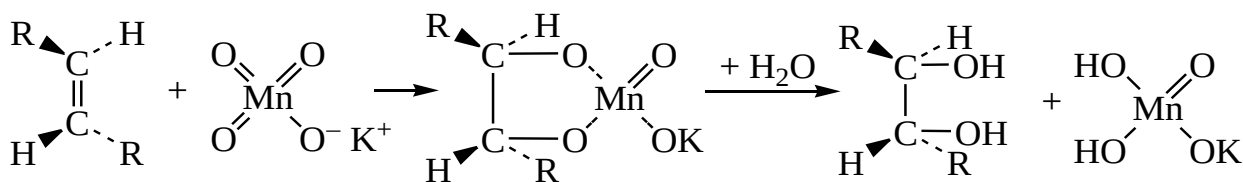
Umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



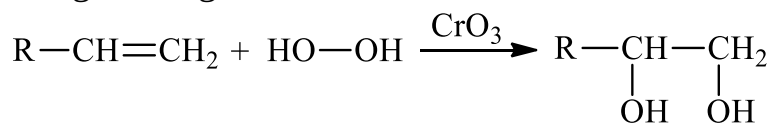
Gidroksillash. Alkenlar ishqoriy muhitda kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlanganda 1,2-diollar (glikollar) hosil bo‘ladi (E.E. Vagner, 1888-yil):



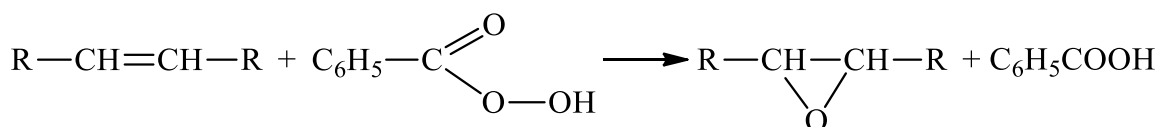
Bu reaksiya $\text{C}=\text{C}$ bog‘ini aniqlash uchun sifat reaksiyasi bo‘lib, stereoselektiv (ikkita OH-guruhining sin-birikishi bilan) kechadi, ya’ni oksidlovchi qo‘sh bog‘ uglerod atomlariga alken molekulasini tekisligining bir tomonidan (pastdan yoki yuqoridan) hujum qiladi.



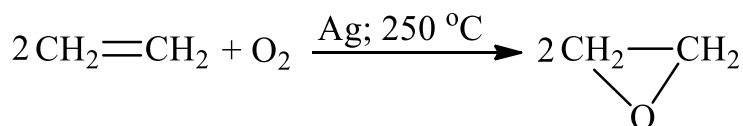
Alkenlarni CrO_3 , OsO_4 va boshqa katalizatorlar ishtirokida vodorod peroksidi bilan ham glikollargacha oksidlash mumkin:



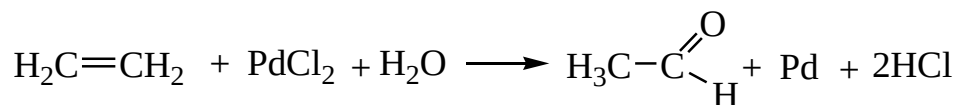
Epoksidlash. Alkenlar peroksibenzoy kislota va boshqa peroksikislotalar bilan oksidlanganda epoksidlarni hosil qiladi (N.A. Prilejyev, 1909-yil).



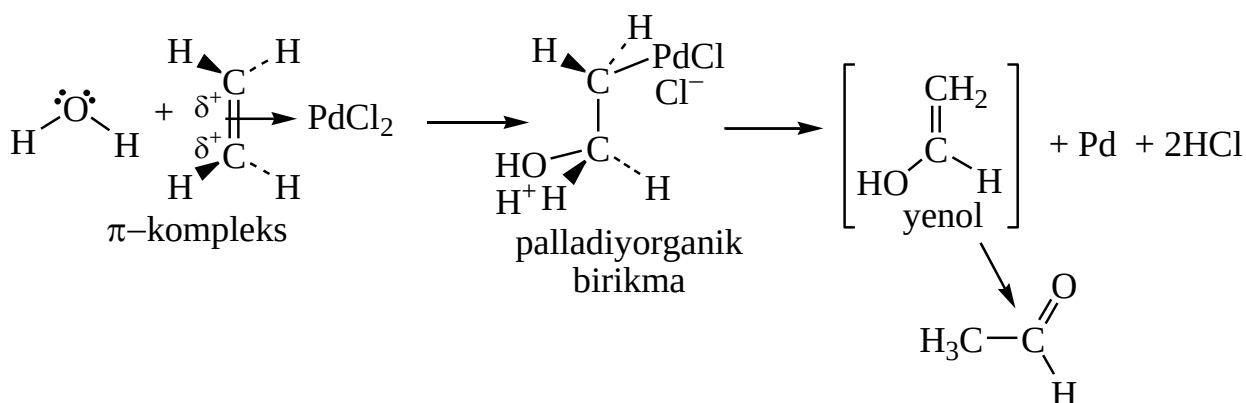
Etilenni sanoatda 250°C da tarkibida kumush tutgan katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab etilen oksidi olinadi:



Palladiy tuzlari ishtirokida oksidlash. Alkenlar palladiy tuzlari ishtirokida suv bilan reaksiyaga kirishib, aldegid yoki keton va palladiy hosil qiladi:

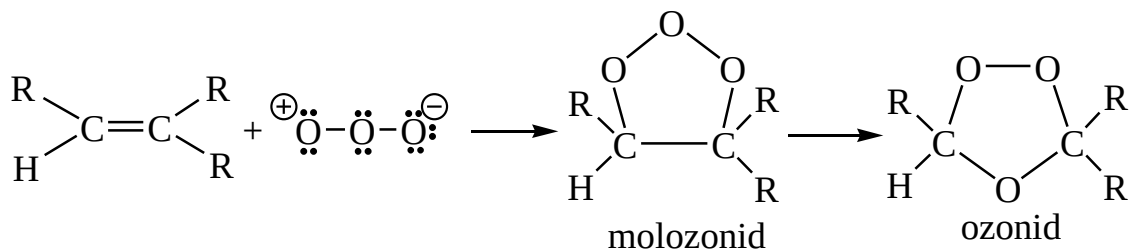


Reaksiya mexanizmi: PdCl_2 etilen bilan qo'sh bog'i faollashgan π -kompleksni hosil qiladi. π -Kompleks suvni biriktirib, palladiyorganik birikmaga aylanadi. Uning parchalanishidan esa sirka aldegid va palladiy hosil bo'ladi. Shunday qilib, suvli eritmada etilen palladiy va mis tuzlari ishtirokida kislorod bilan oksidlanadi. Takomillashtirilgan bu usul yordamida sanoatda etilendan sirka aldegid olinadi:

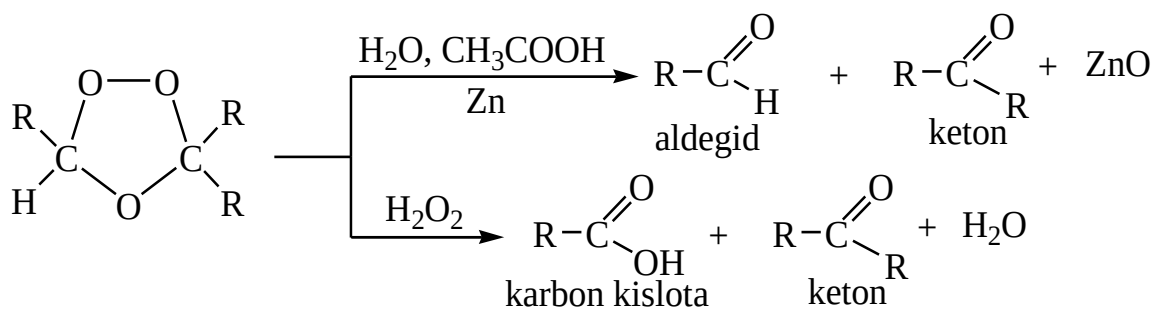


Ozonoliz. Ozonlash alkenlar molekulasidagi qo'sh bog'ning holatini aniqlashda va preparativ sintezlarda keng qo'llaniladi. Ozonoliz ikki bosqichda boradi:

1-bosqichda 5-10 % ozon bilan kislorod aralashmasi past harorat (-78°C)da alkenning inert erituvchidagi eritmasi (odatda quruq muz bilan izopropil spirt aralashmasi)ga yuboriladi. Bu reaksiya natijasida qo'sh bog'ga 1,3-dipolyar siklobirikish hisobiga molozonid hosil bo'ladi. Molozonid beqaror bo'lib, hatto past haroratda ham ozonidga qayta guruhlanadi:

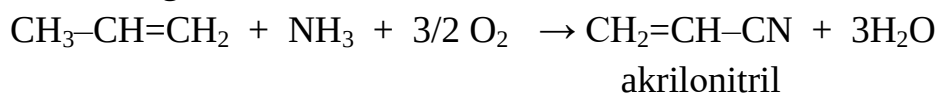


2-bosqichda ozonidning rux kukuni bilan sirka kislotaning suvdagi 50 % li eritmasida parchalanishidan aldegid va ketonlar, reaksiya jarayonida ozonid suv ta'sirida ajraladigan H_2O_2 ishtirokida parchalanib karbon kislotalar va ketonlar hosil qiladi:



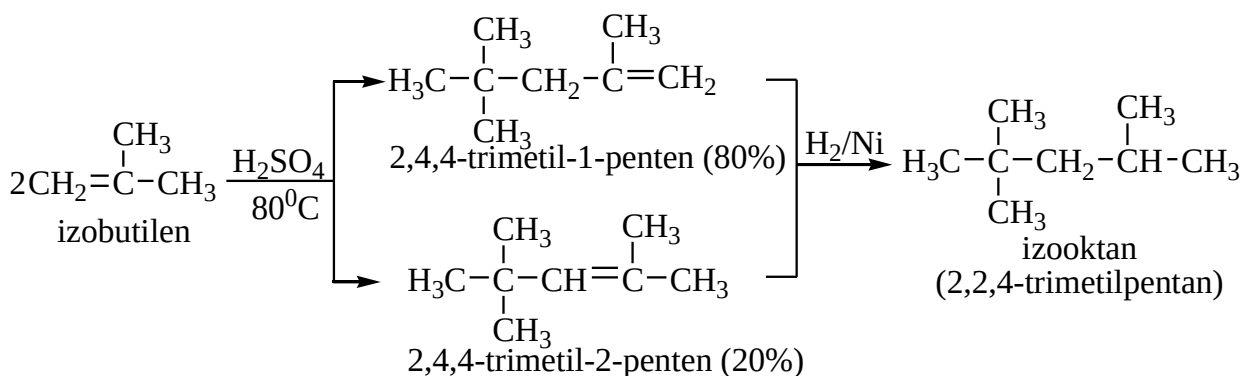
Ushbu reaksiya maxsulotlari o'rganilib, alken strukturasi to'g'risida xulosa chiqariladi.

Oksidlab ammonolizlash. Alkenlarni geterogen katalizatorlar (vismut, surma va qalayning fosformolibdenli tuzlari) ishtirokida ammiak va havo kislorodi ta'sirida oksidlaganda nitrillar hosil bo'ladi:



Oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari

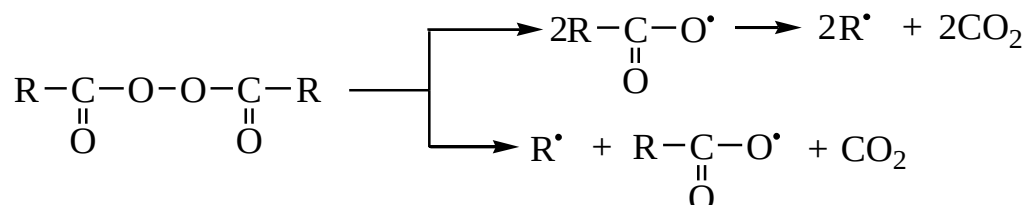
Polimerlanish ko'p sonli monomer molekulalarining o'zaro kimyoviy birikib, yuqori molekulyar modda – polimer zanjirini hosil qilish jarayonidir. Alkenlardan eten, propen va butenlar monomerlar sifatida keng ishlatiladi. Ularning polimerlanish reaksiyalari **bosqichli** va **zanjirli** bo'ladi. Zanjirli polimerlanish **radikal** va **ionli** (tirik) polimerlanishga, ionli polimerlanish esa o'z navbatida **kationli** va **anionli** polimerlanishga bo'linadi. A.M. Butlerov izobutilenning sulfat kislota ishtirokida dimerlanish va trimerlanishini o'rganish natijasida alkenlarning polimerlanish reaksiyalariga oson kirishishini aniqladi. Izobutilenning dimerlanishidan hosil bo'lgan to'yinmagan mahsulotlarni katalitik gidrogenlab, sanoatda izooktan olinadi:



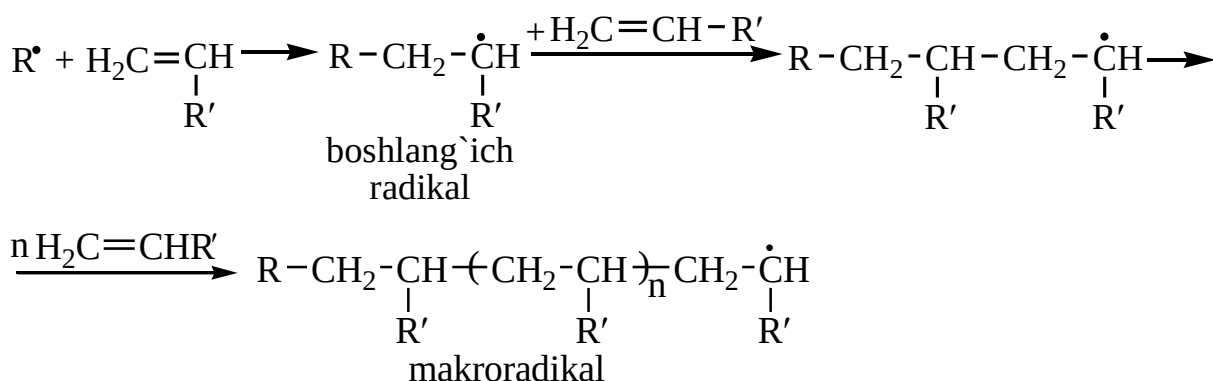
Bosqichli polimerlanishda monomer molekulalarining o'zaro birikishi natijasida zanjirning o'sishi asta-sekin davom etadi. Bunday reaksiyani istalgan vaqtda to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer va tetramer kabi oraliq birikmalarni ajratib olish mumkin. Bosqichli polimerlanish usuli bilan olingan oligomerlar va polimerlarning o'rtacha molekulyar massalarining qiymati zanjirsimon

polimerlanish usuli bilan olingan polimerlarning o'rtacha molekulyar massalaridan ancha kichik bo'ladi. Molekulyar massasi katta bo'lgan polialkenlar sanoat miqyosida erkin radikalli mexanizm bo'yicha boradigan zanjirli polimerlanish usuli bilan olinadi. Alkenlarning radikal polimerlanishi initsiatorlar (peroksidlar, diazobirikmalar), yuqori harorat (600-700°C), α -, β -, γ -nurlar ta'sirida boshlanadi va quyidagi sxema bo'yicha uch bosqichda boradi:

1. Zanjirni initsiirlash:

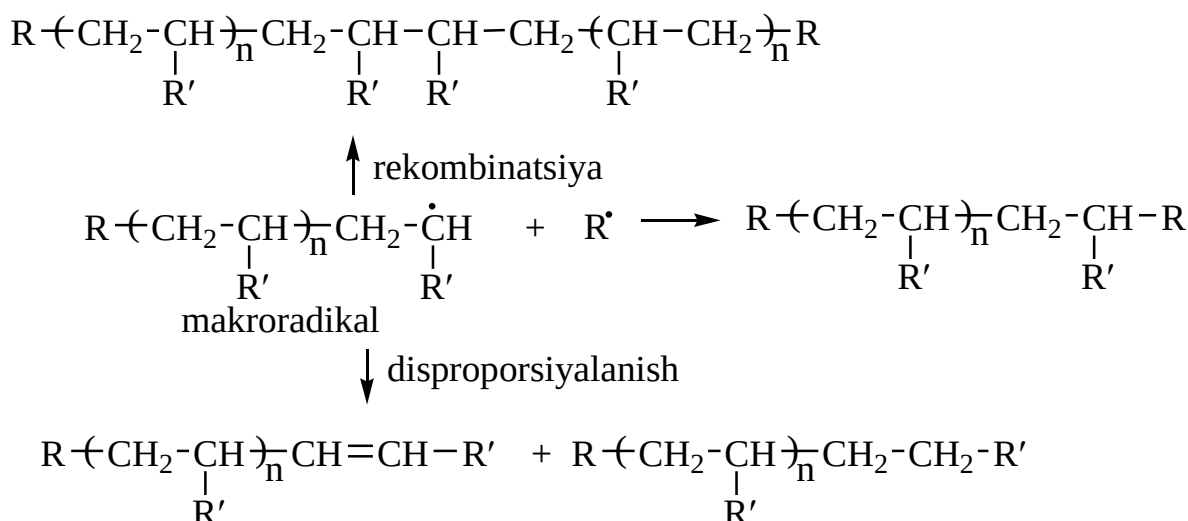


2. Zanjirning o'sishi:



Reaksiyaning birinchi bosqichi nisbatan sekin, ikkinchi bosqichi esa juda tez boradi.

3. Zanjirning uzilishi:



Alkenlarning radikal polimerlanishida zanjir tarmoqlangani sababli hosil bo'ladigan polimerlarning mexanik xossalari unchalik yaxshi bo'lmaydi. Alkenlarning *kationli* polimerlanishi initsiirlash katalizatorlari (H_2SO_4 , BF_3 , AlCl_3 ,

–100°C da BF_3 katalizatorligi va suv sokatalizatorligida boradigan izobutilenning kationli polimerlanish mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin:

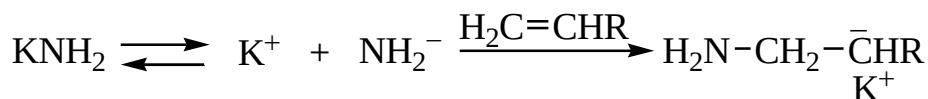

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{C}-\right]_n-\text{CH}_2-\text{C}^+ \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow[\text{-BF}_3]{\text{BF}_3\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{C}-\right]_n-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

$$\xrightarrow[\text{-H}^+]{\text{BF}_3\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\left[\text{CH}_2-\text{C}-\right]_n-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

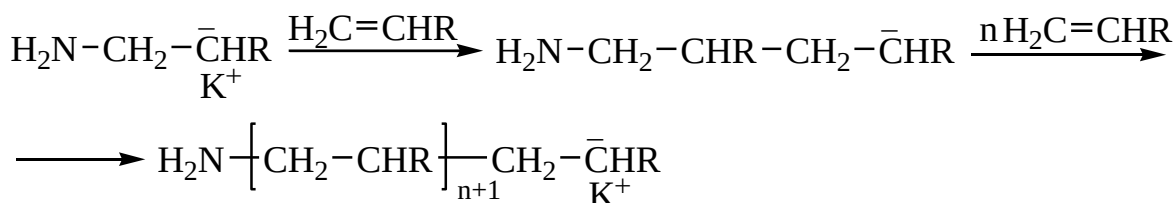
Alkenlarning *anionli* polimerlanishi asoslar, ishqoriy metallar, metallorganik birikmalar, ishqoriy metallarning amidlari ishtirokida oraliq karbanion hosil bo‘lish

bosqichi orqali boradi. Suyuq ammiak muhitida KNH_2 katalizatorligida alkenlarning anionli polimerlanishi quyidagicha boradi:

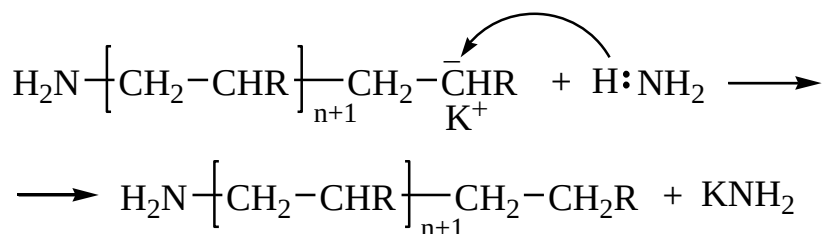
1. *Initsirlash:*



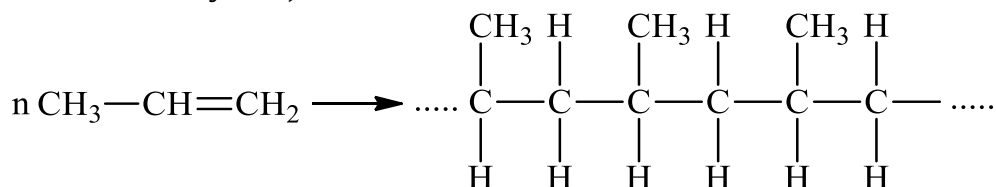
2. *Zanjirning o'sishi:*



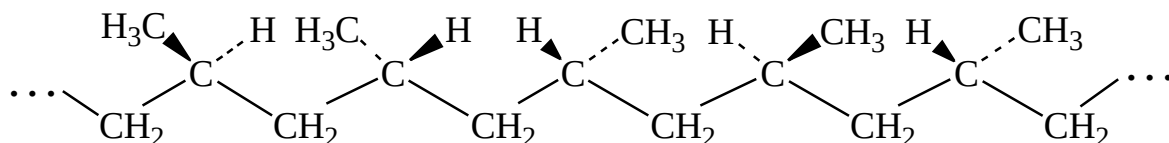
3. *Zanjirning uzilishi:*



Propilenni 60-70°C harorat va 6-10 atm. bosimda Siglarning kompleks katalizatorlari $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ va TiCl_4 yoki $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl} + \text{TiCl}_3$] ishtirokida benzin yoki *n*-geptan muhitida polimerlab stereoregulyar tuzilishli polipropilen olinadi (J. Natta, 1955-1956-yillar)



Polipropilenning muhim texnikaviy xususiyatlari (mustahkamligi, issiqqa va uzilishga chidamliligi) uning fazoviy tuzilishiga bog'liq. Fazoviy tuzilishiga ko'ra polipropilen ataktik, izotaktik va sindiotaktik bo'ladi. Agar metil guruhlari molekula tekisligining ikki tomonida tartibsiz joylashgan bo'lsa, bunga ataktik polipropilen deyiladi:

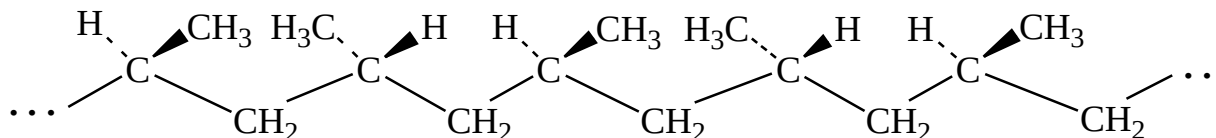


ataktik polipropilen

Agar zanjirdagi radikallarning fazoviy joylashishi tartibli bo'lsa, bunday polimerlarga stereoregulyar polimerlar deyiladi. Stereoregulyar polimerlar

[illegible]

Sindiotaktik polimerlarda metil guruhlarini tekislikning ikki tomonida tartibli joylashgan:



Stereoregulyar polipropilenda makromolekulalar bir-biriga zichroq joylashgan. Bu esa polimerni pishiq va issiqqa chidamliligini oshiradi.

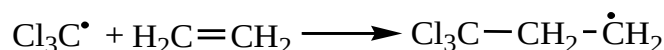
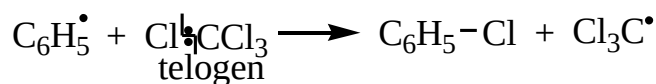
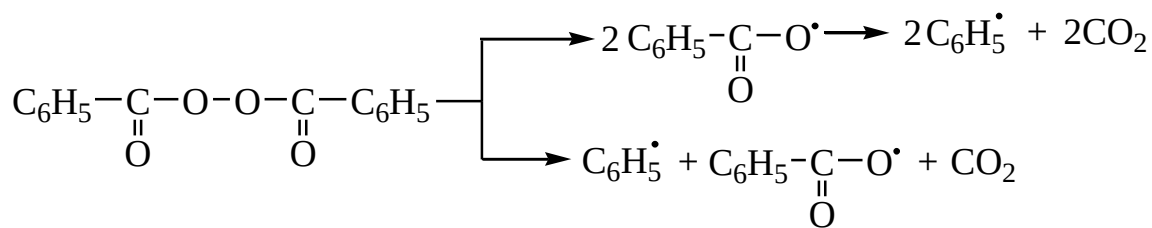
Telomerlanish. Polimer makromolekulasining ikki tomoniga birikib, zanjir o'sishini to'xtatadigan to'yingan poligalogenli birikmalar telogenlar deyiladi.

$$\text{AB} + n \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow \text{A} \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n \text{B}$$

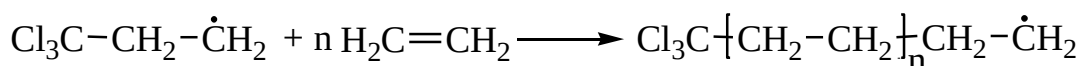
telogen monomer telomer yoki oligomer

bu yerda
n=1,2,3
va hokazo.

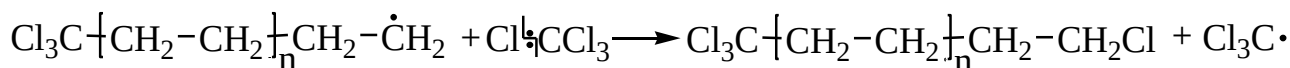
1. *Initsirlash:*



2. Zanjirning o'sishi:

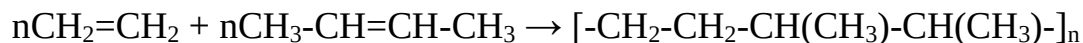


3. Zanjirning uzilishi:

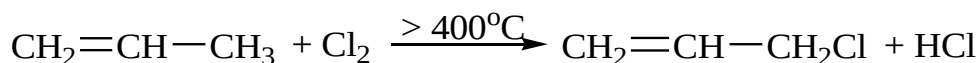


Demak, telomerlanish reaksiyasida to'yingan birikma (telogen) ikki qismga parchalanadi va bu qismlar hosil bo'ladigan oligomer molekulasining ikki uchiga birikadi.

Boshqa alkenlarning telomerlanishi ham bosim ostida, qizdirish bilan olib boriladi. Hosil bo'ladigan telomerlar aralashmasining tarkibi alkenning reaksiyaga kirishish qobiliyatiga, radikalning faolligiga, reagentlar nisbati va reaksiya sharoitiga bog'liq. Telomerlanishda monomerlar sifatida birinchi navbatda etilen va α -alkenlar, telogenlar sifatida esa CCl_4 , CHCl_3 , $\text{Cl}_3\text{C}-\text{Br}$, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{I}$ ishlatiladi. Telomerlanish katta amaliy ahamiyatga ega. Uning yordamida boshqa usullar bilan olinishi qiyin bo'lgan turli yuqori bifunksional birikmalar (glikollar, dikarbon kislotalar, aminokislotalar, gidroksikislotalar)ni oddiy xomashyolardan osonlik bilan sintez qilish mumkin. Agar polimerlanishda 2 xil alken olinsa qo'sh polimerlanish deb ataladi. Belgilangan xossaligi polimerlar olishda bu usuldan foydalaniladi. Qo'sh polimerlanishga misol tariqasida etilen va buten-2 ning polimerlanishini ko'rishimiz mumkin:

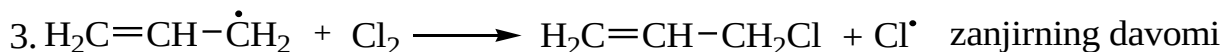
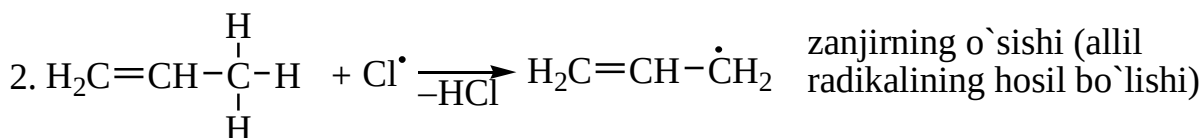
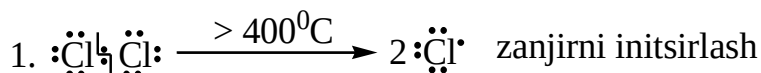


O'rin olish reaksiyalari. 400°C dan yuqori haroratda alkenlar galogenlar bilan radikal o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Masalan, xlor va propilen aralashmasidan 82 % unum bilan allil xlorid hosil bo'ladi (M.D. Lvov reaksiyasi):

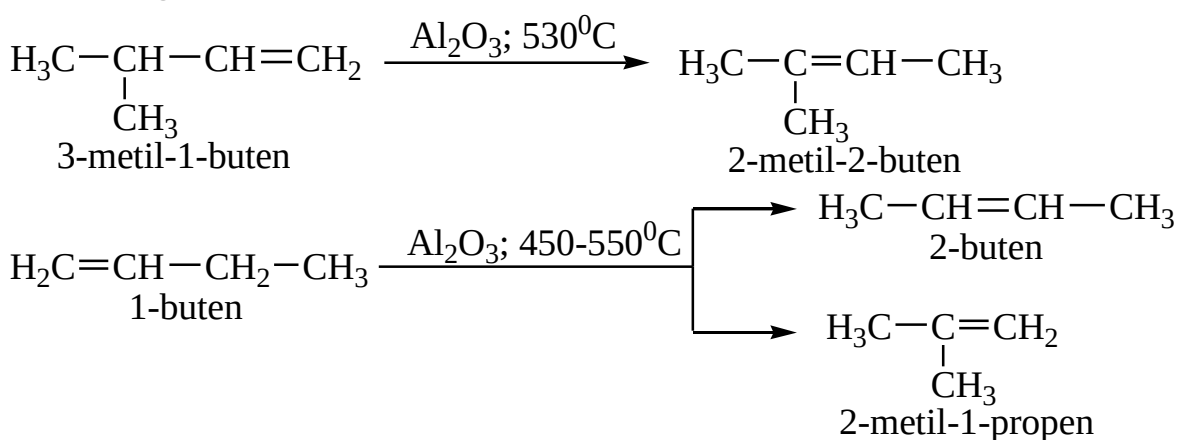


Bu reaksiya mezomer (p, π -tutashish) effekti tufayli yuqori barqarorlikka ega allil radikalining hosil bo'lishi bilan zanjirli radikal o'rin olish (S_R) mexanizmidan

boradi. 400⁰C dan yuqori haroratda xlor molekulasini gomolizga uchraydi va radikallar hosil bo'ladi. Reaksiya uch bosqichda kechadi:



Izomerlanish reaksiyalari. Alkenlar katalizatorlar (ZnCl_2 , Al_2O_3 , AlCl_3) ishtirokida qizdirilganda uglerod zanjiridagi qo'sh bog', ba'zan alkil guruhi siljiydi va ularning izomerlari hosil bo'ladi:

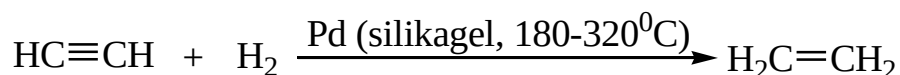


Muhim vakillari

Etilen– rangsiz, kuchsiz hidli, suvda kam eriydigan gaz. U organik sintezning turli mahsulotlarini olishda muhim va arzon xomashyodir.

Etilendan qishloq xo'jaligida keng foydalaniladi. U issiqxona havosiga qo'shilganda **chala pishgan** mevalar (pomidor, sitrus mevalar)ni yetilishini tezlashtirish vazifasini bajaradi.

Uning ko'p miqdori polietilen, etilen oksid va etil spirti olishda sarflanadi. Etilen sanoatda neftning kreking gazlari (17-20% gacha bo'ladi)dan olinadi. Atsetilenni selektiv gidrogenlab, etilen olish usuli ham ishlab chiqilgan:



Propilen (propen)– kuchsiz hidli, rangsiz gaz bo'lib, ahamiyati jihatidan alkenlar orasida etilendan keyinda turadi. Sanoatda neftning kreking gazlari (5-8%)dan olinadi. Toza propilen propanni degidrogenlash bilan sintez qilinadi. U organik sintezda bir qator muhim mahsulotlar (izopropilbenzol, izopropil spirt, glitserin, atseton, fenol, epixlorgidrin, akrilonitril, sintetik kauchuk)ni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Butenlar. Butenlar neftning qayta ishlash mahsulotlarini kreking qilish jarayonida hosil bo'ladi. Butenlar kuchsiz hidli, rangsiz gazlardir. Buten-1 va buten-2 asosan 1,3-butadiyenni, shuningdek, butil spirtlar, butandiollarni olishda ishlatiladi. Izobutilendan poliizobutilen, izopren va izooktan olinadi.

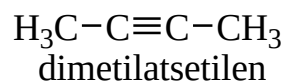
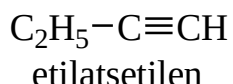
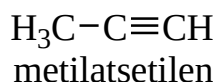
4-BOB. ALKINLAR

Molekulasida bitta uch bog' tutgan uglevodorodlar **alkinlar** (atsetilen uglevodorodlar) deyiladi. Ularning umumiy formulasi C_nH_{2n-2} bo'lib, gomologik qatori atsetilendan boshlanadi.

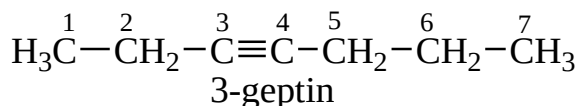
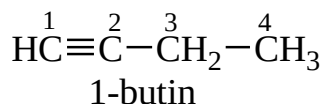
Uchbog' tutgan uglerod atomlari sp gibridlangan bo'lib, to'g'ri chiziq shaklda 180° burchak hosil qiladi.

4.1. Nomlanishi va izomeriyasi

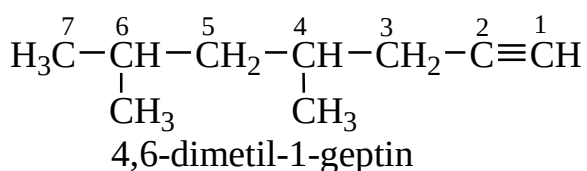
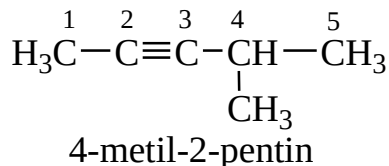
Ayrim alkinlarning tasodifiy nomlari hozir ham ishlatiladi: $H-C\equiv C-H$ atsetilen. Ratsional nomenklaturaga ko'ra bu uglevodorodlar atsetilenning hosilalari deb qaraladi:



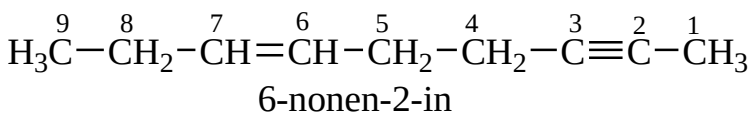
Sistematik nomenklaturaga ko'ra atsetilen uglevodorodlar **alkinlar** deyiladi. Uglerod zanjiri tarmoqlanmagan alkinlarning nomlari tegishli alkanlar nomidagi **-an** qo'shimchasini **-inga** almashtirish va uchbog' joylashgan uglerod atomi raqamlash bilan hosil qilinadi. Uglerod zanjirini raqamlash uch bog'ga yaqin tomondan boshlanadi:



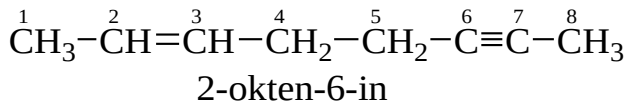
Tarmoqlangan zanjirli atsetilen uglevodorodlarni nomlashda ularni tarmoqlanmagan zanjirli alkinlarning hosilalari deb qarash lozim. Uch bog' tutgan zanjir asosiy zanjir hisoblanadi va uni raqamlash uch bog' yaqin tomondan boshlanadi:



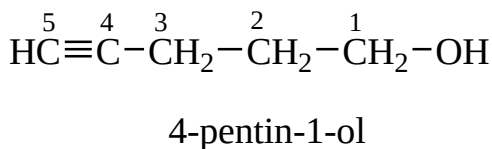
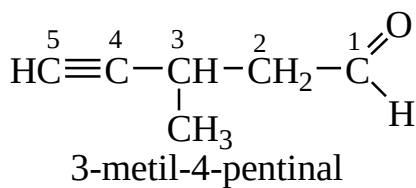
Agar uglevodorodning ham qo'sh bog'i, ham uch bog'i bo'lsa, uni nomlashda **-en**, **-in** qo'shimchalaridan foydalaniladi. Bunday uglevodorodlar zanjirini raqamlashda qo'sh bog' va uch bog' o'zni turlicha bo'lib, **"in"** kichik songa ega bo'lsa, zanjir shu tomondan nomerlanadi:



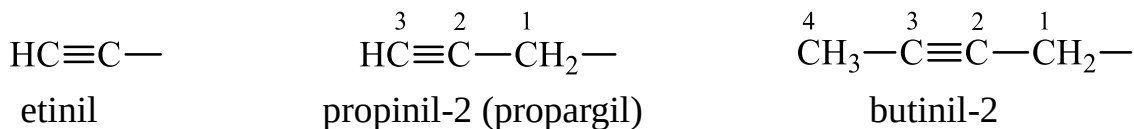
Qo'sh bog' va uch bog' zanjir chetidan baravar uzoqlikda joylashgan bo'lsa, raqamlash qo'sh bog' yaqin tomondan boshlanadi:



Uch bog‘i va $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$ yoki $-\text{OH}$ singari funksional guruhi bor birikmalar quyidagicha raqamlanadi va nomlanadi:

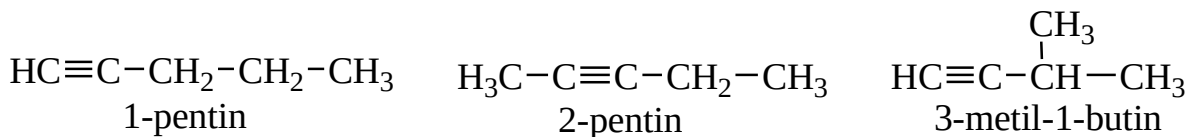


Alkinlarning bir valentli radikallari (alkinillar)ni nomlash uchun ularning nomiga **-il**qo'shimchasi qo'shiladi. Zaruriyat tug'ilganda uch bog'ning holati ko'rsatiladi. Bunda raqamlash erkin valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:



Alkinlarda uglerod skeletining va uch bog‘ning holat izomeriyasi uchraydi. Alkinlarning izomerlanish reaksiyasi (uch bog‘ning siljishi yoki 2ta qo‘sh bog‘ga aylanishi) ni **A.E.Favoriskiy** kashf qilgan.

Masalan, C_5H_8 - propilatsetilenning quyidagi izomerlari bor:



1-pentin 2-pentindan uch bog‘ning zanjirdagi holati bilan, 1- va 2-pentinlar 3-metil-1-butindan uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi.

4.2. Olinish usullari

Atsetilen va uning gomologlari tabiatda erkin holda uchramaydi. Ular quyidagi sintetik usullar bilan olinadi.

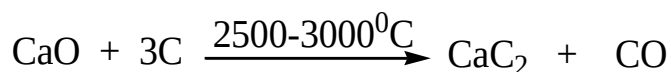
A. Laboratoriya usulari

Karbidlar (atsetilenidlar) ning CaC_2 va Mg_2C_3 vakillari gidrolizlanib alkin hosil qiladi.

Kalsiy karbidga suv ta'sir ettirilganda atsetilen hosil bo'ladi (F. Vyoler, 1862-yil):

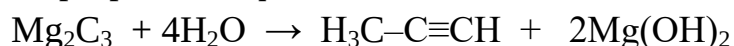


Kalsiy karbid so'ndirilmagan ohakni ko'mir bilan qizdirib olinadi:



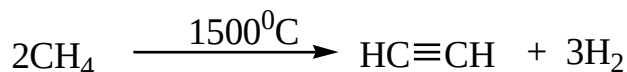
Kalsiy karbidning olinishi ko'p elektr energiyani talab qiladi. Shuning uchun karbid usuli atsetilenga bo'lgan ehtiyojni to'la qondira olmaydi.

Boshqa metallarning karbidlariga suv ta'sir ettirilganda ham alkinlar hosil bo'ladi. 1831-yilda G. Devi kaliy karbidga suv ta'sir ettirib, birinchi marta atsetilenni oldi. SrC_2 va BaC_2 ham suv bilan CaC_2 kabi reaksiyaga kirishadi. Mg_2C_3 esa suv bilan propin hosil qiladi:



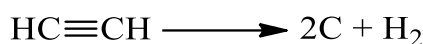
Termokreking usuli

Tabiiy gaz tarkibidagi metanni yuqori haroratli kreking qilganda atsetilen hosil bo'ladi:



Navoiyazot korxonasida shu reaksiya orqali atsetilen olinadi.

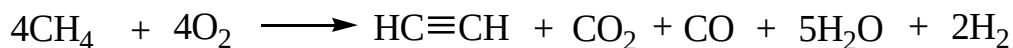
Bu jarayonda hosil bo'lgan atsetilen ham parchalanishi mumkin:



Shuning uchun metan yuqori harorat zonasidan tez o'tkaziladi. Shunday qilinganda atsetilen parchalanishga ulgurmaydi. Metanni elektrokrekinglash bilan atsetilen olish elektr yoyi reaktorida olib boriladi. Termik va elektr krekingdan tashqari metanni termooksidlab krekinglash ham ko'p ishlatiladi. Bunda zaruriy issiqlik metanning bir qismini yoqish hisobiga hosil qilinadi:



Metanni kislorodda keramik pechda yoqib, uning harorati $1400-1500^{\circ}\text{C}$ ga yetgandan so'ng kislorod berish to'xtatiladi va metan juda qisqa vaqt ichida reaktordan chiqarilib, aralashma suvdan o'tkaziladi:



Termooksidli kreking atsetilen ishlab chiqarishning eng istiqbolli va tejamli usulidir.

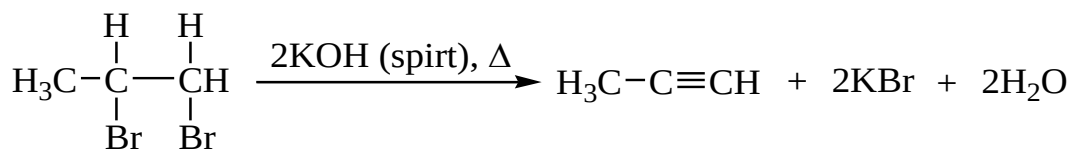
Termokrekingda xomashyo sifatida tabiiy gazdan tashqari har xil uglevodorodlar (etan, propan, butan) va neft mahsulotlari ham ishlatiladi. Masalan, butan kreking qilinganda atsetilendan boshqa muhim birikmalar ham hosil bo'ladi:



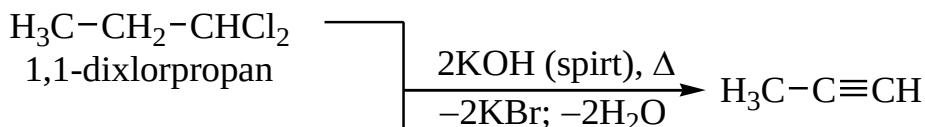
B. Sanoat usuli.

Digalogenalkanlarni degidrogalogenlash

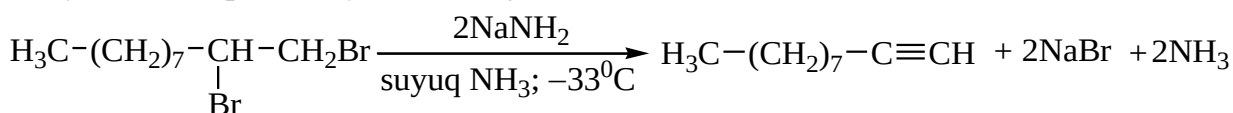
Vitsinal va geminal digalogenalkanlarni o'yuvchi kaliyning spirtidagi eritmasi bilan qizdirganda alkinlar hosil bo'ladi:



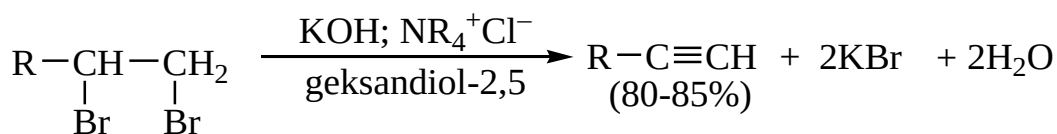
1,2-dibrompropan



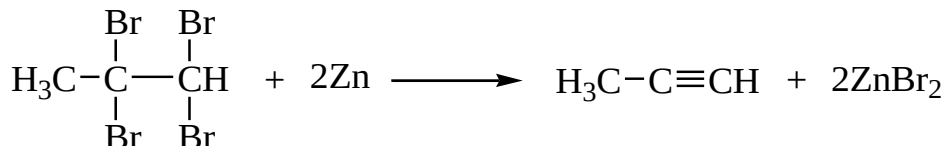
1,2-digalogenalkanlardan 1-alkinlarni sintez qilishda suyuq ammiakdagi natriy amidini qo'llash yaxshi natija beradi:



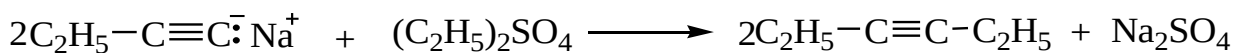
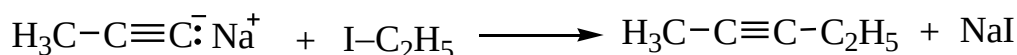
Fazalararo katalizator ishtirokida kaliy gidroksidining geksandiol-2,5 dagi eritmasi ishlatilganda ham 1-alkinlar yuqori unum bilan hosil bo'ladi:



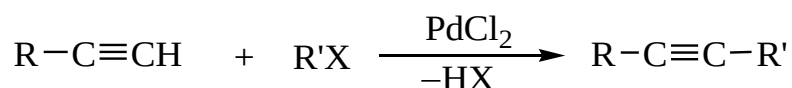
Tetragalogenalkanlarni degalogenlash:



Atsetilen gomologlari atsetilenidlarnialkilgalogenid yoki dialkilsulfatlar bilan alkillab olinadi:



Alkilatsetilen palladiy tuzlari ishtirokida alkilgalogenid bilan bevosita reaksiyaga kirishadi:



Alkinlar Iotsich kompleksi yordamida quyidagicha sintez qilinadi:



Bu reaksiyalar uch bog' tutgan uglerod zanjirini uzaytirish imkonini beradi.

4.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

Etin, propin va butinlar odatdagi sharoitda gaz, C_5H_8 dan $C_{15}H_{28}$ gacha bo'lgani suyuqlik, $C_{16}H_{30}$ dan boshlab yuqori gomologlari qattiq moddalardir. Alkinlarning qaynash va suyuqlanish haroratlari hamda zichligining o'zgarishi qonuniyatlari alkanlar va alkenlarning gomologik qatorlari o'zgarishiga o'xshaydi (4.1-jadval).

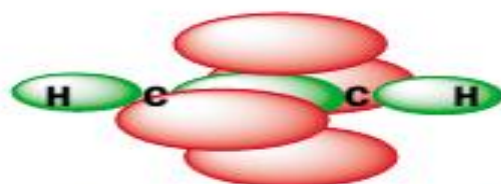
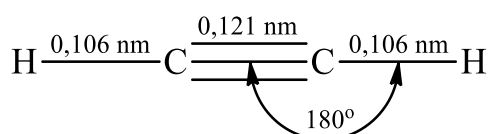
4.1-jadval

Alkinlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, $^{\circ}C$	Qaynash harorati, $^{\circ}C$	Zichligi, g/sm^3 ($0^{\circ}C$ da)
Etin	$HC\equiv CH$	-82	-75	0,620 ($-80^{\circ}C$ da)
Propin	$HC\equiv C-CH_3$	-101,5	-23	0,678 ($-27^{\circ}C$ da)
1-Butin	$HC\equiv CCH_2CH_3$	-122	9	0,678 ($0^{\circ}C$ da)
1-Pentin	$HC\equiv C(CH_2)_2CH_3$	-98	40	0,695
1-Geksin	$HC\equiv C(CH_2)_3CH_3$	-124	72	0,719
1-Geptin	$HC\equiv C(CH_2)_4CH_3$	-80	100	0,733
1-Oktin	$HC\equiv C(CH_2)_5CH_3$	-70	126	0,747
1-Nonin	$HC\equiv C(CH_2)_6CH_3$	-65	151	0,763
1-Detsin	$HC\equiv C(CH_2)_7CH_3$	-36	182	0,770

Alkinlar suvda erimaydi, ligroin, efir, benzol, tetraxlormetan singari erituvchilarda yaxshi eriydi.

Atsetilen molekulasidagi $C\equiv C$ bog'ining energiyasi 810 kJ/mol bo'lib, uzunligi 0,121nm ga teng.



σ bog' uglerod skletida chiziqli holatda

π bog' perpendikulyar holatda

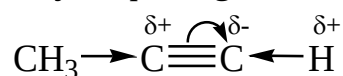
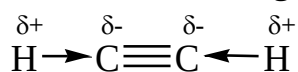


4.1- rasm Atsetilen.

Endi etan, etilen va atsetilenda gibridlanish xarakterining o'zgarishi, ularning tuzilishi va xossalari qanday ta'sir qilishini ko'rib chiqaylik: $\text{CH}_3\text{—CH}_3$; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; $\text{CH}\equiv\text{CH}$ qatorida chapdan o'ngga borgan sari quyidagi o'zgarishlar sodir bo'ladi:

1. C–H bog'larning uzunligi kamayadi (0,110 nm; 0,109 nm; 0,106 nm);
2. C–H bog'ning dipol momenti oshib boradi (0,307D; 0,629D; 1,05D);
3. Uglerod atomlari elektromanfiyligi oshib boradi (2,50; 2,69; 2,75);
4. Kislota xossalari kuchayib boradi - $K_{\text{dis.}} (< 10^{-40}; \sim 10^{-40}; \sim 10^{-22})$.

Atsetilenning C–H bog'larini hosil qilishda s-elektronlarning hisssasi katta. s-Elektronlarning gibridlanishdagi hisssasi qancha katta bo'lsa, gibrid elektronlar yadroga shuncha yaqin joylashadi. Natijada bu elektronlar elektrofillar ishtirokida boradigan kimyoviy reaksiyalarga qiyinroq kirishadi. Ikkinchi tomondan esa atsetilenning molekulasida chiziqli tuzilishga ega bo'lganidan, undagi uglerod yadrolariga nukleofil reagentlar oson hujum qilishi mumkin. Atsetilenda p-elektronlar bir-birini etilendagiga nisbatan kuchliroq qoplagan. Shuning uchun atsetilendagi π -bog' etilendagiga nisbatan mustahkam. Demak, alkinlar elektrofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan qiyinroq kirishadi. Atsetilenda uglerod atomlari orasidagi masofa (0,121 nm) etilendagi (0,133 nm)ga nisbatan qisqa bo'lganidan ularga hujum qiladigan elektrofil reagentlarning reaksiyasi sekin boradi. Lekin alkinlar nukleofil birikish reaksiyalariga alkenlarga nisbatan osonroq kirishadi. sp^2 - va sp^3 -gibridlangan uglerodga qaraganda elektronlarni kuchliroq tortib turadi, natijada atsetilendagi C–H bog'lar etilen va etandagiga nisbatan kuchliroq qutblangan bo'ladi. Shunday qilib, atsetilen molekulasida C–H bog'ning elektron jufti etilendagiga nisbatan ancha kuchli qutblangan. C–H bog'ning bunday qutblanganligi atsetilen va monoalkilatsetilenlarning kislota xossasini namoyon qilishiga olib keladi:

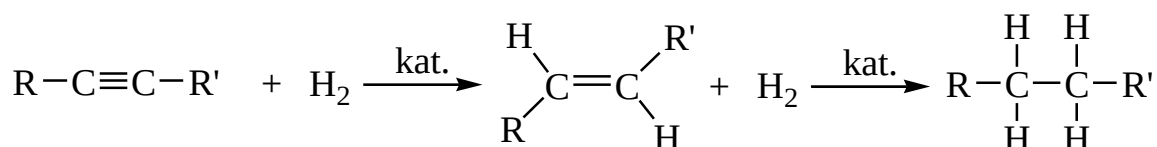


4.4. Kimyoviy xossalari

Alkinlar birikish, polimerlanish, oksidlanish, qaytarilish, almashinish, izomerlanish, kondensatlanish va boshqa reaksiyalarga kirishadi.

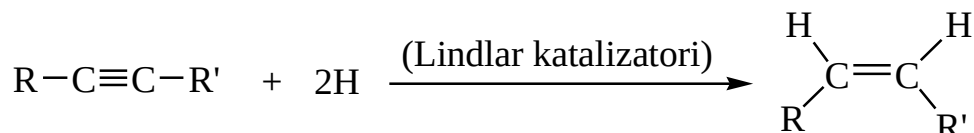
Birikish reaksiyalari:

Gidrogenlash. Alkinlar katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) ishtirokida vodorodni alkenlarga nisbatan oson biriktiradi. Reaksiya ikki bosqichda boradi:

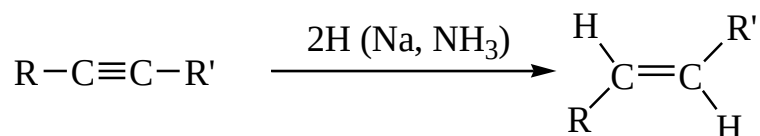


Bu reaksiya nostereoselektiv borib, birinchi bosqichda *sis*- va *trans*-mahsulotlarning aralashmasi hosil bo'ladi.

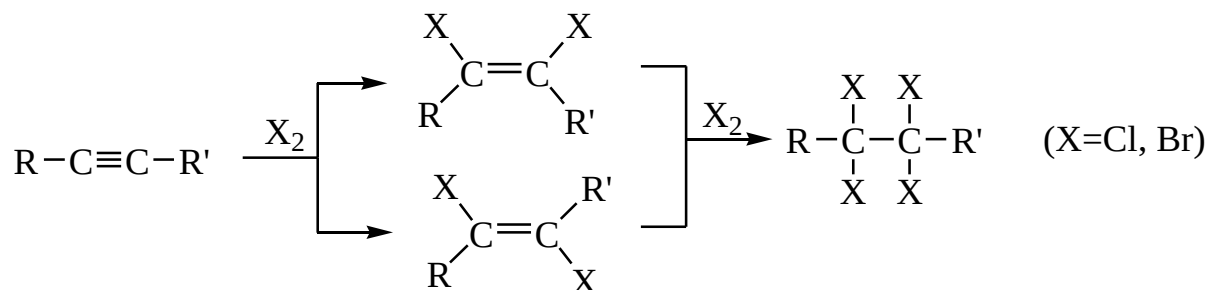
Lindlar katalizatori $[Pb(CH_3COO)_2]$ bilan zaharlangan $Pd/CaCO_3$ ishtirokida faqat uch bog' gidrogenlanadi va vodorodning sin-birikishi natijasida *sis*-alken hosil bo'ladi:



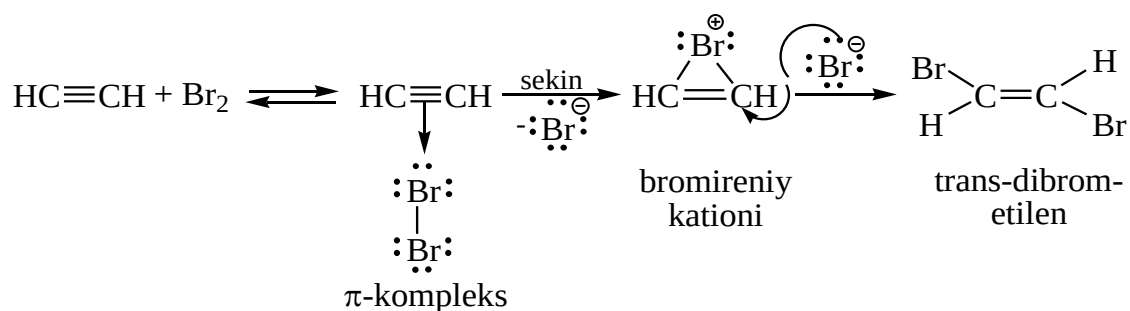
Aksincha, natriy bilan suyuq ammiakda qaytarganda anti-birikish borib, *trans*-alken hosil bo'ladi:



Galogenlash. Alkinlarni galogenlash alkenlarni galogenlashga nisbatan sekin borib, *sis*- va *trans*-digalogenalkenlar hosil bo'ladi. So'ngra ular galogeni biriktirib, tetragalogenalkanlarga aylanadi:

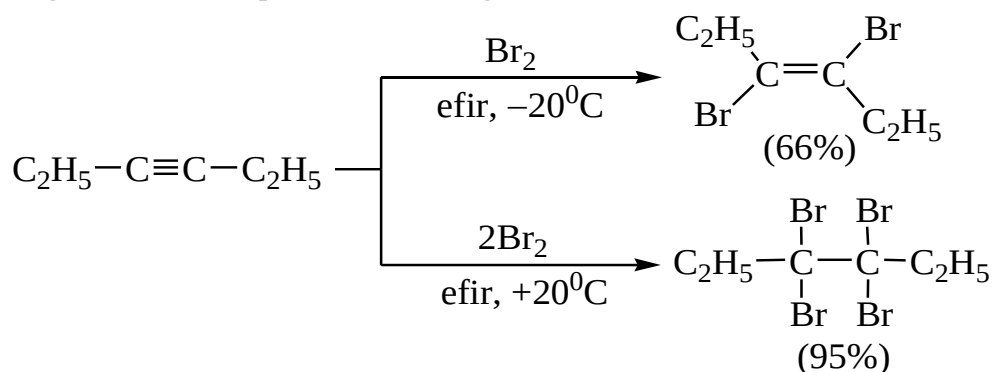


Atsetilenni sirka kislotada bromlash elektrofil birikish (Ad_E) mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi. 1-bosqichda π -kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan va reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydigan 2-bosqichda π -kompleks ko'prikchasi bromireniy kationiga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda brom anioni bromireniy kationidagi bromga qarama-qarshi tomondan hujum qiladi va natijada anti-birikish amalga oshadi:

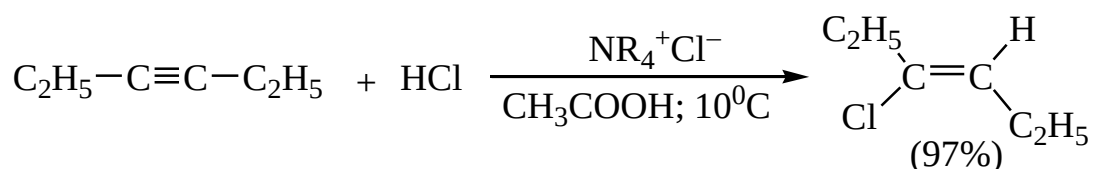


Bromning atsetilen va alkilatsetilenlarga birikishi yuqori stereoselektivlik bilan boradigan reaksiya hisoblanadi.

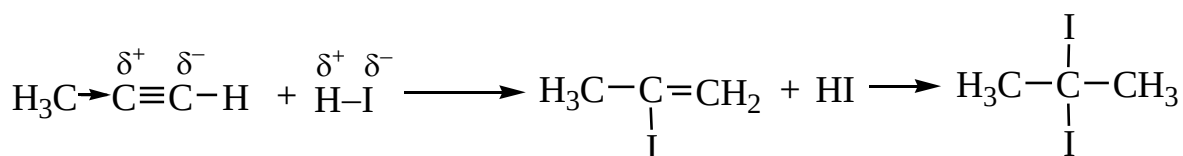
Galogenlashni bosqich bilan amalga oshirish ham mumkin:



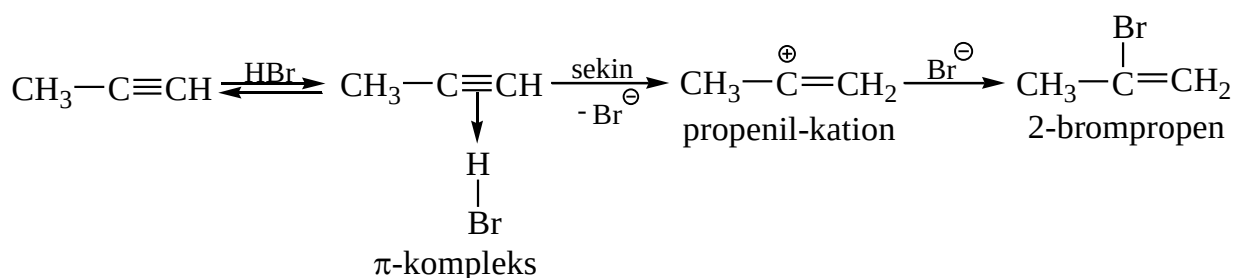
Gidrogalogenlash. Alkinlarni gidrogalogenlaganda sin- va anti-birikish mahsulotlari hosil bo'lishi mumkin. Ularning nisbati alkinning tuzilishiga, erituvchining solvatlanish qobiliyatiga va boshqa omillarga bog'liq. Tetraalkilammoniy yoki litiy galogenidlari ishtirokida asosan anti-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi:



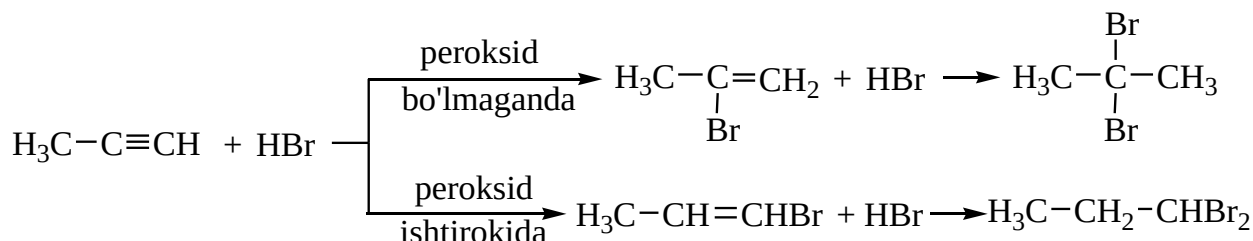
Nosimmetrik alkinlarga vodorod galogenidlar (HI, HCl, HBr) Markovnikov qoidasiga binoan ikki bosqichda birikadi:



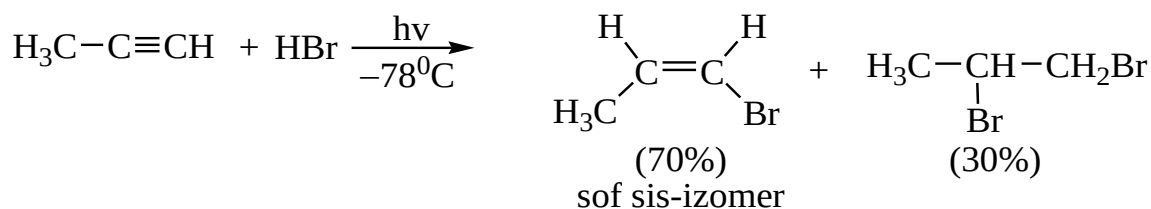
Alkinlarning Markovnikov qoidasiga binoan gidrogalogenlanishi (masalan, bromlanishi) elektrofil birikish (Ad_E) mexanizmidagi uch bosqichda, oraliq propenil-kationining hosil bo'lishi bilan boradi. 1-bosqichda π -kompleks, 2-bosqichda esa propenil-kation hosil bo'ladi. 3-bosqichda karbkation bromid-ion bilan reaksiyaga kirishib, barqarorlashadi, ya'ni reaksiya mahsuloti (2-brompropen) hosil bo'ladi:



Vodorod bromid esa nosimmetrik alkinlarga peroksidlar ishtirokida Markovnikov qoidasiga qarshi birikadi:

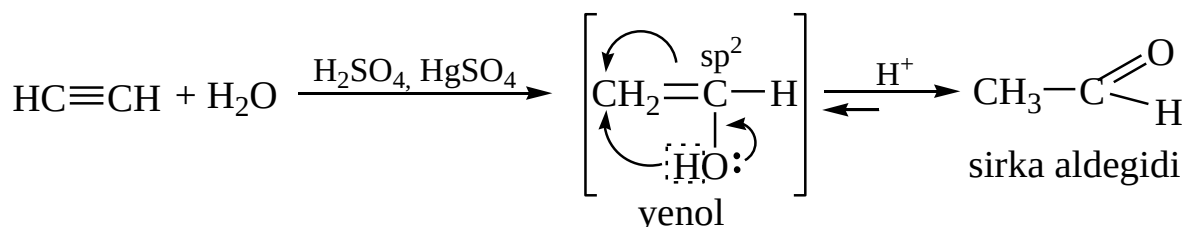


Alkinlarga UB nur ta'sirida vodorod bromidning radikal birikishi quyidagicha boradi:

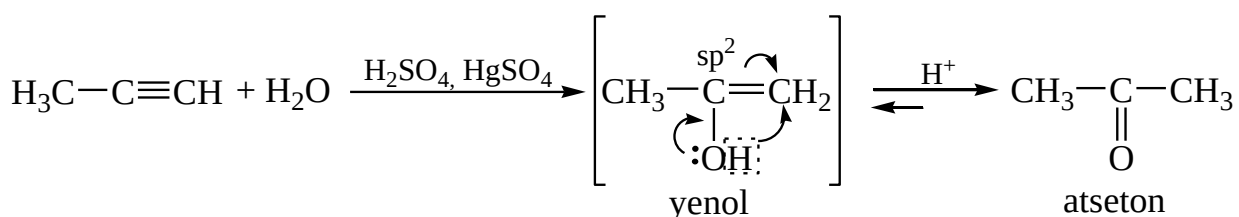


Atsetilenga HCl birikishidan olingan vinilxloriddan sanotda PVX (polivinil xlorid) olinadi va u turmushdagi lenoliumning asosini tashkil etadi. PVX dan oqova suv quvurlari va boshqa materiallar olinadi.

Gidratlash. Alkinlar HgSO_4 ishtirokida sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasida gidratlanadi (M.G. Kuchero, 1881-yil). Birinchi bosqichda suvning $\text{C}\equiv\text{C}$ uch bog'ga nukleofil hujumi natijasida beqaror yenollar hosil bo'ladi. So'ngra yenollar kislota katalizatorligida aldegid va ketonlarga qayta guruhlanadi (A.P. Eltekov qayta guruhlanishi, 1887-yil.):



Atsetilen gomologlarining gidratlanishidan ketonlar hosil bo'ladi. Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:

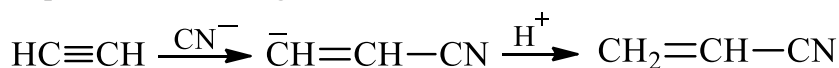


Kucherov reaksiyalarida π -kompleks hosil bo'lmaydi deb taxmin qilinadi.

Nukleofil birikish. Alkenlardan farqli o'laroq, alkinlar nukleofil birikish (Ad_N) reaksiyalariga ham kirisha oladi. Ad_N reaksiyalarda umumiy tezlikni belgilovchi (sekin boradigan) bosqichda hujum qiluvchi zarracha nukleofil hisoblanadi.

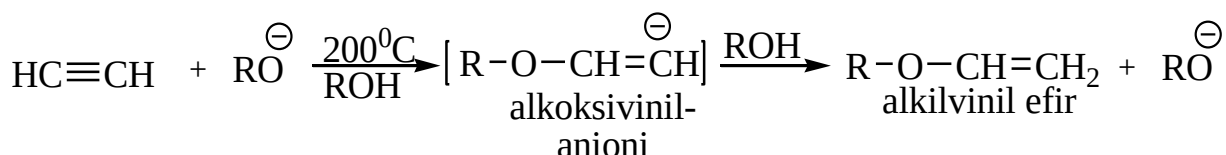
Sianid kislotaning birikishi. Cu_2Cl_2 ishtirokida boradigan bu reaksiya sianid ioninig uch bog'ga nukleofil birikishi bilan boshlanadi.

Ikkinchi bosqichda H^+ anionga birikib akrilonitril hosil bo'ladi:

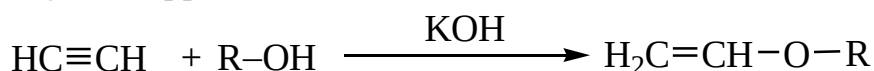


Yaqin o'tmishda bu usul bilan sanoatda akrilonitril olinar edi. Hozirgi vaqtda bu usulni arzon va xavfsiz propilenni oksidlab ammonolizlash (122-bet) usuli butunlay siqib chiqardi. Akrilonitril organik sintezning muhim mahsulotlaridan biridir. Akrilonitril *nitron* tolasini olishda monomer sifatida ishlatiladi.

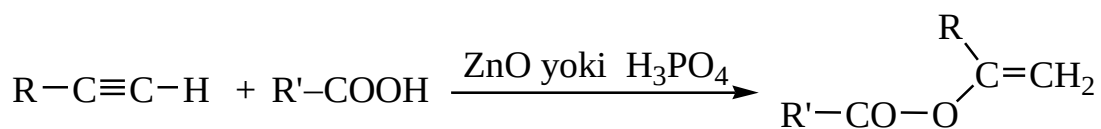
Alkogolyatlar bilan reaksiyasi. Atsetilen qattiq sharoitda ishqoriy metallarning alkogolyatlari bilan spirt muhitida reaksiyaga kirishadi. Dastlab alkogolyat-ion uch bog'ga nukleofil birikib, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli alkoksivinil-anionini hosil qiladi. Bu anion spirt ta'sirida bir zumda protonlanib, vinil efirga aylanadi:



Spirtlarning birikishi. Atsetilen va 1-alkinlar katalizatorlar [ishqoriy metallarning gidroksidlari va alkogolyatlari, shuningdek, simob(II) tuzlari] ishtirokida spirtlarni biriktirib, oddiy alkenil efirlarni hosil qiladi (A.E. Favorskiy, M.F. Shostakovskiy, V. Reppe):

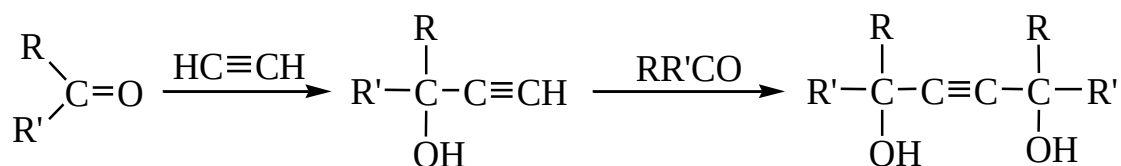


Karbon kislotalarning birikishi. Alkinlarga katalizatorlar (ZnO , H_3PO_4) ishtirokida karbon kislotalarning birikishidan murakkab alkenil efirlari hosil bo'ladi:

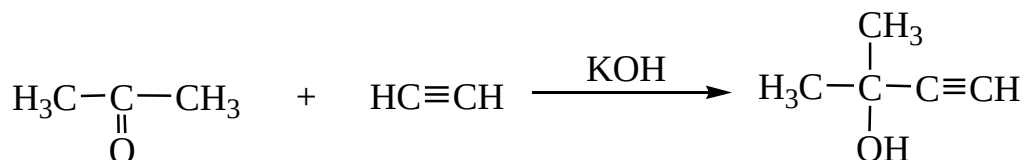


Atsetilenga sirka kislotaning birikishidan sirkavinil efir (vinilatsetat) $CH_2=CH-O-CO-CH_3$ hosil bo'ladi. Vinilatsetat polivinilatsetat olishda monomer sifatida ishlatiladi.

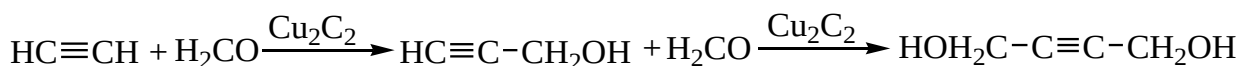
Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen o'yuvchi kaliy va boshqa katalizatorlar ishtirokida, bosim ostida, efir eritmasida aldegid va ketonlar bilan reaksiyaga kirishib, alkinol yoki alkindiollarni hosil qiladi (A.E. Favorskiy, 1900-yil):



Shu reaksiya asosida sanoatda atsetilen va atsetondan 2-metilbutin-3-ol-2 olinadi:

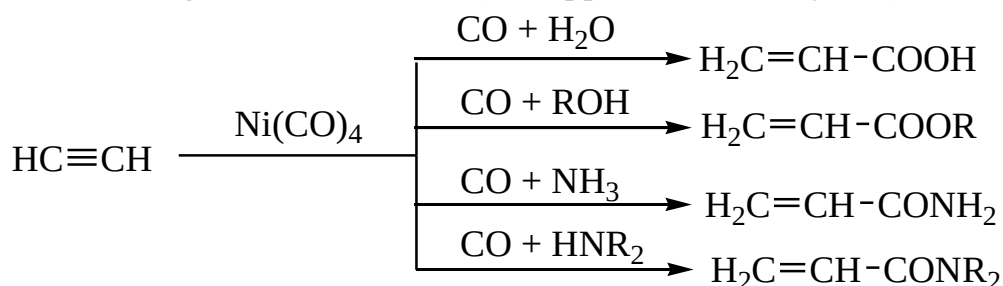


Sanoatda atsetilenni bosim ostida mis atsetilenid yoki mis(I)ning boshqa tuzlari ishtirokida formaldegid bilan reaksiyasidan ikkita muhim mahsulot – propargil spirti va 2-butindiol-1,4 olinadi (V. Reppe, 1925-1945-yillar):



Propargil spirt glitserin olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. 2-butin-1,4-dioldan tetragidrofuran, undan esa 1,3-butadiyen hamda adipin kislota olinadi.

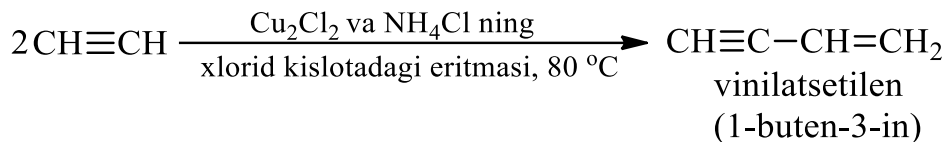
Karbonillash (oksosintez). Metallarning karbonillari katalizatorligida atsetilen uglerod monooksidi va harakatchan vodorod atomi bor birikmalar (suv, spirtlar, ammiak, birlamchi va ikkilamchi aminlar) bilan reaksiyaga kirishganda akril kislota va uning hosilalari olinadi (V. Reppe, 1944-1949-yillar):



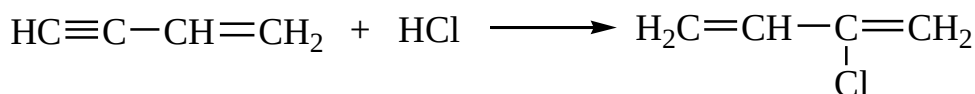
Dimerlanish, siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari

Alkinlar katalizatorlar ishtirokida dimer, halqali trimer va tetramerlar, hamda chiziqli polimerlarni hosil qiladi. Katalizatorlar uch bog'ni faollashtiradi.

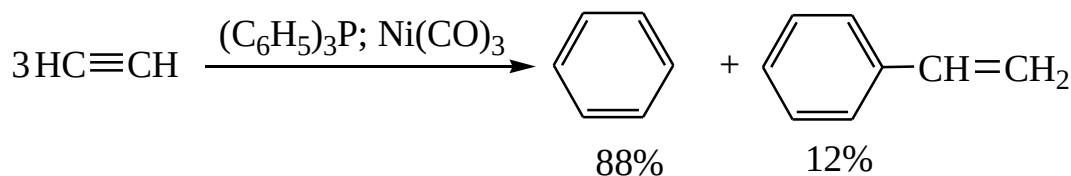
1. Cu_2Cl_2 va NH_4Cl ning xlorid kislotadagi eritmasidan atsetilen o'tkazilganda vinilatsetilen hosil bo'ladi (J. Nyulend, 1931-yil):



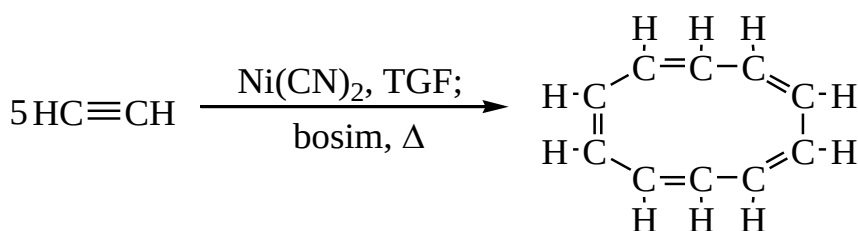
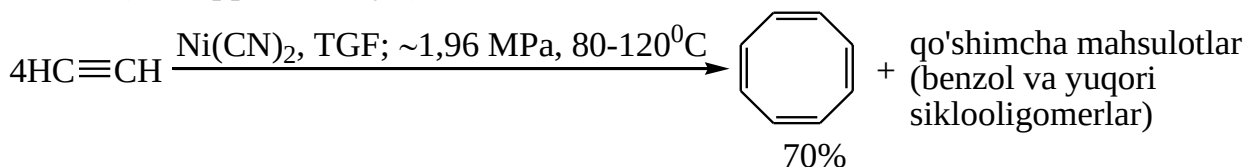
Vinilatsetilendan sanoatda xloropren olinadi, u esa xloroprenli sintetik kauchukning monomeridir:



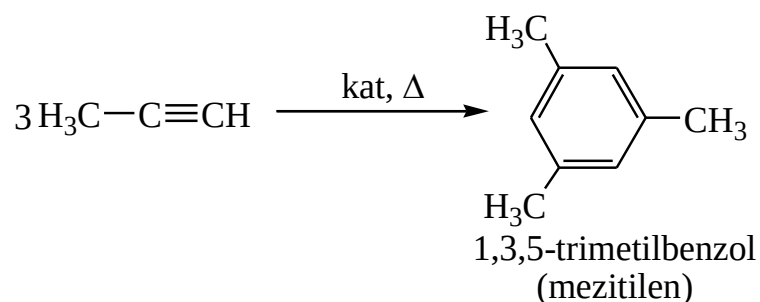
2. Atsetilenning $60-70^\circ\text{C}$ da katalizator ishtirokida siklotrimerlanishidan benzol va stirol hosil bo'ladi:



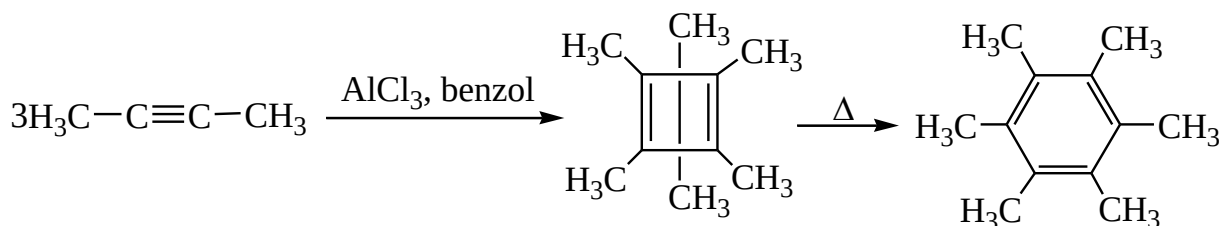
Nikel atsetilenidi yoki nikel sianidning ammiakdagi eritmasi ishtirokidagi atsetilenning reaksiyasidan esa 1,3,5,7-siklooktatetrayen va siklodekapentayen olinadi (V. Reppe, 1949-yil):



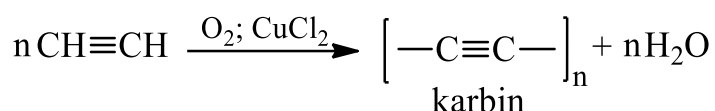
Alkilalkinlarning metallorganik katalizatorlar (Cr, Ni, Co birikmalari) ishtirokida siklotrimerlanish reaksiyalari atsetilenga qaraganda oson boradi:



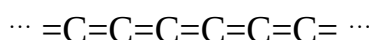
Dimetilatsetilen AlCl_3 ishtirokida benzolda trimerlanib, geksametilbisiklo-[2,2,0]-geksadiyen – Dyuar benzolini hosil qiladi. U esa qizdirilganda geksametilbenzolga izomerlanadi (Sheffer, 1966-yil):



Atsetilen CuCl_2 va oksidlovchilar ishtirokida polikondensatlanish reaksiyasiga kirishganda, karbin hosil bo‘ladi:

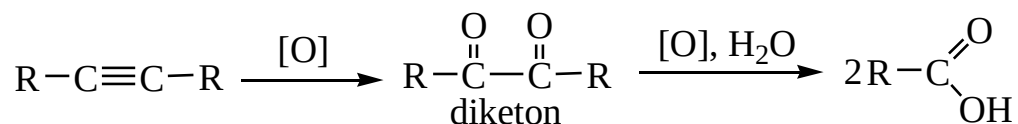


Karbin termik barqaror (2300°C gacha qizdirganda ham o‘zgarmaydi) yuqori molekularli birikma bo‘lib, uning molekulasida faqat sp-gibridlangan holatdagi uglerod atomlaridan tuzilgan. Karbinning polimer zanjirida faqat kumulyativ qo‘sh bog‘lar borligi isbotlangan. Karbinni uglerodning uchinchi allotropik shakl o‘zgarishi deb qarash mumkin:

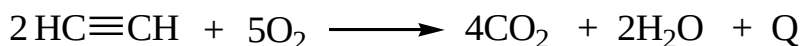


Alkinlarning oksidlanishi

Alkinlar alkenlarga qaraganda oksidlovchilar ta’siriga chidamli. Kuchli oksidlovchilar ta’sirida uch bog‘ uziladi va reaksiyaning oxirgi mahsulotlari – karbon kislotalar hosil bo‘ladi:

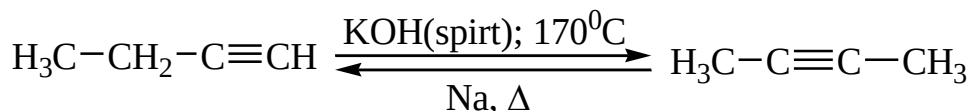


Ba’zan qisman oksidlanish mahsulotlari $-\alpha$ -diketonlarni ajratib olish mumkin. Texnikada atsetilenning sof kislorodda yonishi katta ahamiyatga ega. Chunki bu reaksiya jarayonida ko‘p miqdorda issiqlik ajralib chiqadi:



Umumiy holda: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2} + 1,5n-0,5 \text{O}_2 \rightarrow n \text{CO}_2 + n-1 \text{H}_2\text{O}$

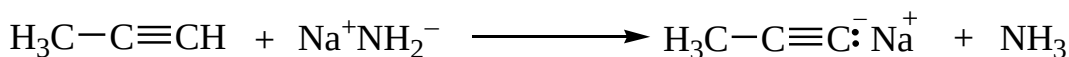
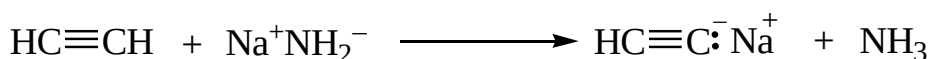
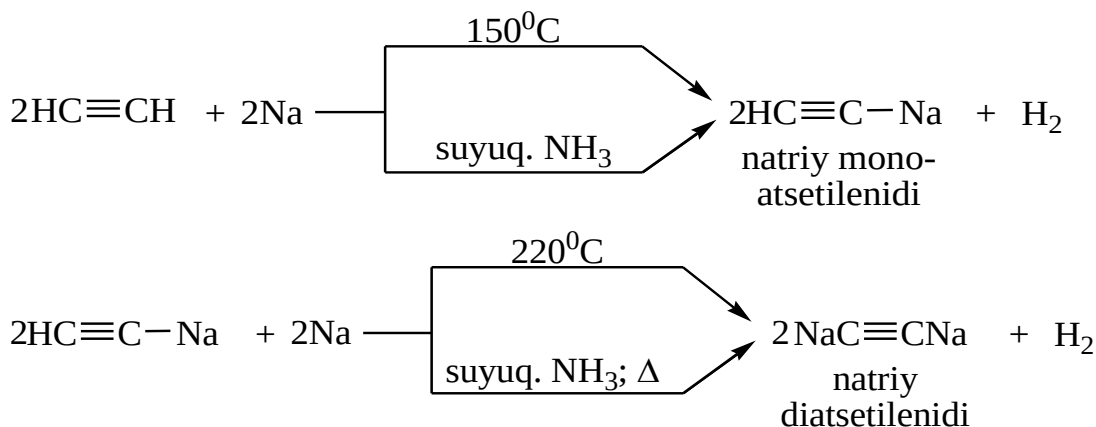
Uch bog‘ning izomerlanishi. Atsetilenning monoalmashingan gomologlari kaliy gidroksidning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda dialmashingan gomologlarga izomerlanadi. Natriy metali bilan qizdirganda teskari reaksiya boradi (A.E. Favorskiy, 1896-yil):



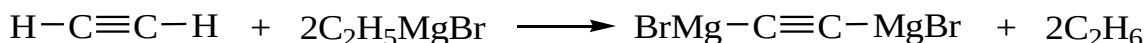
O‘rin olish reaksiyalari

Atsetilen va 1-alkinlar molekulasidagi $\equiv\text{C}-\text{H}$ guruh vodorodlari kuchsiz kislota xossalariga egaligi uchun metallarga almashina oladi. Bu reaksiya *metallash* reaksiyasi deyiladi.

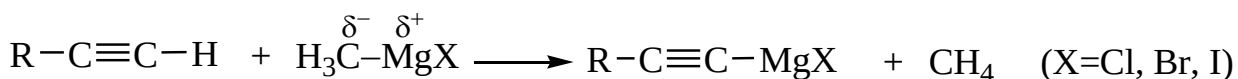
Atsetilen natriy metali bilan yoki yaxshisi natriy bilan suyuq ammiakda reaksiyaga kirishganida uning vodorodi natriyga almashinadi. Hosil bo‘lgan natriy monoatsetilenid natriy bilan reaksiyaga kirishib natriy diatsetilenidga aylanadi:



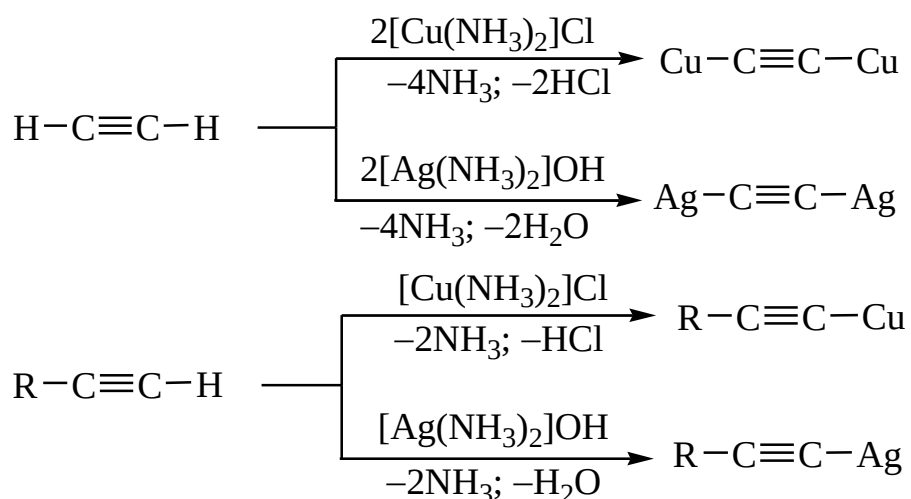
Atsetilenni magniyorganik birikmaning eritmasidan o‘tkazib, uning dimagniygalogenli hosilalari olinadi:



Atsetilenning monoalmashingan gomologlari ham shunday reaksiyaga kirishadi:



Atsetilen va monoalkilatsetilenlar bir valentli mis tuzlarining va kumush oksidning ammiakdagi eritmalari bilan reaksiyasidan kumush atsetilenidi va mis(I) atsetilenidning cho‘kmalari olinadi:



Mis va kumush atsetilenidlar quruq holda beqaror birikmalar bo'lib, qizdirilganda yoki zarba ta'sirida portlab parchalanadi. Kumush atsetilenidlarning hosil bo'lishi $\equiv\text{C}-\text{H}$ guruh uchun sifat reaksiyasi hisoblanadi. Atsetilenidlar turli sintezlarda ishlatiladi. Uch bog' birinchi uglerod atomida joylashmagan bo'lsa yuqoridagi reaksiyalar bormaydi.

Muhimvakillari

Atsetilen. Atsetilen rangsiz gaz, sof holda salgina efir hidiga ega. Uning elementlardan hosil bo'lish issiqligi 243 kJ/mol, yonish issiqligi 1307 kJ/mol ga teng. Atsetilen elementlardan hosil bo'lishida ko'p issiqlik yutilishi va shuning oqibatida yonganda juda katta issiqlik chiqishi sababli u havo bilan o't olish va portlash xavfi katta aralashmalar hosil qiladi. Yuqori bosimda va ayniqsa suyuq yoki qattiq holatda atsetilen juda oson portlaydi. Atsetilen suvda yomon, atseton va xloroformda yaxshi eriydi. Shuning uchun ham uning atsetondagi eritmasi temir ballonlarda bosim ostida saqlanadi va tashiladi. Atsetilen ravshan alanga berib yonadi va juda ko'p qurum hosil qiladi. Har yili dunyoda 5 mln. tonnadan ziyod atsetilen ishlab chiqariladi. U avtogen payvandlash va metallarni qirqishda (3150°C), propargil spirt, vinil xlorid, dixloretilen, akrilonitril, vinilatsetat, vinilatsetilen va hokazolarni olishda ishlatiladi. Ishlab chiqariladigan atsetilenning 70% ga yaqini kimyo sanoatida sintetik maqsadlar uchun, 30% ga yaqini esa avtogen payvandlash va metallarni qirqishda ishlatiladi.

Vinilatsetilen (buten-1-in-3). 5°C da qaynaydigan gazsimon birikma bo'lib, atsetilenni dimerlash bilan olinadi. Vinilatsetilen 2-xlopbutadiyen-1,3 (xloropren), metilvinilketon, 1,3-butadiyen va hokazolarni olishda ishlatiladi.

5-BOB. ALKADIYENLAR

5.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Molekulasida ikkita qo'sh bog' tutgan to'yinmagan uglevodorodlar *alkadiyenlar* (*diyen ulevodorodlar*) deb ataladi. Ularning umumiy formulasi xuddi atsetilen qatori ulevodorodlaridek C_nH_{2n-2} bilan ifodalanadi va shu sinf izomeri hisoblanadi. Alkadiyenlar ikkita qo'sh bog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab uch turga bo'linadi:

1. Allenlar yoki 1,2-alkadiyenlar. Bularga allen $>CH_2=C=CH_2<$ va uning gomologlari kiradi.

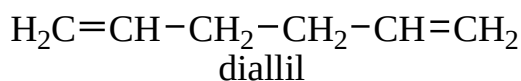
2. Konyugirlangan (tutash) bog' tutgan diyen ulevodorodlar yoki 1,3-alkadiyenlar ($>C=C-C=C<$). Bularda ikkita qo'sh bog' bitta oddiy bog' bilan ajratilgan bo'ladi.

3. Ajratilgan qo'sh bog'li ($>C=C-CH_2-CH_2-C=C<$) **diyen ulevodorodlar yoki 1,4-, 1,5-, 1,6- va hokazo alkadiyenlar.** Bularda ikkita qo'sh bog' bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajratilgan bo'ladi.

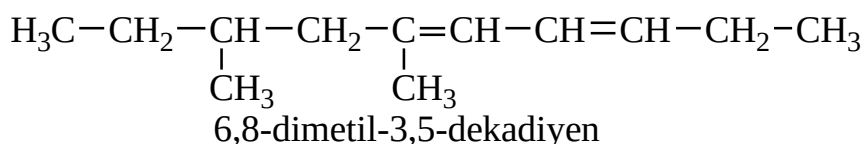
Ba'zi diyen ulevodorodlarning trivial nomlari hozir ham qo'llaniladi:

$CH_2=C=CH_2$	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
allen	izopren
Ba'zi diyen ulevodorodlar	ikkita to'yinmagan radikalning

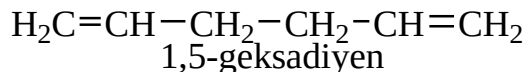
hosilasideknomlanadi:

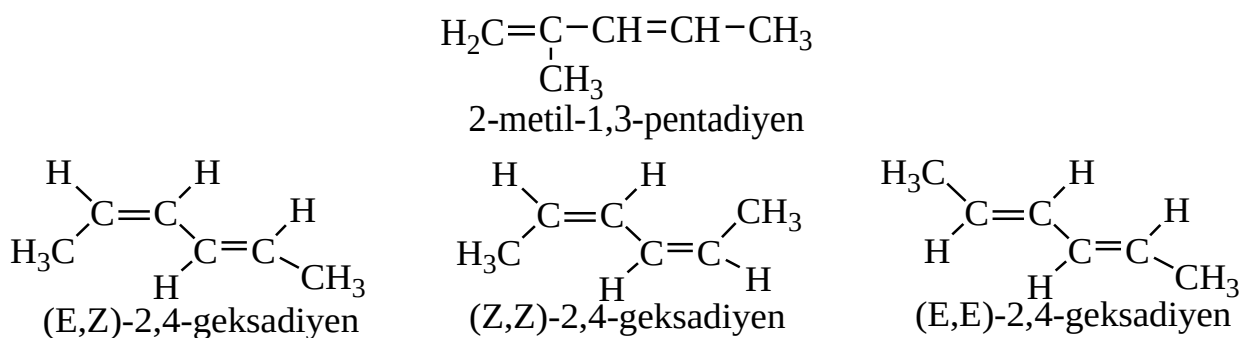


Sistematik nomenklaturaga ko'ra diyen ulevodorodlar *alkadiyenlar* deyiladi. Alkadiyenlarning nomlari tegishli to'yingan ulevodorodlar nomidagi oxirgi harfni *-diyen* qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi. Raqamlash uglerod zanjirining qo'sh bog'lar yaqin turgan tomonidan boshlanadi:



Alkadiyenlarda uglerod skeletining izomeriyasi, qo'sh bog'larning holat izomeriyasi, aylanma izomeriya va geometrik izomeriya uchraydi. Quyida C_6H_{10} tarkibli alkadiyenning ayrim izomerlarini keltiramiz:

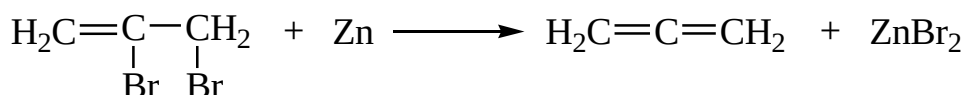




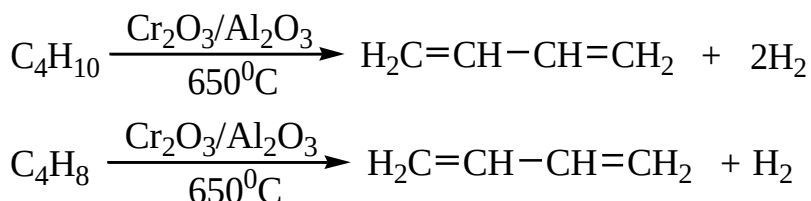
Diyen uglevodorodlardan 1,3-butadiyen va izopren katta amaliy ahamiyatga ega.

5.2. Olinish usullari

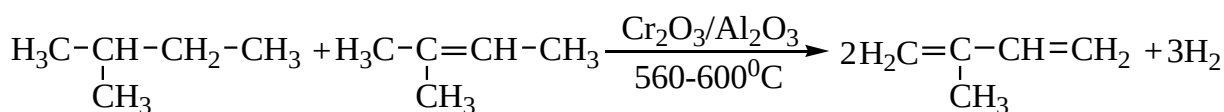
Digalogenidlarni degalogenlash. 2,3-dibrompropenga rux ta'sir ettirilganda brom ajralib, allen hosil bo'ladi:



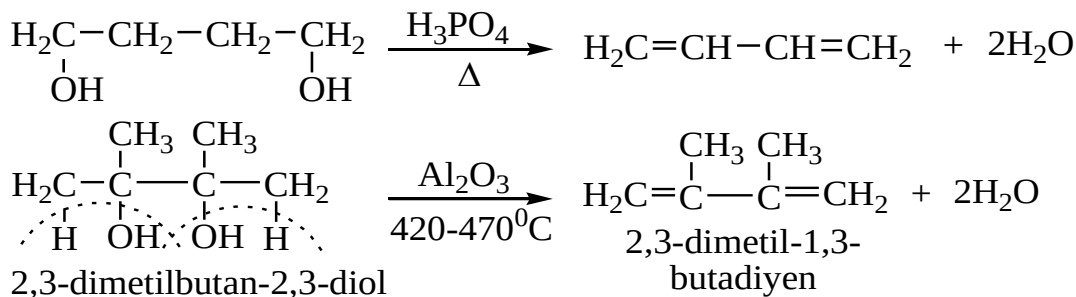
Alkanlar va alkenlarni degidrogenlash. Hozirgi vaqtda neft krekingida hosil bo'ladigan butan-butenli fraksiyani katalitik degidrogenlab, sanoatda 1,3-butadiyen olinadi:



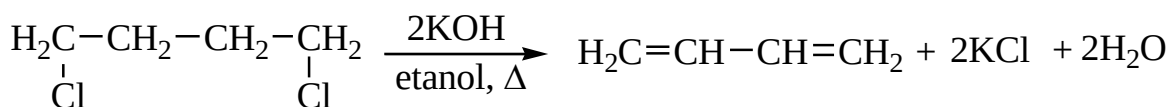
Neft krekingida hosil bo'ladigan pentan-pentenli fraksiyada uchraydigan n-penten va 2-pentenning izomerlanishidan olinadigan izopentan va 2-metil-2-buten aralashmasini katalitik degidrogenlash yo'li bilan 2-metil-1,3-butadiyen (izopren) olinadi:



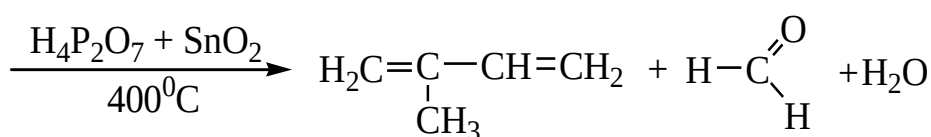
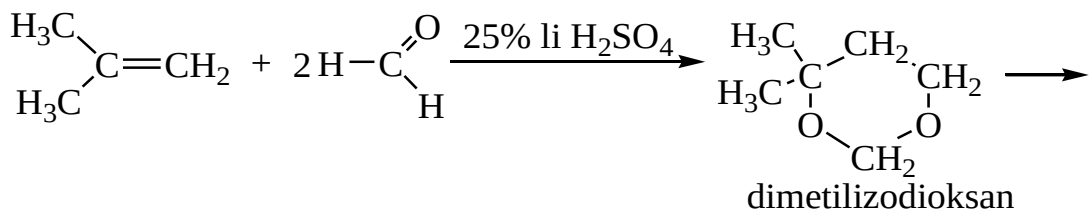
Alkandiollarni degidratlash. Bu reaksiyalar ma'dan kislotalar yoki alyuminiy oksidi asosidagi geterogen katalizatorlar ishtirokida boradi:



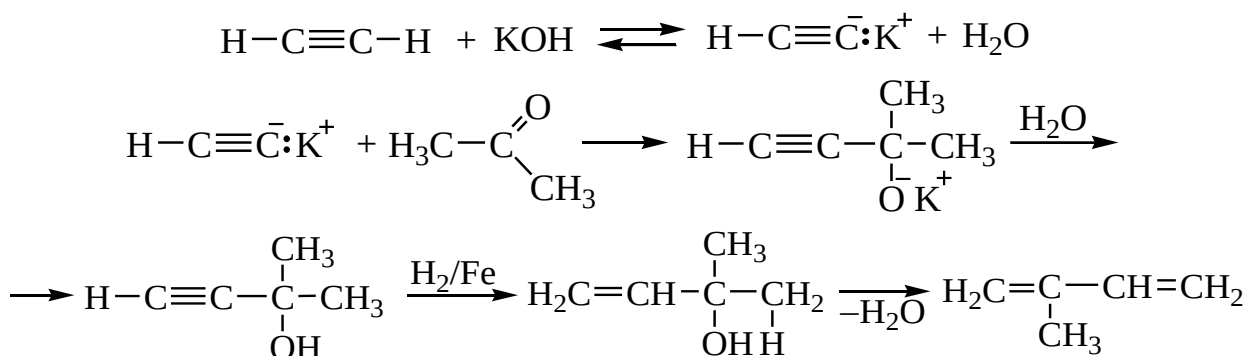
Dixloralkanlarni degidroxlorlash. Bu reaksiyalarni amalga oshirish uchun dixloralkanlar KOH bilan etanolda qizdiriladi:



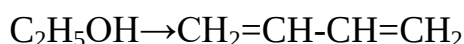
Izoprenning sanoat miqyosida izobutilen va formaldegiddan olinishi (Prins reaksiyasi) quyidagicha boradi:



Atsetilen va atsetondan olinishi (A.E. Favorskiy reaksiyasi, 1906-yil):



Lebedov usulida 1,3-butadien olish uchun etil spirtni katalizator ishtirokida termik yo'l bilan olinadi:



Sintetik kauchuk olish uchun dunyo miqyosida har yili bir necha million tonna 1,3-butadiyen va izopren ishlab chiqariladi.

5.3. 1,3-Alkadiyenlarning fizikaviy xossalari va tuzilishi

1,3-Butadiyen odatdagi sharoitda gaz, izopren va metilizopren esa suyuqliklardir. Ularning fizikaviy doimiyligi 5.1-jadvalda keltirilgan.

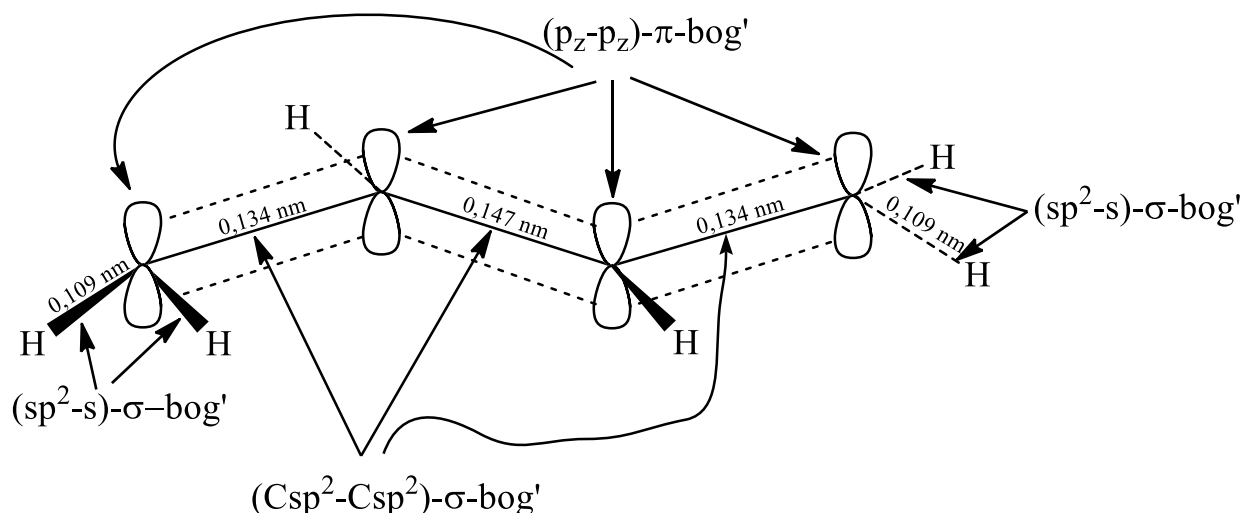
5.1-jadval

Ayrim 1,3-alkadiyenlarning fizikaviy doimiyligi

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³ , D ₄ ²⁰
1,3-butadiyen	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-108,9	-4,5	0,6270

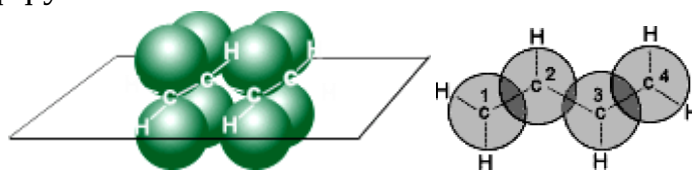
2-metil-1,3-butadiyen	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-145,9	34,1	0,6810
2,3-dimetil-1,3-butadiyen	$\text{CH}_2=\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	-76	69,6	0,7260
1,3-pentadiyen	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-87,5	42	0,6760

1,3-alkadiyenlarning o'ziga xos kimyoviy tabiatini tushunish uchun 1,3-butadiyenning elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. 1,3-butadiyenda uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan va molekula tekis tuzilishga ega bo'lib, undagi σ -bog'lar ham bir tekislikda yotadi. Har qaysi uglerod atomida bittadan p_z -elektron bo'lib, ular o'z bulutini molekula tekisligining ustiga va ostiga qarab yo'naltiradi. Molekula tekisligiga perpendikulyar yo'nalgan tekislikda 1- va 2-, shuningdek, 3- va 4-uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari bir-birini qoplaydi va ikkita π -bog' hosil bo'ladi.



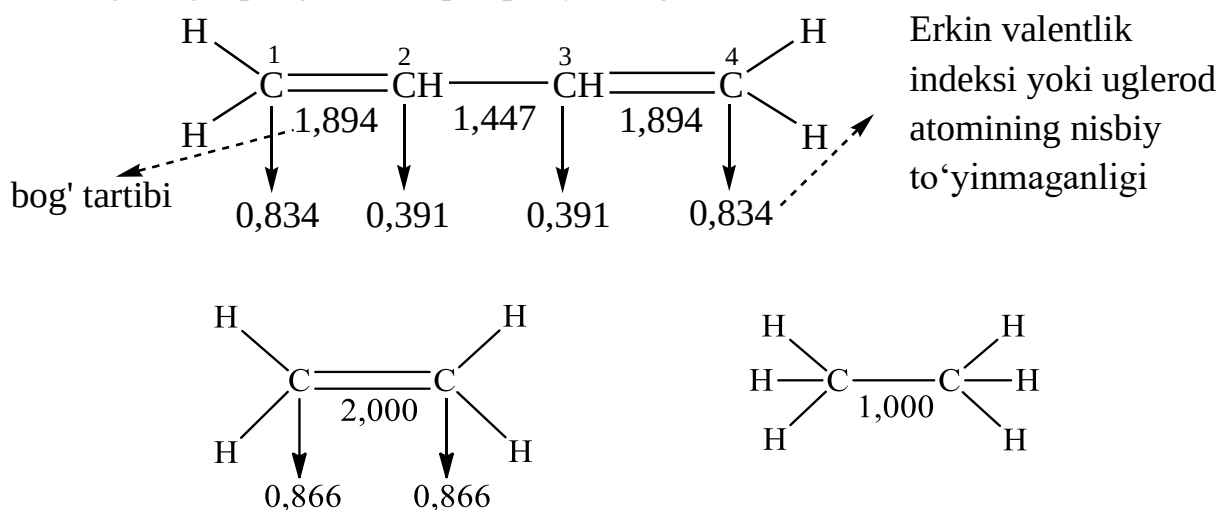
Shu bilan bir qatorda bir-biriga yaqin turgan 2- va 3-uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari ham bir-birini qisman qoplaydi (22-rasm). Natijada molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli π -bulut hosil bo'ladi. Lekin, 1- va 2-, 3- va 4-uglerod atomlari orasidagi elektron zichligi 2- va 3-uglerod atomlari orasidagi zichlikdan katta. Chunki 1- va 2-, shuningdek 3- va 4-uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari bir-birini kuchliroq, 2- va 3-uglerod atomlarining p_z -elektron bulutlari esa bir-birini kuchsizroq qoplaydi. 1,3-butadiyendagi p_z -elektron bulutlarining bunday ta'sirlashuvi natijasida uglerod-uglerod bog'larining uzunligi o'zgaradi. 1- va 2-, 3- va 4-uglerod atomlari orasidagi bog'larning uzunligi (0,134 nm), etilendagi $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ining uzunligi (0,133 nm)dan katta, 2- va 3-uglerodlar orasidagi bog'ning uzunligi (0,147 nm) esa etandagi $\text{C}-\text{C}$ oddiy bog'ining uzunligi (0,154 nm)dan kichik bo'lib qoladi. Demak, 1,3-butadiyen molekulasidagi uglerod atomlari orasida haqiqiy qo'sh bog' ham, oddiy bog' ham

yo‘q. Uchala C–C bog‘lari ham oraliq tabiatga ega bo‘lib, qo‘sh bog‘lar oddiy bog‘ga, oddiy bog‘ esa o‘z tabiati bilan qo‘sh bog‘ga bir muncha yaqinlashadi. 1,3-butadiyenning haqiqiy tuzilishini bitta formula bilan ifodalab bo‘lmaydi.



5.1-rasm. 1,3-butadiyen molekulasida π -bog‘larning hosil bo‘lishi.

1,3-butadiyen molekulasida uchun hisoblangan bog‘ tartibi va erkin valentlik indeksi qiymatlari uning molekulyar diagrammasida keltirilgan. Taqqoslash uchun etilen va etanning molekulyar diagrammalarini ham keltiramiz. Molekulyar diagrammadan ko‘rinib turibdiki, 1-2 va 3-4 bog‘lar qariyb qo‘sh bog‘lar hisoblanadi. Chunki bu bog‘larning tartibi (1,894) va chetdagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi (0,834) etilen molekulasidagi qiymatlarga juda yaqin. O‘rtadagi uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi (0,391) esa benzol molekulasidagi uglerod atomining erkin valentlik indeksi (0,40)ga juda yaqin turadi. Shunday qilib, 1,3-butadiyen molekulasida chetdagi uglerod atomlari, o‘rtadagilariga qaraganda ko‘proq to‘yinmaganidir.

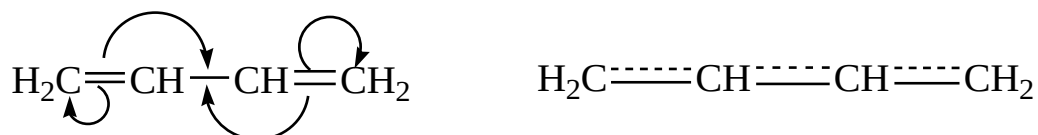


1,3-alkadiyenlar ajratilgan qo‘sh bog‘li diyenlarga nisbatan energetik jihatdan ancha barqarordir. Buni 1,3- va 1,4- pentadiyenlarning gidrogenlanish issiqliklari miqdorini taqqoslash misolida ko‘rish mumkin. Ikkala uglevodorod ham gidrogenlanganda ikki mol vodorodni biriktirib, bir xil birikmaga – *n*-pentanga aylanadi. Lekin 1,3-pentadiyenni gidrogenlaganda 226 kJ/mol, 1,4-pentadiyenni gidrogenlaganda esa 256 kJ/mol energiya ajraladi. 1,3-pentadiyenni gidrogenlaganda 1,4-pentadiyenni gidrogenlashdagiga nisbatan 30 kJ/mol energianing kam chiqishi, uning kam energiya saqlashini, ya‘ni tutash qo‘sh bog‘li 1,3-pentadiyen ajratilgan qo‘sh bog‘li 1,4-pentadiyenga nisbatan barqaror

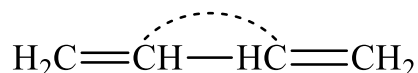
ekanligini ko'rsatadi. Shuningdek, alkenlarni katalitik gidrogenlaganda o'rtacha 126 kJ/mol energiya ajralgani holda, 1,3-butadiyenni gidrogenlaganda 252 kJ/mol emas, balki 236 kJ/mol energiya ajraladi. Demak, qo'sh bog'larning navbatlashib kelishi (π, π -tutashish) ikkita qo'sh bog'ning energiyasini 15 kJ/mol ga kamaytiradi.

1,3-alkadiyenlarni hosil bo'lish issiqligi ham ajratilgan qo'sh bog'li diyen uglevodorodlarnikidan kichik. Molekulaning hosil bo'lishida issiqlik qanchalik kam ajralsa, uning bog'larini uzish uchun shunchalik kam energiya talab qilinadi. Shuning uchun ham 1,3-alkadiyenlardagi qo'sh bog'larning uzilishi ajratilgan qo'sh bog'larning uzilishiga nisbatan oson. Shuning uchun 1,3-alkadiyenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati alkenlar va ajratilgan qo'sh bog'li diyen uglevodorodlarga nisbatan yuqoridir.

1,3-butadiyendagi π, π -tutashishni egik (yoysimon) millar bilan yoki bog'larning bir-biriga yaqinlashuvini, ya'ni molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli π -bulut hosil bo'lishini punktir chiziq bilan tasvirlash mumkin:



π -bog'larning o'zaro ta'sirlashuvini tasvirlash uchun ba'zan quyidagi formuladan ham foydalaniladi:

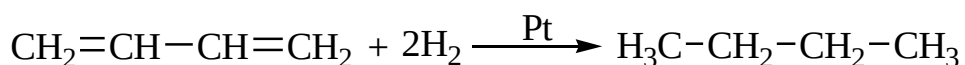


1,3-butadiyen molekulasidagi qo'sh bog'larning bunday ta'siriga π, π -tutashishning *statik* yoki *mezomer effekti* deyiladi. Reaksiya jarayonida reagentlar ta'sirida tutashish kuchayadi va uning *dinamik effekti* (*tautomer effekt*) vujudga keladi.

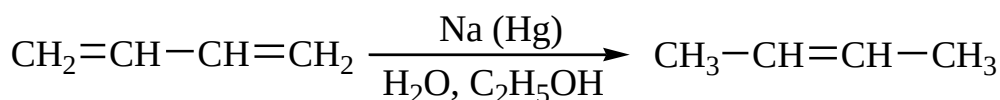
5.4. 1,3-Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari

1,3-alkadiyenlar uchun birikish va polimerlanish reaksiyalari xos. Ularning birikish reaksiyalarida 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Birikish mahsulotlarining nisbati alkadiyenlarning tuzilishi, reaksiya harorati, erituvchining qutbligi va reagentning tabiatiga bog'liq.

Gidrogenlash. 1,3-alkadiyenlarni geterogen kataliz sharoitida gidrogenlaganda alkanlar hosil bo'ladi:

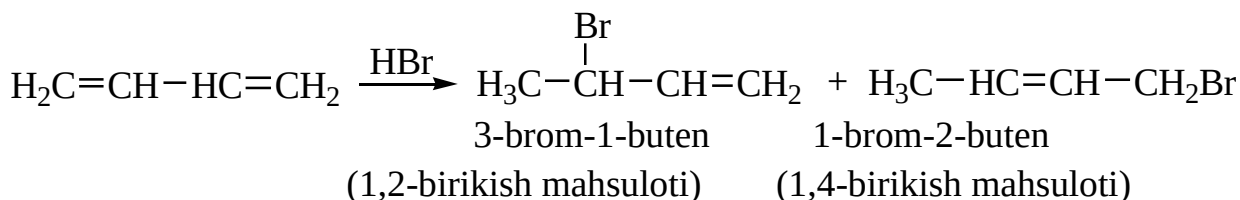


Suv-spirt muhitida natriy amalgamasi ta'sirida qaytarilganda, vodorod atomlari 1,3-butadiyenning 1- va 4-uglerod atomlariga birikib, alken hosil bo'ladi:

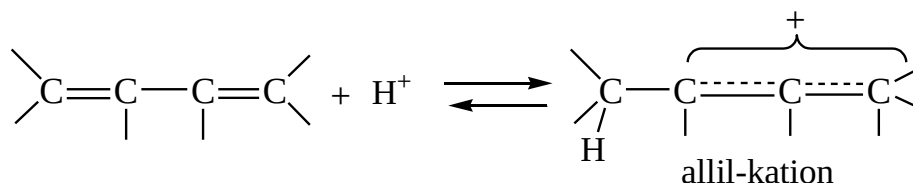


1,3-diyenlarga elektrofil birikish reaksiyalari

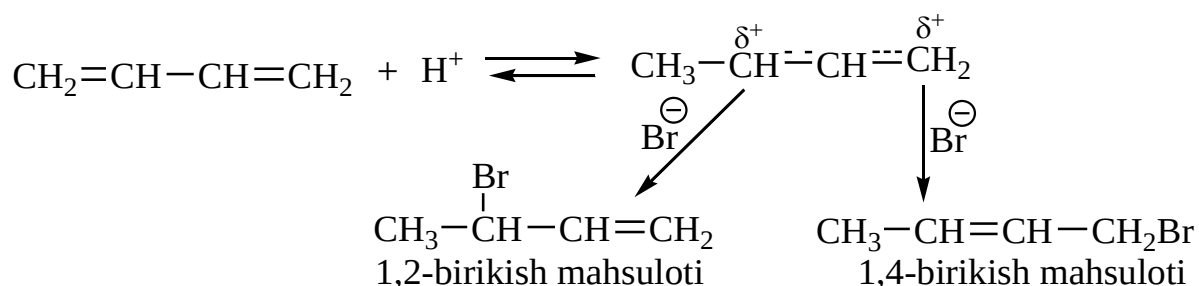
Gidrogalogenlanishi. 1,3-alkadiyenlarga vodorod galogenidlar birikkanda 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining aralashmasi hosil bo‘ladi:



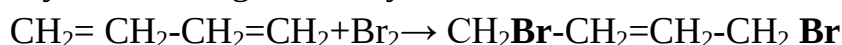
1,3-diyenlarda 1,2-birikish alkenlar qo‘sh bog‘iga elektrofil birikish reaksiyalariga o‘xshaydi. Qo‘shbog‘ siljib, 1,4-birikish mahsulotlarining hosil bo‘lishini quyidagicha tushuntirish mumkin. 1,3-alkadiyenga H^+ yoki boshqa elektrofil zarrachaning birikishidan allil karbkation hosil bo‘ladi. Musbat zaryadli 1- va 3-uglerod atomlari orasida delokallashtirilganligi tufayli bu karbkation alkil karbkationlarga nisbatan barqaror:



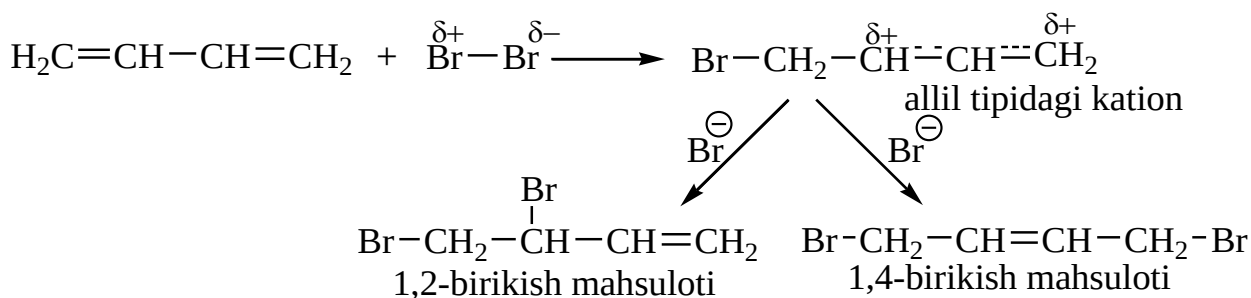
1,3-butadiyenga protonning birikishidan hosil bo‘lgan allil karbkation, 1-va 3-uglerod atomlariga bromid-ioni biriktirib, tegishli ravishda 1,4- va 1,2-birikish mahsulotlariga aylanadi:



Galogenlanishi. 1,3-diyenlarga brom yoki xlorning birikishi ham HBr ning birikishi singari boradi. Konyugirlangan diyen uglevodorodlarga molekula birikayotganda 1-va 4-uglerod atomiga birikib qosh bog‘ 2-va 3-uglerod atomiga o‘tishini **1899-yilda K.I.Tile** uglerod atomlarida saqlanib qolgan **qoldiq valentlik** hisobiga shunday birikadi degan nazariyani isbotladi.



Dastlab 1,3-diyenga elektrofil Br^+ birikib allil tipidagi kation hosil bo‘ladi, keyin u Br^- ni biriktiradi:



1,3-diyenlarga HBr, Br₂ va boshqa elektrofil reagentlar ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining nisbati reaksiyani o'tkazish sharoiti (harorat, erituvchi tabiati, jarayonning davomiyligi)ga bog'liq. 1,2-birikish katta tezlik bilan boradi, 1,4-birikish mahsuloti esa termodinamik ancha barqaror.

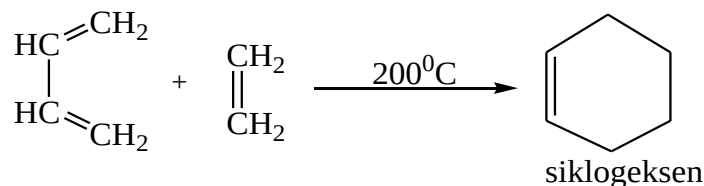
1,3-diyenni dibromlash past haroratda o'tkazilsa, teskari degidrobromlash reaksiyasi bormaydi. Bunday sharoitda reaksiya kinetik nazorat qilinadi va 1,2-birikish mahsuloti asosiy hisoblanadi.

1,3-butadiyenga bir mol HBr -80°C da birikkanda 81% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 19% 1-brom-2-buten (1,4-addukt), 20°C da esa 44% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 56% 1-brom-2-buten (1,4-addukt) hosil bo'ladi.

Agar reaksiya yuqori haroratda o'tkazilsa teskari reaksiya (degidrobromlash) ham boradi. Reaksiya aralashmaga 1,4-birikish mahsuloti (nisbatan ko'p almashingan alken) to'planadi, chunki u termodinamik ancha barqaror. Bunday sharoitda reaksiya mahsulotlarining tarkibini termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya haqida so'z boradi.

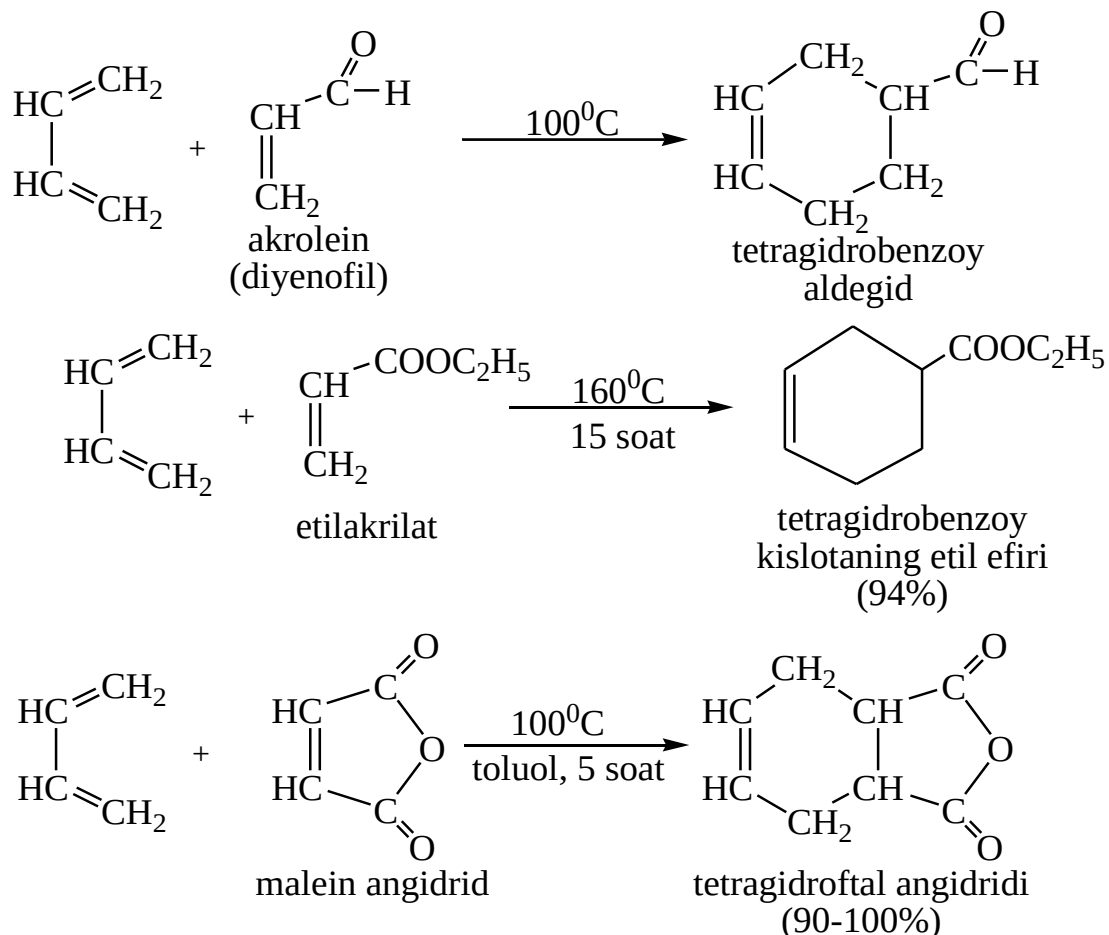
1,3-butadiyenni kinetik nazorat qilinadigan reaksiya sharoitda (-80°C da, geksanda) bromlaganda asosiy mahsulot – 3,4-dibrom-1-buten (1,2-addukt) va qo'shimcha mahsulot – 1,4-dibrom-2-buten (1,4-addukt), termodinamik nazorat qilinadigan reaksiya sharoitida (40°C haroratda CCl₄ da) esa 1,4-dibrom-2-buten (asosiy, 1,4-birikish mahsuloti) va qo'shimcha 3,4-dibrom-1-buten (1,2-addukt) hosil bo'ladi.

3. Diyenlarga 1,4-siklobirikish. Sintetik organik kimyoning eng muhim reaksiyalaridan biri – alkenlarning 1,3-alkadiyenlarga 1,4-birikishidir:



Lekin bu reaksiya yuqori haroratda olib borilsa ham, uning unumi past. -COOH, -SO-R, -C≡N, -CNO, -NO₂, -CO₂R singari elektronakseptor guruhlarni tutgan alkenlarda esa qo'sh bog'ning faolligi oshgan bo'ladi. Bunday birikmalar

diyenofillar deyiladi. Vinil xlorid $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$, akrilonitril $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, akrolein $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, etilakrilat $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$, 1-nitropropen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$, kroton aldegid $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ singari birikmalar reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan diyenofillardir. 1,3-alkadiyenlar xona haroratida yoki kuchsiz qizdirilganda, bu diyenofillar bilan reaksiyaga oson kirishib, 1,4-siklobirikish mahsulotlarini hosil qiladi:

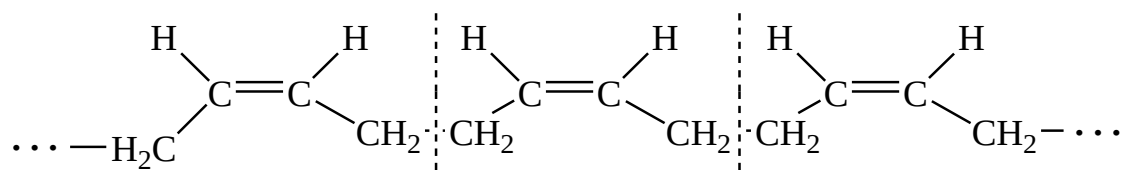


Diyenlarga bunday 1,4-siklobirikish reaksiyalari *diyen sintezi* deb yuritiladi. 1928-yilda Dils-Alder tomonidan ochilgan bu reaksiya diyen uglevodorodlarni sifat va miqdoriy jihatdan aniqlashda, shuningdek, olti a'zoli halqa tutgan turli xil birikmalarni sintez qilishda keng ishlatiladi. Bu reaksiya halqali birikmalarni sintez qilishda katta ahamiyat kasb etganligi uchun Dils va Alder 1950-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar.

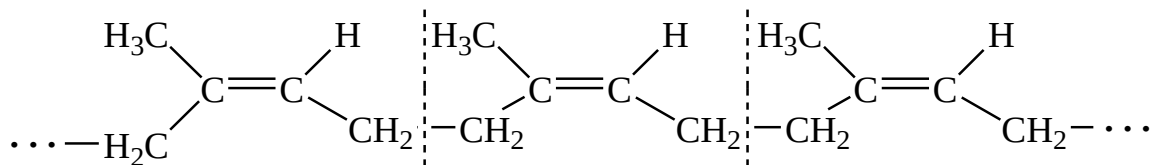
1,3-diyenlarning polimerlanishi. 1,3-alkadiyenlarning polimerlanish mahsulotlari xalq xo'jaligida keng ishlatiladigan kauchuksimon birikmalardir.

Sigler-Natta katalizatorlari (alyuminiy va titanorganik birikmalar) ishtirokida 1,3-alkadiyenlar juda oson polimerlanadi va asosan stereoregulyar polimerlar hosil bo'ladi. Masalan, divinil va izoprenni maxsus katalizator [triizobutilalyuminiy va titan(IV)-xloriddan hosil bo'ladigan kompleks] ishtirokida polimerlash orqali

stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan *sis*-1,4-divinil hamda sintetik izopren kauchuklar olinadi:



sis-1,4-polibutadiyen kauchuk



sis-1,4-poliizopren (tabiiy kauchuk)

Sis-1,4-polibutadiyen makromolekulalarida 96 %, *sis*-1,4-poliizoprenda esa 95-98% *sis*-1,4-zvenolari bor. Shuning uchun elastikligi jihatidan tabiiy kauchukdan qolishmaydigan bu sintetik kauchuklar avtomobil shinalari va boshqa rezina buyumlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

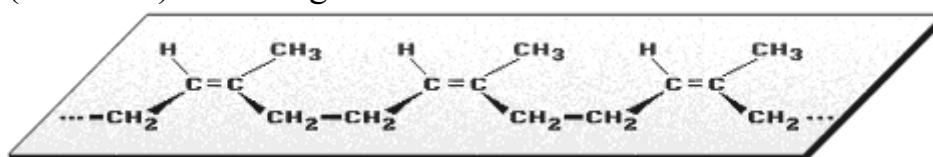
5.5. Tabiiy va sintetik kauchuklar

Tabiiy kauchuk geveya, gwayulla, ko'ksagiz, tausagiz va boshqa kauchukli o'simliklarning sutsimon shirasi (*lateksi*)dan olinadigan yuqori molekulyar elastik moddadir. Janubiy Amerika hindlari bu sutsimon shirani *kaochou* ("Kao"-daraxt, "chou"-yig'lash) ya'ni daraxt ko'z yoshi deb ataganlar. Keyinchalik bu moddaning xossalarini o'rgangan fransuz olimlari unga kauchuk deb nom berdilar.

Qator tropik mamlakatlarda kauchuk hozir ham ko'p miqdorda geveya daraxtidan olinadi. Tabiiy kauchukning tuzilishini o'rganishda Vilyams, Tilden va ayniqsa K.Garries ishlari katta rol o'ynadi. Bu olimlar tabiiy kauchuk izoprenning polimeri ekanligini aniqladilar.

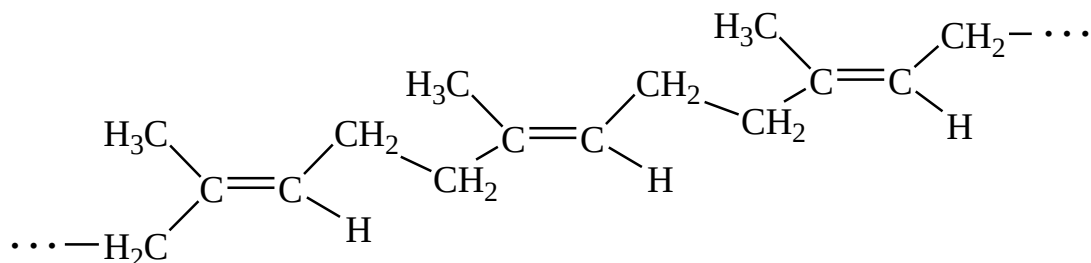
Tabiiy kauchuk molekulyar massasi turlicha (50000 dan 3000000 gacha) bo'lgan polimer gomologlar aralashmasi bo'lib, uning asosiy qismini molekulyar massasi bir milliondan kattaroq bo'lgan fraksiyalar tashkil qiladi.

Rentgenostruktur tahlil yordamida olib borilgan tadqiqotlar tabiiy kauchukning stereoregulyar *sis*-1,4-poliizopren tuzilishiga (ya'ni metilen guruhlari qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonga joylashgan) ega ekanligini ko'rsatdi. Shunday qilib, tabiiy kauchukning chiziqsimon makromolekulasi minglab izopren qoldiqlari (zvenolari) dan tuzilgan:



sis-1,4-poliizopren (tabiiykauchuk)

Tabiiy kauchukning fazoviyizomeri – *guttapercha*, *trans*-1,4-poliizopren tuzilishiga ega:

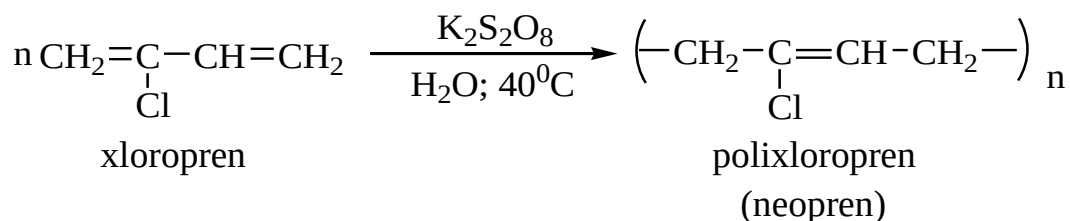


trans-1,4-poliizopren (*guttapercha*)

Guttapercha Indoneziya, Hindiston va Malay yayarim orolida o'sadigan ayrim o'simliklarning sut shirasidan ajratib olinadigan, ko'p jihatdan kauchukka o'xshash bo'lgan yuqori molekulyar moddadir. U odatdagi haroratda qattiq, yuqor ielastiklikka ega emas. Elektr kabellari shlab chiqarishda izolyatsion material sifatida, yelimlar tayyorlashda va boshqa maqsadlarda qo'llaniladi.

Hozirgi vaqtda individual monomerlar (1,3-butadiyen, izopren, xloropren) ni polimerlash, shuningdek turli monomerlar (1,3-diyenlar bilan faol vinil qolidig'I tutgan birikmalar) ni sopolimerlash yo'li bilan olinadigan juda ko'p sintetik kauchuklari shlab chiqarilmoqda. Shulardan ba'zilar bilan tanishamiz.

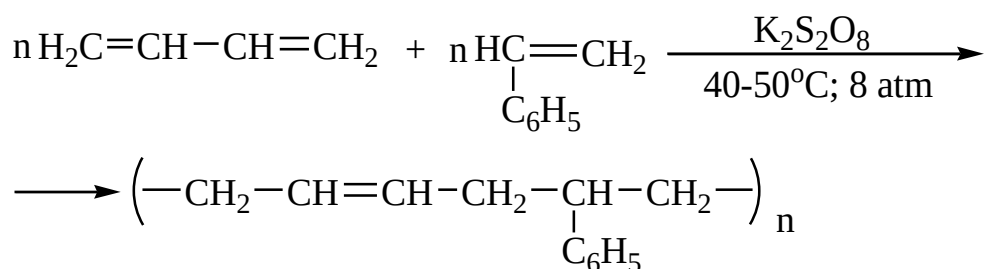
Xloropren (ayrim davlatlarda neopren) kauchuk. Xloropren (2-xlor-1,3-butadiyen)ning polimerlanishidan molekulyar massasi 100 000 dan katta bo'lgan polixloropren hosil bo'ladi:



Xloroprenli kauchuk asosida olinadigan rezina arzonligi, yorug'lik ta'siri, ishqalanish va yedirilishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Ular benzin, erituvchi va moy ta'siriga chidamli bo'lib, kabel, uzatish lentalar, tasmalar, yelimlar va hokazolar ishlab chiqarishda keng ko'lamda qo'llaniladi.

Belgilangan xossalik kauchuklar olish uchun qo'sh polimerlanishdan foydalaniladi. Shuningdek, butadien, izoprenga plastiklik xossa berish uchun sterol bilan sopolimerlanadi.

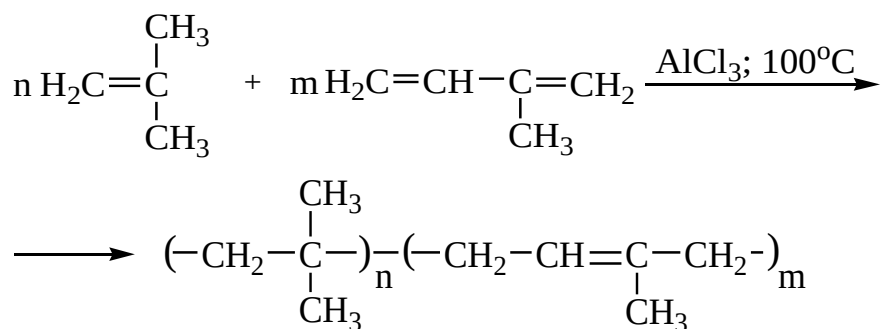
Butadiyen-stirol kauchuk. 1,3-butadiyen bilan stirolni sopolimerlab olinadi:



1,3-butadiyenni metilstirol bilan sopolimerlab, butadiyenmetilstirol kauchugi olinadi. Butadiyen-stirol va butadiyen-metilstirol kauchuklar eng ko‘p ishlab chiqariladigan sintetik kauchuklar bo‘lib, pishiqligi, elastikligi va ishqalanishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Ulardan avtomobil shinalari va kameralari, uzatish lentarlari va boshqa buyumlar tayyorlanadi. Izbutilen va izoprenning sopolimerlanishidan **butilkauchuklar** olinadi. Butilkauchukning modifikatsiyalangan xili **xlorbutil brombutil kauchuklardan kamerasiz** yuradigan avtomashina pokrishkalari tayyorlanadi.

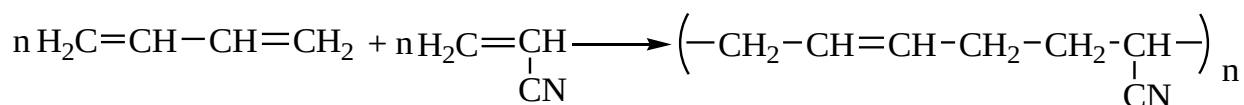
Xlorpren polimerlanishidan **nairit** kauchuk, xlorpren sitirol bilan sopolimerlanishidan **nairit S** kauchuk olinadi. Bular benzin yog‘ tasiriga, oksidlanishga, issiqlikka chidamliligi uchun turli xil sanoat buyumlari transport tasmalari, yelimlar tayyorlanadi.

Butil kauchuklar. Butil kauchuklar izobutilenning oz miqdordagi 1,3-diyenlar (1,3-butadiyen, izopren) bilan hosil qilgan sopolimerlaridir:



Butil kauchuklar gaz o‘tkazmasligi, ozon va boshqa kimyoviy moddalar ta’siriga va issiqqa chidamliligi bilan tabiiy kauchuk va boshqa sintetik kauchuklardan ustun turadi.

Butadiyen-nitril kauchuk. Butadien-nitril kauchuk 1,3-butadiyen bilan akrilonitrilning sopolimeridir:

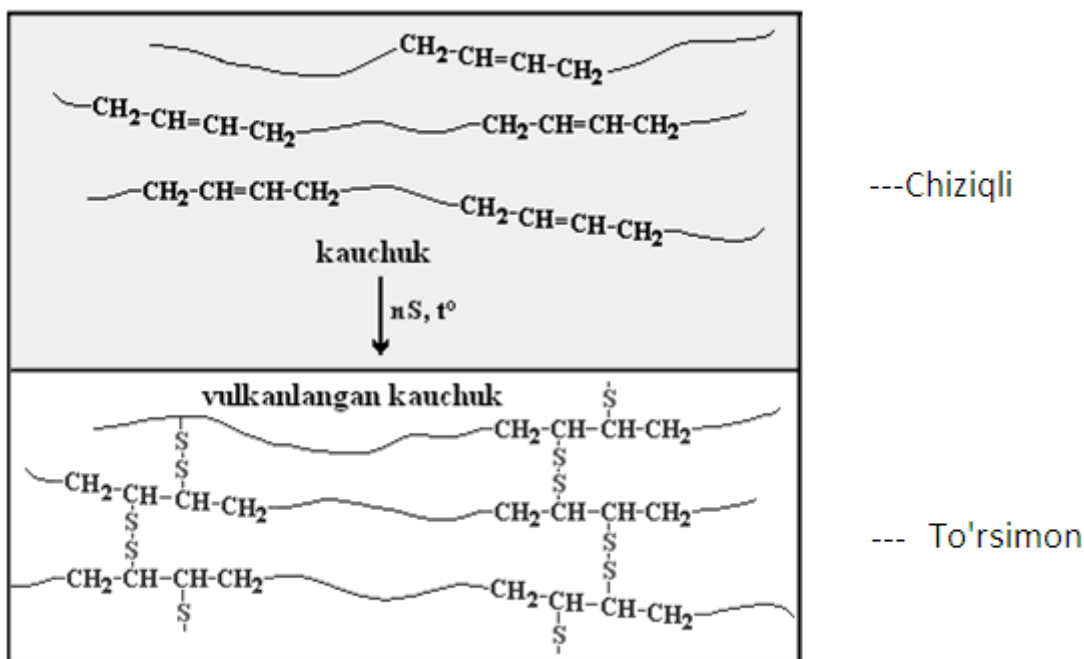


Butadiyen-nitril kauchukdan moy va benzin ta’siriga chidamli buyumlar, shlanglar, neft qazib chiqarishda, neftni qayta ishlash zavodlarida, benzin tarqatish

shoxobchalarida foydalaniladigan quvurlar va qo‘lqoplar, neft mahsulotlari saqlanadigan idishlar tayyorlanadi.

Kauchukni vulkanlash. Tabiiy va sintetik kauchuklarni texnika maqsadlari uchun to‘g‘ridan-to‘g‘ri ishlatib bo‘lmaydi. Chunki sof kauchuk issiqqa va sovuqqa chidamsiz, uning mexanik pishiqligi va elastikligi yetarli emas, organik erituvchilarda eriydi. Shuning uchun kauchuklarning kimyoviy va fizikaviy xossalarini yaxshilash maqsadida ularni vulkanlab, rezinaga aylantiriladi. Vulkanlashni 1839-yilda Ch. Gudir kashf qilgan.

Kauchukni qaynoq usulda vulkanlash uchun unga ingridiyentlar (oltingugurt, qurum, yumshatgich, to‘ldirgich, tezlatgich va boshqa qo‘shimchalar) qo‘shib, 120-160°C gacha qizdiriladi. Vulkanlash jarayonida oltingugurt kauchukning makromolekulalaridagi qo‘sh bog‘larning bir qismi (5-10 foizi)ga birikib, makromolekulalarni “tikadi”. Natijada kauchukning chiziqli makromolekulalaridan rezinaning uch o‘lchamli, to‘rsimon tuzilishga ega bo‘lgan gigant molekulalari hosil bo‘ladi:



Kauchukni sovuq vulkanlash disulfiddixlorid S_2Cl_2 ta'sirida amalga oshiriladi.

6-BOB. STEREOIZOMERIYA (FAZOVIIY IZOMERIYA)

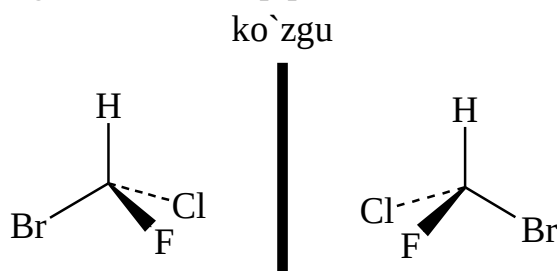
Stereokimyo (yunoncha **stereos** – fazoviy) molekulada atomlarning fazoviy joylashishini, fazoviy tuzilish birikmalarning fizikaviy va kimyoviy xossalariga qanday ta'sir qilishini o‘rganadi. Stereokimyoning muhim sohalaridan biri stereoizomeriyadir. Tarkibi (molekulyar formulasi) va molekulasida atomlarning

bog‘lanish tartibi (tuzilish formulasi) bir xil bo‘lib, bir-biridan faqat atomlarning fazoda joylashishi bilan farq qiladigan izomerlarga stereoizomerlar deyiladi.

Odatda stereoizomeriya uchga (optik, geometrik va konformatsion) bo‘linadi. Optik va geometrik izomeriya konfiguratsion izomeriyaga kiritiladi.

6.1. Optik (enantiomer yoki ko‘zgu) izomeriyasi

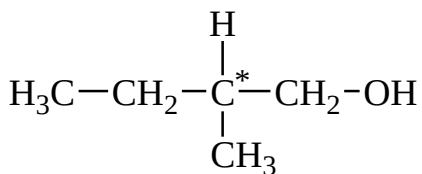
Optik izomeriya – molekulaning xiralligi bilan bog‘liq stereoizomeriya turidir. Masalan, quyida keltirilgan bromftorxlorometanning ikki strukturasi bir xil molekulyar va struktur (tuzilish) formulalarga ega bo‘lib, fazoda atomlarning turlicha joylashishi bilangina o‘zaro farq qiladi:



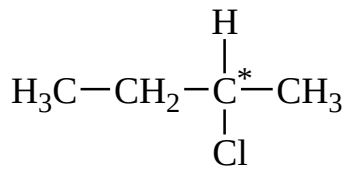
Molekulalarning fazoviy tasvirlashda quyidagi shartli belgilash qabul qilingan: — — chizma tekisligida joylashgan bog‘lar, — chizma tekisligidan kuzatuvchiga qarab yo‘nalgan bog‘lar, ---- — kuzatuvchidan chizma tekisligining orqa tomoniga yo‘nalgan bog‘lar.

Bromftorxlorometanning bu strukturalari bir-biriga enantiomer (ko‘zgu izomeri, optik antipod) hisoblanadi. Enantiomerlar konfiguratsion izomerlarga misol bo‘la oladi. Bir konfiguratsion izomerni boshqasiga aylanishi faqat tegishli kovalent bog‘lari uzilganda sodir bo‘ladi.

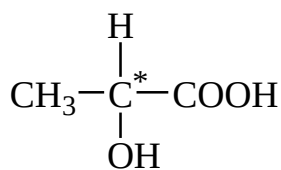
To‘rtta turli o‘rinbosar bilan bog‘langan uglerod atomiga **asimmetrik uglerod** atomi deyiladi, va u yulduzcha bilan belgilanadi (C*), bunday atomga **xiral** (lotincha “xir” – qo‘l) atom, yoki xiral markaz (stereomarkaz) ham deyiladi. Xiral molekulalarda misollar keltiramiz:



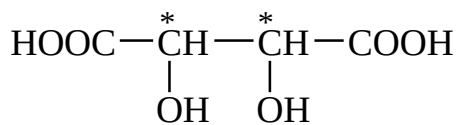
2-metilbutanol-1



2-xlorbutan



sut kislotasi

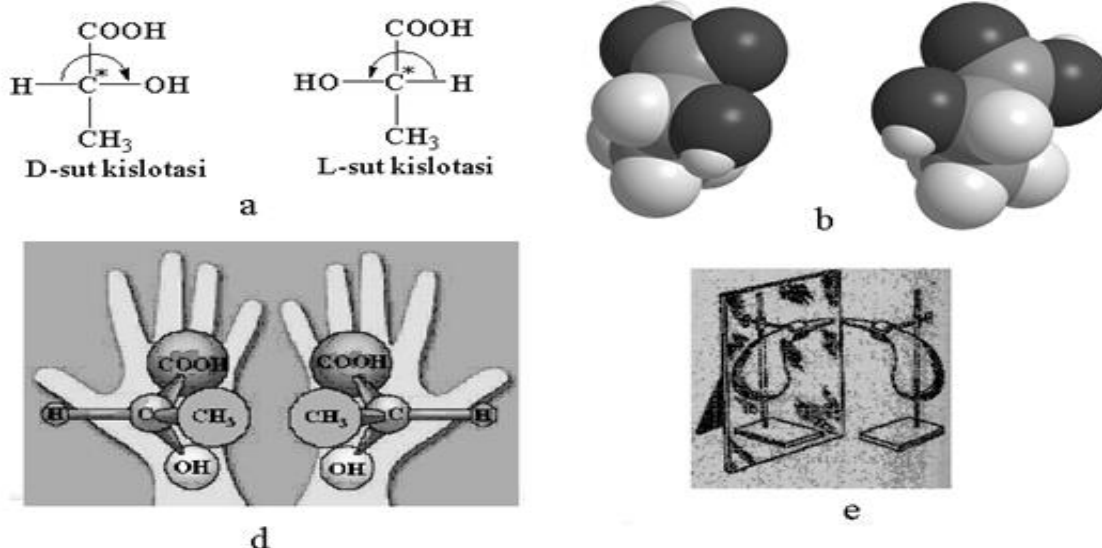


vino kislotasi

Sut kislotasida bitta asimmetrik uglerod atomi borligi uchun, u ikkita enantiomer holida mavjud bo'ladi (6.1-rasm). D-sut kislotasida vodorod atomi chapga, gidroksil o'ngda, L-sut kislotasida esa, aksincha, gidroksil chapda, vodorod atomi o'ngda joylashgan.

Bu ikkita formulaning farqini bilish uchun, o'rin bosarlarning yo'nalishini (vodorod atomidan karboksil orqali gidroksilga) soat mili bilan belgilaymiz. D-sut kislotasida yo'nalish soat mili bo'yicha boradi. L-sut kislotasida esa mil soat miliga qarshi yo'nalgan. Demak, sut kislotasining enantiomerlari fazoviy tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladi.

Nafaqat organik molekullar, balki bir qator obyektlar (masalan, odamning o'ng va chap qo'llari) ham xiral bo'lib, biri boshqasining ko'zgu tasviri hisoblanadi.

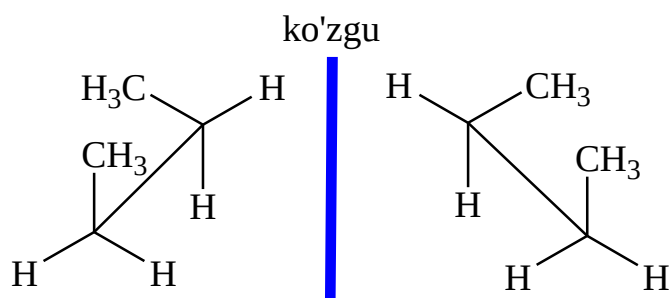


6.1-

rasm. Sut kislota optik izomerlari (a) va ularning Styuart-Brigleb modellari (b); ular bir-biriga o'ng va chap qo'l (d) yoki predmet va uning ko'zgu tasviri (e)dek o'xshaydi.

Xiral predmetlar, jumladan formulalari yuqorida keltirilgan molekullar simmetriya elementlari (simmetriya markazi va simmetriya tekisligi)ga ega emas. Simmetriya elementlarining bo'lmasligi xirallikning universal belgisi hisoblanadi.

Ko'p organik birikmalarning molekullari, jumladan C* atomi tutmaganlari ham simmetriya markazi va tekisligiga ega emas. Masalan, n-butanning quyidagi ikkita konformatsion izomerida asimmetrik uglerod atomi yo'q. Ularning biri ikkinchisining ko'zgu tasviri bo'lib, formal enantiomerlar hisoblanadi:



Bu konformerlarning molekulari ham xiral deyiladi. n-Butanning konformatsion izomerlari bir-biriga juda tez o'tib turgani sababli, odatdagi sharoitda ularni individual holda ajratib olishning iloji yo'q.

6.2. Fisherning proyeksion formulalari

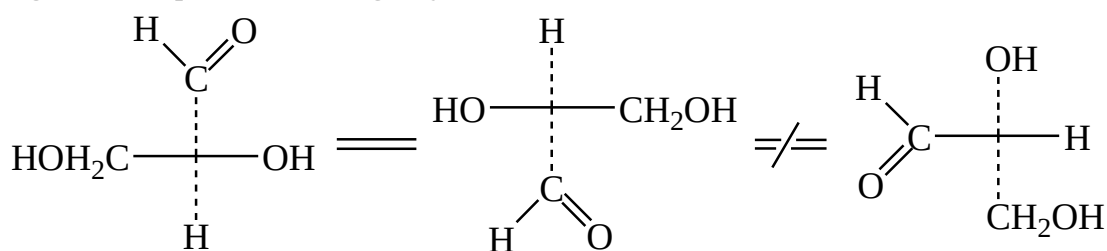
Murakkab organik moddaning fazoviy tuzilishini qog'ozga tasvirlash ancha qiyin. Shuning uchun 1891-yilda E.Fisher fazoviy tuzilishni uning nomi bilan ataladigan proyeksiyalar (tekis formulalar) ko'rinishida tasvirlashni taklif qildi. Fisher proyeksion formulalarini tasvirlashda bir qator qoidalarga amal qilish lozim:

1. Fisher formulalarida birikmaning bosh uglerod zanjiri vertikal tekislikda, nisbatan oksidlangan uglerod atomi esa yuqorida joylashtiriladi.

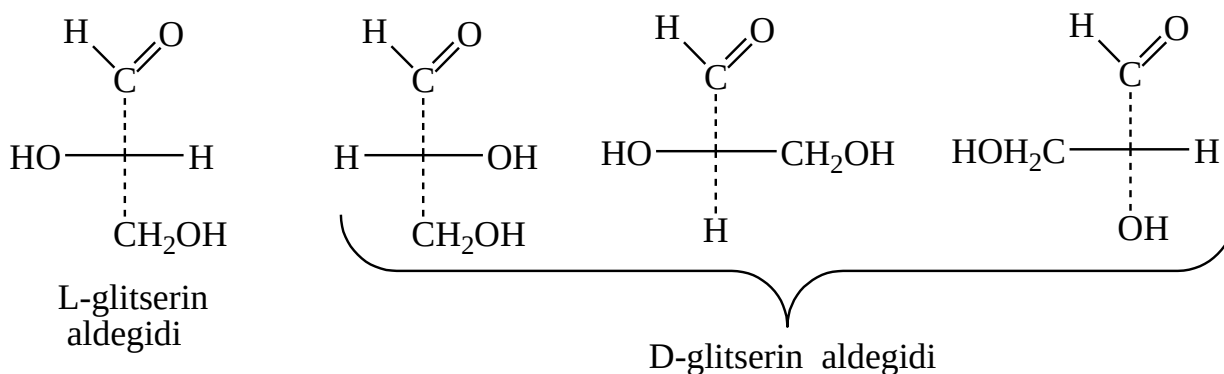
2. Xiral markaz bilan vertikal chiziqlar orqali bog'langan o'rinbosarlar chizma tekisligining orqasida, xiral markaz bilan gorizontall chiziqlar orqali bog'langan o'rinbosarlar esa chizma tekisligining oldida joylashtiriladi.

3. Vertikal va gorizontall chiziqlar kesishgan nuqtada asimmetrik uglerod atomi joylashgan bo'lib, odatda uni yozmasdan, tushirib qoldiriladi.

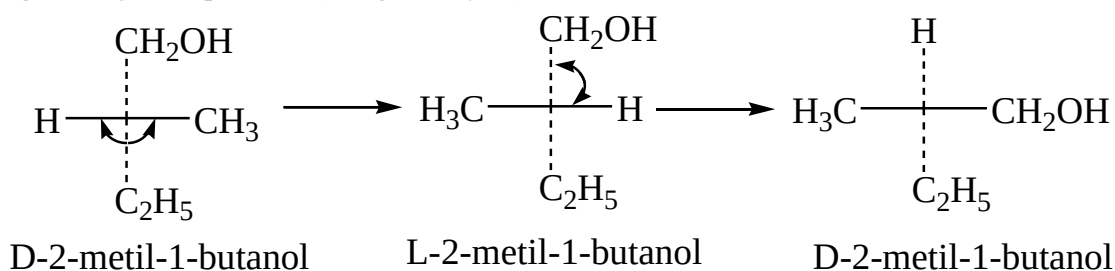
Formulani chizma tekisligida 180° ga aylantirish mumkin, lekin chizma tekisligidan chiqarish va 90° ga aylantirish mumkin emas:



Fisher proyeksiyalarida xohlagan ikkita o'rinbosarning o'zni o'zaro almashtirilganda enantiomer o'zining ko'zgu tasviriga aylanadi:



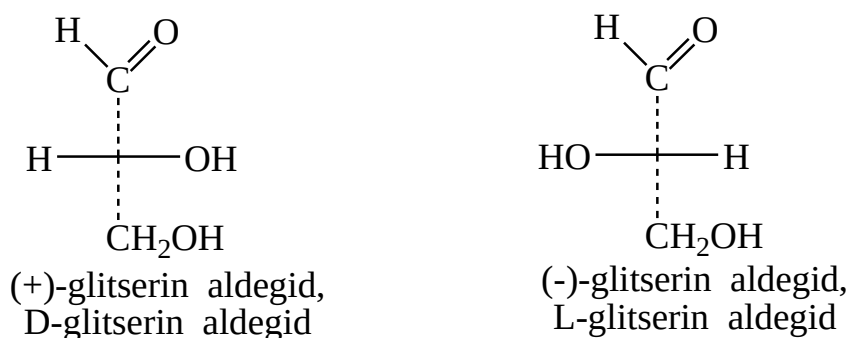
Fisher formulalarida o‘rinbosarlarning o‘rni juft sonli almashtirilganda konfiguratsiya saqlanadi (o‘zgarmaydi):



Burish belgisiga qarab streoizomerlarning nisbiy konfiguratsiyasini aniqlash mumkin. Lekin absolyut konfiguratsiya (mazkur xiral markaz atrofida o‘rinbosarlarning haqiqiy joylashishi) bilan burish belgisi orasida bog‘liqlik yo‘q.

XIX asr oxiri-XX asr boshlarida boshida absolyut konfiguratsiyani kimyoviy usullar bilan aniqlash uchun hech bo‘lmaganda bitta absolyut konfiguratsiyasi aniq bo‘lgan xiral reagent (standart yoki etalon) zarur edi.

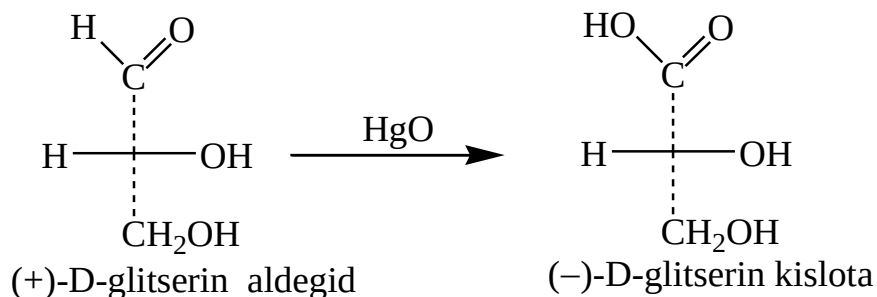
Fisher o‘zi o‘rganayotgan qandlar bilan struktur bog‘liq bo‘lgan glitserin aldegidini standart sifatida qabul qildi. U *intuitiv* ravishda (+)-izomerga A absolyut konfiguratsiyani taklif qildi va uni D (*dexrogurus* – o‘ngga buruvchi) harfi bilan belgilandi; tegishli ravishda (–) -izomerga B-absolyut konfiguratsiya taklif qilindi va u L (*laevogyrus* – chapga buruvchi) harfi bilan belgilanadi:



Rentgenostruktur tahlil usulidan foydalanib o‘tkazilgan keyingi tadqiqotlar Fisher takliflarining to‘g‘riligini isbotladi.

Standart tanlab olingandan so‘ng, unga qarab boshqa birikmalar absolyut konfiguratsiyalarini aniqlash uchun imkoniyat tug‘iladi. Optik faol moddalarni

glitserin aldegidini bilan taqqoslash, C* atomi ishtirok qilmaydigan kimyoviy reaksiyalar orqali amalga oshiriladi. Masalan, (+)-glitserin aldegidini HgO bilan oksidlaganda (–)-glitserin kislota hosil bo‘ladi. Bu reaksiyada asimmetrik atom ishtirok qilmaganligi uchun, konfiguratsiya o‘zgarishining ehtimolligi juda kam. Demak, (–)-glitserin kislotasi D-qatorga mansub:



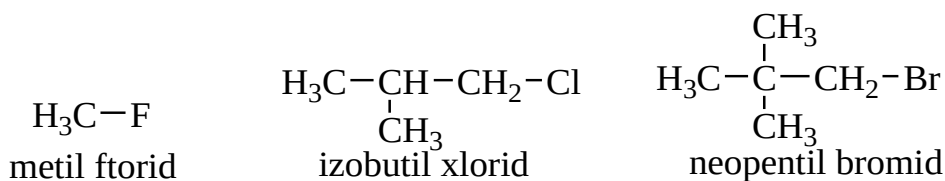
Shunday qilib, konfiguratsiyasi o‘ngga buruvchi glitserin aldegid konfiguratsiyasiga o‘xshash bo‘lgan optik faol moddalar D-qator, konfiguratsiyasi chapga buruvchi glitserin aldegid konfiguratsiyasiga o‘xshash bo‘lgan optik faol moddalar esa L-qator moddalari deb ataladigan bo‘ldi.

7-BOB. ALKANLARNING MONOGALOGENLI HOSILALARI (MONOGALOGENALKANLAR)

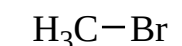
Alifatik uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogenlarga almashinishidan hosil bo‘ladigan birikmalarga ularning galogenli hosilalari deyiladi. Alifatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab mono-, di- va poligalogenli, galogen bilan bog‘langan radikalning xarakteriga qarab esa to‘yingan va to‘yinmagan galogenli hosilalarga bo‘linadi. Monogalogenalkanlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Galogen atomining birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog‘langanligiga qarab, monogalogenalkanlar birlamchi RCH_2X , ikkilamchi R_2CHX va uchlamchi R_3CX bo‘lishi mumkin.

7.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Ratsional nomenklaturaga binoan monogalogenalkanlarning nomlari uglevodorod radikali nomiga galogen nomini qo‘shish bilan hosil qilinadi:



Monogalogenalkanlarni metan asosida ham nomlash mumkin:

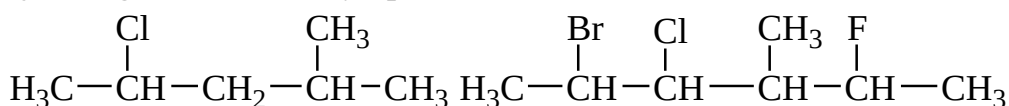


brommetan



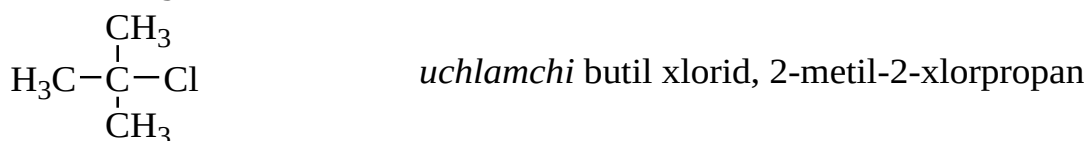
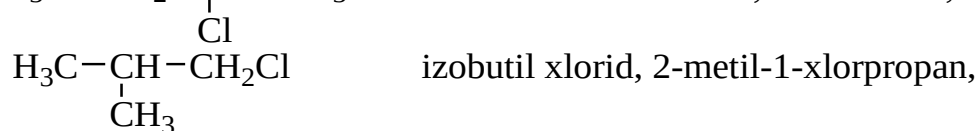
diuchlamchibutylxlorometan

Sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlashda dastlab galogen bilan bog'langan uglerod atomining bosh zanjirdagi raqami, so'ngra esa galogen va alkanning nomi aytiladi. Bosh zanjirni raqamlash alifbo tartibida birinchi aytiladigan o'rinbosar yaqin tomondan boshlanadi:



2-metil-4-xlorpentan 2-brom-5-ftor-4-metil-3-xlorgeksan

Alkilmonogalogenidlarda uglerod skeletining va galogenning holat izomeriyasi uchraydi. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ tarkibli monogalogenalkanning quyidagi tuzilish izomerlari bor:

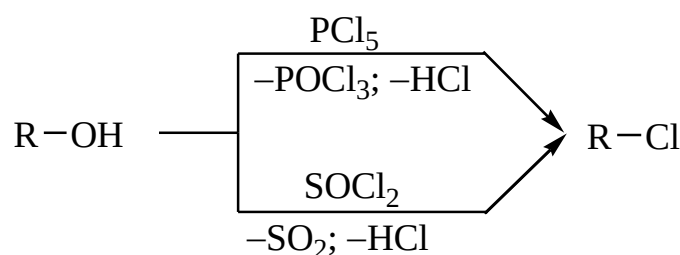
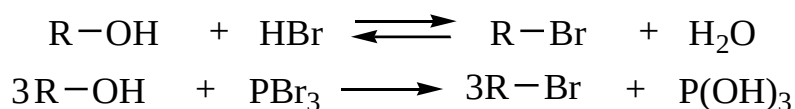


7.2. Olinish usullari

Alkil xlorid va bromidlarning olinishi

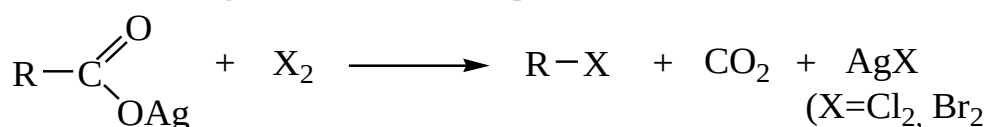
1. Monoxlor- va monobromalkanlar alkanlarni bevosita xlorlash va bromlash orqali olinadi (alkanlar mavzusiga qarang).

2. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirish:



3. Alkenlarni gidrogalogenlash (alkenlar mavzusiga qarang).

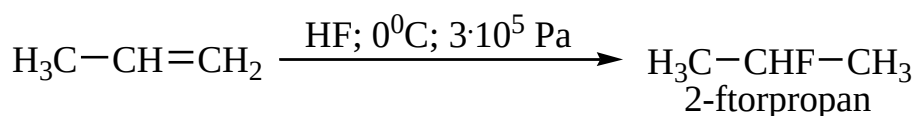
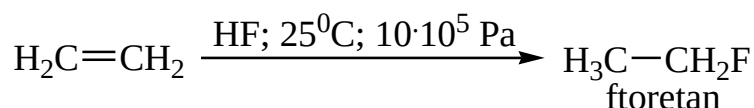
4. Karbon kislotalarning tuzlaridan sintez qilish:



Alkil ftoridlarning olinishi

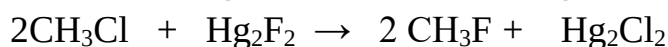
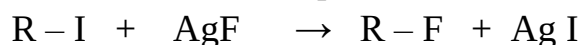
Erkin ftor bilan alkanlarni ftorlash juda ham shiddatli, ko‘p hollarda portlash bilan boradi va uglevodorodning molekulasini destruksiya uchraydi. Shuning uchun bevosita ftorlash amalda qo‘llanilmaydi.

1. Alkenlarga HF ning birikishi:



Suvsiz HF to‘yinmagan birikmalarga ikki xil ta’sir ko‘rsatadi (qo‘sh bog‘ga birikadi va ularni polimerlaydi).

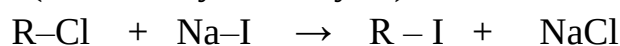
2. Alkil iodid, xlorid yoki bromidga simob, kumush, kobalt va boshqa ftoridlarni ta’sir ettirish orqali:



Alkil iodidlarning olinishi

Alkanlarni bevosita iodlash bilan alkil iodidlarni olib bo‘lmaydi.

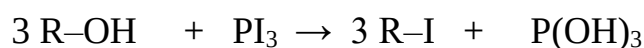
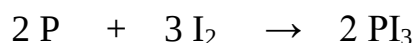
1. Natriy iodidning atsetondagi eritmasiga tegishli alkil xloridlarni ta’sir ettirish (Finkelshteyn reaksiyasi):



2. Alkenlarga vodorod iodidning birikishi:



3. Spirtlarga PI_3 ni ta’sir ettirish (PI_3 bevosita reaksiya jarayonida fosfor bilan ioddan hosil qilinadi) :



7.3. Fizikaviy xossalari, uglerod-galogen bog‘ining tabiati

Odatdagi sharoitda metil, etil, propil va butil ftorid, metil va etil xlorid hamda metil bromidi gazlardir. Galogenalkanlarning o‘rta vakillari suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Bu moddalar molekulari tarkibiga kirgan galogen atom massasining ortib borishi bilan ularning qaynash haroratlari va nisbiy zichliklari ortib boradi. Iodalkanlarning nisbiy zichligi katta va ularning qaynash

haroratlari tegishli bromalkanlarnikidan yuqori, bromalkanlarniki esa xloralkanlarnikiga nisbatan yuqoridir (7.1-jadval).

7.1- jadval

Monogalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

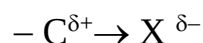
Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/sm ³
1	2	3	4	5
Metil ftorid	CH ₃ –F	-141,8	-78,6	0,877 (d ₄ ⁻⁷⁹)
Etil ftorid	C ₂ H ₅ –F	-37,7	-143,2	0,816 (-
<i>n</i> -Propil ftorid	C ₃ H ₇ –F	-3,2	-159	37°Cda)
<i>n</i> -Butil ftorid	C ₄ H ₉ –F	32,0	–	0,778 (-
<i>n</i> -Amil ftorid	C ₅ H ₁₁ –F	62,8	< - 80	3,2°Cda)
<i>n</i> -Geksil ftorid	C ₆ H ₁₃ –F	–	93,2	0,776 (20°Cda) 0,778 (20°Cda) –
Metil xlorid	CH ₃ –Cl	-103,6	-23,7	0,952 (0°Cda)
Etil xlorid	C ₂ H ₅ –Cl	12,2	-140,8	0,918 (8°Cda)
<i>n</i> -Propil xlorid	C ₃ H ₇ –Cl	46,5	-122,5	0,912 (0°Cda)
<i>n</i> -Butil xlorid	C ₄ H ₉ –Cl	78	-123,1	0,907 (0°Cda)
<i>n</i> -Amil xlorid	C ₅ H ₁₁ –Cl	107	-99,0	0,901 (0°Cda)
<i>n</i> -Geksil xlorid	C ₆ H ₁₃ –Cl	134	–	0,892
Setil xlorid	C ₁₆ H ₃₃ –Cl	< 289	13	(16°Cda) 0,841 (12°Cda)
Metil bromid	CH ₃ –Br	4,5	-96,8	1,732 (0°Cda)
Etil bromid	C ₂ H ₅ – Br	38,4	-119,0	1,468 (13°Cda)
<i>n</i> -Propil bromid	C ₃ H ₇ – Br	71	-109,8	1,383 (0°Cda)
<i>n</i> -Butil bromid	C ₄ H ₉ – Br	101	-112,4	1,305 (0°Cda)
<i>n</i> -Amil bromid	C ₅ H ₁₁ – Br	129	-95,2	1,246 (0°Cda)
<i>n</i> -Geksil bromid	C ₆ H ₁₃ – Br	154	–	1,193 (0°Cda)
Metil iodid	CH ₃ – I	42,5	-66,1	2,293 (18°Cda)
Etil iodid	C ₂ H ₅ – I	72,8	-110,9	1,944 (14°Cda)

<i>n</i> -Propil iodid	C ₃ H ₇ – I	102,5	-101,4	1,786 (0 ⁰ Cda)
<i>n</i> -Butil iodid	C ₄ H ₉ – I	130	-103,5	1,643 (0 ⁰ Cda)
<i>n</i> -Amil iodid	C ₅ H ₁₁ – I	157	-85,6	1,543 (0 ⁰ Cda)
<i>n</i> -Geksil iodid	C ₆ H ₁₃ – I	180	–	1,461 (0 ⁰ Cda)
Setil iodid	C ₁₆ H ₃₃ – I	23	211 (15mm.)	1,135 (18 ⁰ Cda)

Galogen alkanlar qutblangan birikmalar bo'lishiga qaramasdan suvda erimaydi. Chunki ular suv bilan vodorod bog'lanish hosil qila olmaydi. Ular organik erituvchilarda eriydi. Ularning o'zi ham erituvchi hisoblanadi. Galogenalkanlarning quyi vakillari o'ziga xos hidga ega.

Uglerod - galogen bog'ining tabiati

Galogen atomining elektromanfiyligi katta bo'lgani uchun galogenalkanlarda uglerod-galogen bog'i elektron bulutining zichligi ikkala atom o'rtasida tekis taqsimlanmagan. Galogen atomining –I-effekti ta'sirida kovalent bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



C–F, C–Cl, C–Br va C–I bog'larining tavsiflari 7.2-jadvalda keltirilgan.

7.2 -jadval

Uglerod-galogen bog'ining tavsifi

Bog'	Uzunligi, nm	Energiyasi, kJ/mol	Qutblanuvchanligi, sm ³	Dipol momenti, D
C – F	0,141	443	1,7	1,4
C – Cl	0,176	328	6,5	1,5
C – Br	0,191	279	9,6	1,4
C – I	0,210	240	14,6	1,2

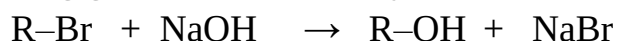
C–F, C–Cl, C–Br, C–I qatorida kimyoviy bog'ning energiyasi kamayib, bog' uzunligi va qutblanuvchanligi esa ortib boradi. C–I bog'ining energiyasi eng kichik, qutblanuvchanligi eng katta bo'lganligi uchun yodalkanlar nukleofil almashinish reaksiyalariga eng oson, ftoralkanlar esa, aksincha, juda qiyin kirishadi (amalda kirishmaydi).

7.4. Kimyoviy xossalari

Monogalogenalkanlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan organik moddalar jumlasiga kiradi. Ular uchun ayniqsa nukleofil almashinish va ajralish reaksiyalari xarakterlidir.

Nukleofil almashinish reaksiyalari

Monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalari ikki xil mexanizm (S_N1 va S_N2) bo'yicha boradi. Bu mexanizmlarni monogalogenalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz.



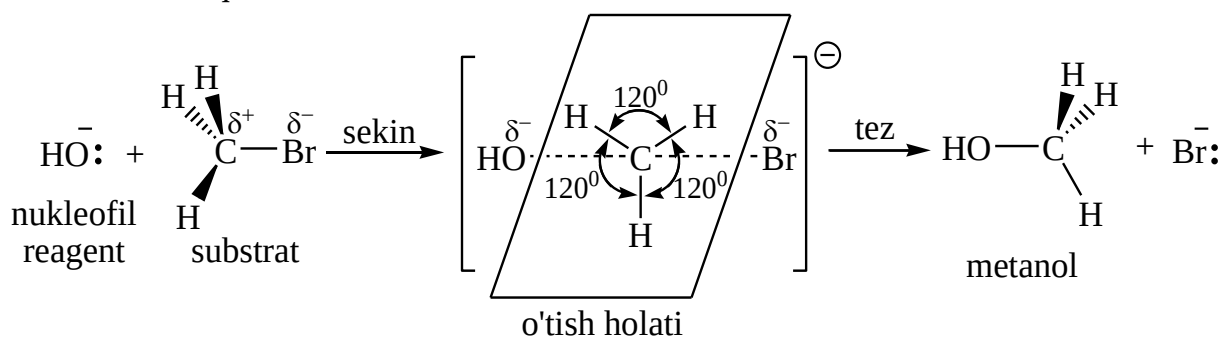
Ingliz olimlari Ingold va Xyuz metilbromid va uning gomologlarini etil spirtining suvdagi 80% li eritmasida gidroksil ionlari ishtirokida gidrolizlanish tezligini o'rganib, nukleofil almashinish reaksiyasining tezligi va mexanizmi galogen atomi bilan bog'langan uglevodorod radikallarining tuzilishiga qarab turlicha bo'lishini aniqladilar (7.3-jadval).

7.4 -jadval

Alkil bromidlarning gidrolizlanish tezligi

Alkil bromid	Gidrolizlanishning nisbiy tezligi	
	S_N1	S_N2
CH_3-Br	0,349	2140
CH_3-CH_2-Br	0,139	171
$(CH_3)_2CH-Br$	0,237	4,75
$(CH_3)_3C-Br$	1010	—

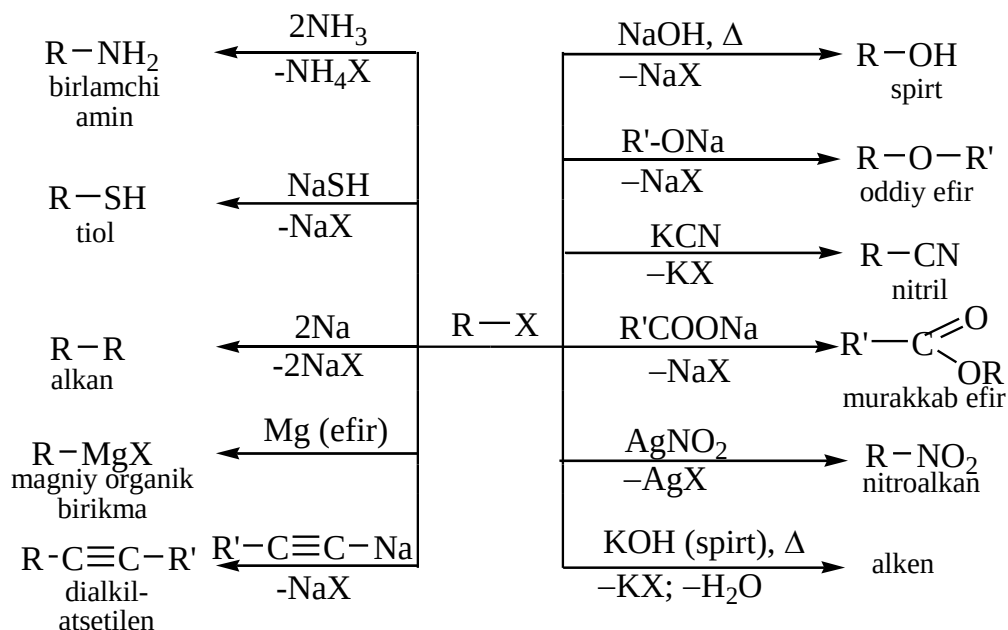
Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, metal bromidning gidrolizlanishi asosan S_N2 mexanizm bo'yicha boradi. Manfiy zaryadli gidroksil guruhi metal bromid molekulasining qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga brom joylashgan tomonga qarama-qarshi tomondan hujum qilib, oraliq (o'tish) holatini hosil qiladi:



O'tish holatida uglerod qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham bog'langan. Unda $C-OH$ bog'i hali to'liq hosil bo'lmagan va $C-Br$ bog'i esa butunlay uzilgan emas. $HO^{\delta-}$ va $Br^{\delta-}$ bir-biridan maksimal masofada joylashgan. $HO^{\delta-}$, uglerod va $Br^{\delta-}$ bir chiziqli, uchta vodorod atomi va uglerod esa bir tekislikda yotadi. Barcha $C-H$ bog'lar orasidagi burchak bir xil, ya'ni 120° ga teng. Demak, o'tish holatida uglerod sp^2 -gibridlangan atom xarakteriga ega bo'ladi. So'ngra $HO^{\delta-}$ yaqin kelib, haqiqiy $C-OH$ kovalent bog'ini hosil qiladi,

uglerod atomi bilan brom o'rtasidagi bog' esa butunlay uzilib, uglerod atomi sp^3 -gibridlangan holatiga qaytadi.

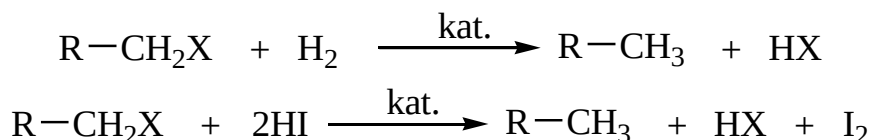
Endi monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



Yuqoridagi reaksiyalar sxemasidan ko'rinib turibdiki, galogenalkanlar yordamida organik birikmalarning aksariyat sinflariga mansub bo'lgan moddalarni sintez qilish mumkin:

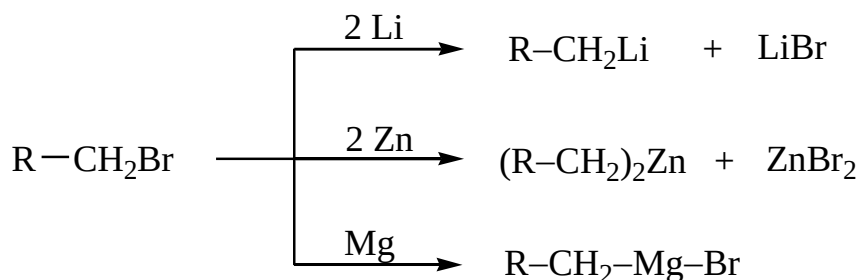
Galogenalkanlarni qaytarish

Monogalogenalkanlar katalizatorlar (Pd, Pt, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda yoki iodid kislotasi bilan qizdirilganda alkanlar hosil bo'ladi:



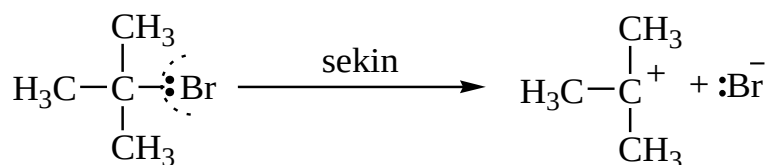
Galogenning metall atomiga almashinishi

Galogenalkanlar suvsiz dietil efirda litiy, natriy, rux, magniy singari metallar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi:

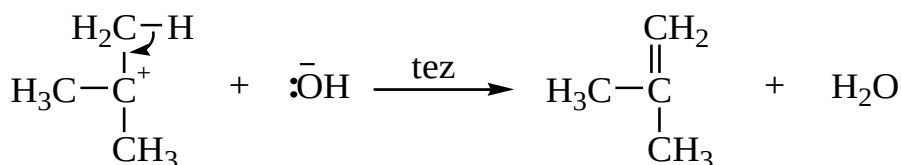


Ajralish reaksiyalari

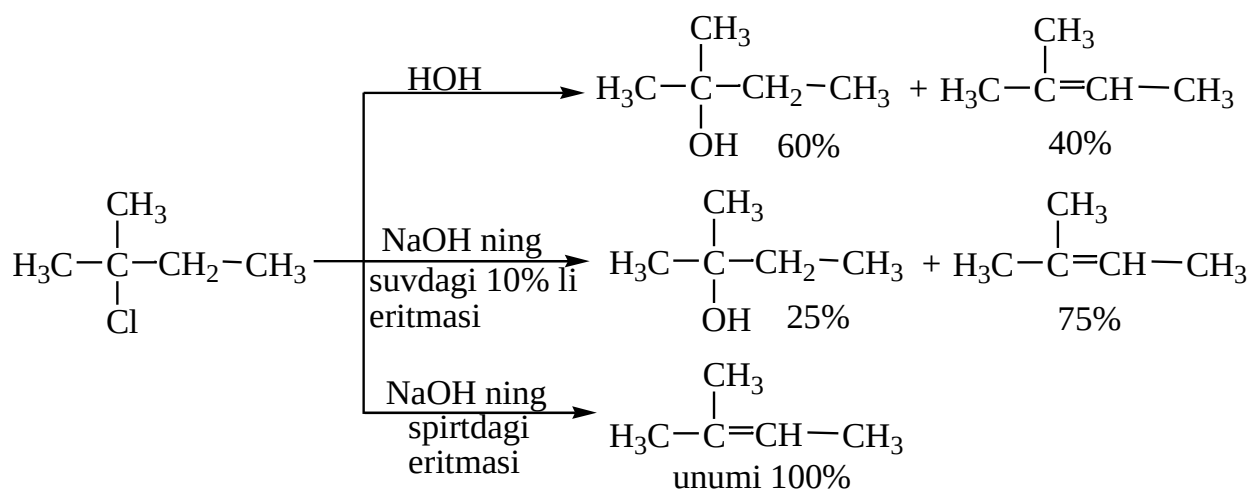
Monogalogenalkanlardan vodorod galogenidlarning ajralishi natijasida alkenlar hosil bo'ladi. Nukleofil almashinish reaksiyalari singari galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari ham ikki xil mexanizm (E_N1 va E_N2) bo'yicha borishi mumkin. E_N1 -reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Reaksiyaning tezligini belgilovchi va sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta modda (uchlamchi galogenalkan) molekulasida qatnashadi va uning ionlanishidan karbokation hosil bo'ladi:



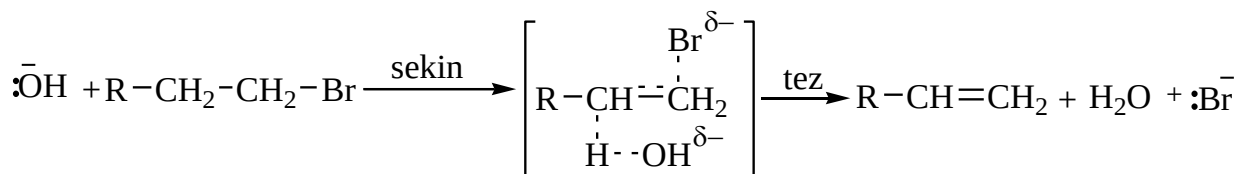
Tez boradigan ikkinchi bosqichda esa karbokation protonni ajratib, alkenga aylanadi:



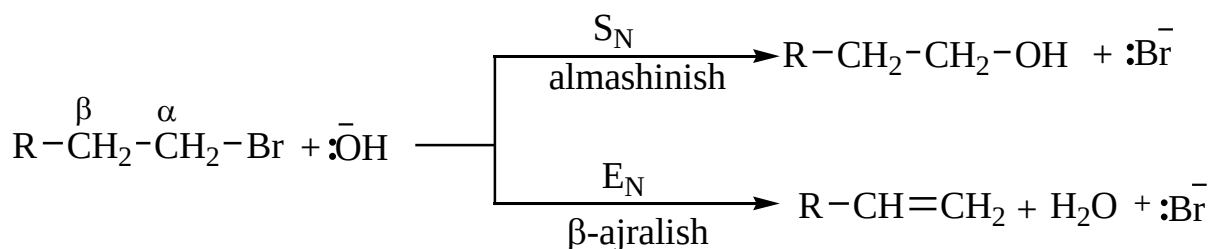
S_N1 - va E_N1 -reaksiyalarning tez boradigan ikkinchi bosqichi turli yo'nalishda amalga oshadi. Hujum qiluvchi reagent o'z elektron juftini protonga bersa ajralish reaksiyasi boradi. Buning natijasida karbokationdagi β -uglerod atomi protonini yo'qotib alken hosil bo'ladi. S_N1 -reaksiyalari kabi E_N1 -reaksiyalarida ham reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi galogenalkanning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, $:\ddot{\text{O}}\text{H}^-$ ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas. E_N1 -mexanizm bo'yicha reaksiyalarning borishi uchun ionlantiruvchi erituvchi bo'lishi kerak. E_N1 -mexanizm bilan asosan uchlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari boradi. Odatda E_N1 -reaksiyalar bilan bir vaqtda S_N1 -reaksiyalar ham amalga oshadi va natijada alkenlar bilan birga spirtlar ham hosil bo'ladi. Monomolekulyar almashinish va ajralish mahsulotlarining nisbati esa reaksiyani o'tkazish sharoitiga bog'liq. Masalan, 2-metil-2-xlorbutan turli reagentlar bilan reaksiyaga kirishganida quyidagicha mahsulotlar hosil bo'ladi:



Birlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari asosan E_N2-mexanizmda boradi. E_N2-mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarning tezligi galogenalkan va asosning konsentratsiyasiga proporsionaldir. E_N2-reaksiya oraliq holatning hosil bo'lishi orqali bir bosqichda quyidagicha kechadi:



Odatda ayni bir vaqtda bimolekulyar ajralish bilan birga, bimolekulyar almashinish ham boradi:

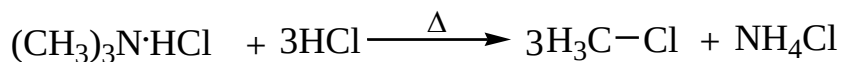


Reaksiya mahsulotlarining nisbati uni o'tkazish sharoiti bilan belgilanadi. Galogenalkanlarga suv yoki ishqorlarning suvdagi suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirganda asosan spirtlar, qo'shimcha mahsulotlar sifatida esa alkenlar hosil bo'ladi. Ishqor konsentratsiyasini oshirganda reagentning asos xossalari kuchayadi va shuning uchun hosil bo'ladigan alkenlarning unumi ortadi. Reagent sifatida ishqorning spirtidagi eritmasi ishlatilganda asosan alkenlar hosil bo'ladi. Chunki ishqorning spirtidagi eritmasida uncha katta bo'lmagan miqdorda juda kuchli asos – alkoksianion (R-O:) bo'ladi. Reaksiyaning harorati oshirilganda ham alkenlarning unumi ortadi.

Muhim vakillari

Metil xlorid- rangsiz alanga bilan yonadigan, suvda erimaydigan, metil va etil spirtlarida eriydigan rangsiz gaz. Sanoat miqyosida u metanni to'g'ridan-

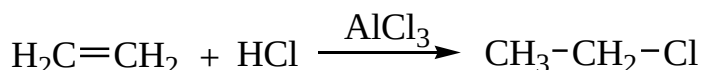
to'g'ri xlorlash yo'li bilan olinadi. Xlor bilan metanning 1:12 nisbatdagi aralashmasi, 400-500°C da katalizator (CuCl_2 , SbCl_3) ustidan o'tkazilsa, 90-95 % gacha metil xlorid, oz miqdorda metilen xlorid va xloroform hosil bo'ladi. Metil xloridni trimetilaminning vodorod xloridli tuzini xlorid kislotasi bilan qizdirish orqali ham olish mumkin:



Metil xlorid laboratoriyada va kimyo sanoatida metillovchi reagent sifatida keng ishlatiladi. **CH_3Cl** – xlorometan ko'p miqdorda issiqlikni yutishi sababli **sovitgich inshootlarida** ishlatiladi.

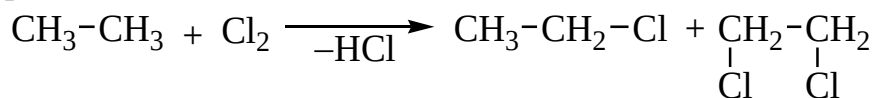
Etil xlorid - odatdagi sharoitda suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz gaz. Sovutilganda oson bug'lanuvchan suyuqlikka (qaynash harorati +13,1°C) aylanadi. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Etilenga vodorod xloridning birikishi (gidroxlorlash):



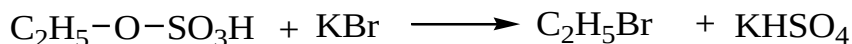
Reaksiya suvsiz alyuminiy xlorid yoki temir xlorid katalizatorligida boradi. Bu etil xlorid olishning asosiy sanoat usulidir.

2. Etanni 125-150°C da yorug'lik ta'sirida xlorlaganda, asosan etil xlorid va oz miqdorda dixloretan hosil bo'ladi:



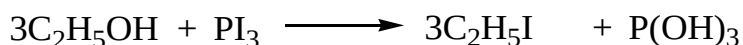
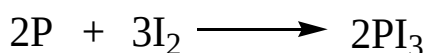
Etil xlorid tetraetilqo'rg'oshin olishda, etil guruhini kiritish talab qilinadigan sintezlarda etillovchi reagent sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. **$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$** - tibbiyotda **mahalliy tinchlantiruvchi** vosita sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari og'riqsizlantirish maqsadida ham ishlatiladi.

Etil bromid 38°C da qaynaydigan suyuqlik. U etilsulfat kislotaga kaliy va natriy bromid ta'sir ettirish orqali olinadi:



Etil bromid organik moddalar molekulasiga etil guruhini kiritish uchun ishlatiladi. **$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$** - **stomatologiyada milkni** vaqtincha **og'riqsizlantiruvchi** dori sifatida keng qo'llaniladi.

Etil iodid 72°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli og'ir suyuqlik bo'lib, etil spirtga iod va fosfor ta'sir ettirib olinadi:



U organik moddalarning molekulalariga etil radikalini kiritishda ishlatiladi.

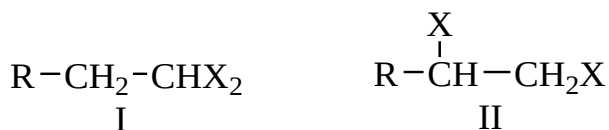
8-BOB. DI- VA POLIGALOGENALKANLAR, PERFTORALKANLAR VATO‘YINMAGAN UGLEVODORODLARNING GALOGENLIHOSILALARI

8.1. Di- va poligalogenalkanlar

Alkanlar molekulasidagi ikki va undan ortiq vodorod atomlarini galogenga almashinishidan hosil bo‘ladigan birikmalarga di- va poligalogenalkanlar deyiladi.

8.1.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Molekulasidagi galogen atomlari bitta uglerod atomi bilan bog‘langan bo‘lsa geminal (I), ikkita qo‘shni uglerod atomlari bilan bog‘langan bo‘lsa vitsinal (II) galogenalkanlar deyiladi.



Di- va poligalogenalkanlarni ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlash mumkin. Ba’zilarining tarixiy nomlari ham ishlatiladi:

CH_2Br_2 - metilen bromid, dibrommetan

CHCl_3 - xloroform, trixlorometan

CCl_4 - to‘rt xlorli uglerod, tetraxlorometan

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ - etilen xlorid, 1,2-dixloreten

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ - propiliden xlorid, 1,1-dixlorpropan

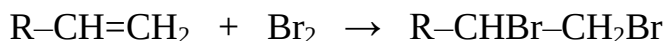
$\text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$ - pentameten dibromid, 1,5-dibrompentan

$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$ - geksaxloreten (perxloreten).

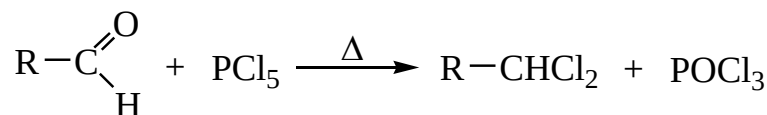
Di- va poligalogenalkanlarda uglerod skeletining izomeriyasi, holat izomeriyasi, asimmetrik uglerod atomi bor vakillarida esa fazoviy izomeriya ham uchraydi. Masalan, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ tarkibli normal zanjirli birikmalar to‘qqizta izomer (1,1-, 2,2-, 3,3-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,3-, va 2,4-dixlorpentanlar) holida uchraydi. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ tarkibli tarmoqlangan zanjirli izomerlar ham bor (ularning tuzilish formulalarini o‘zingiz yozing).

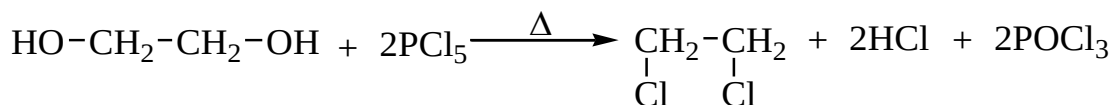
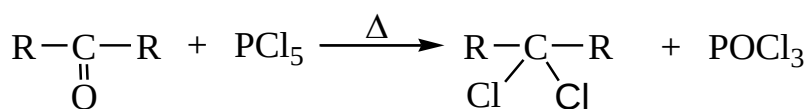
8.1.2. Olinish usullari

1. Alkenlarga galogenlarning birikishi:

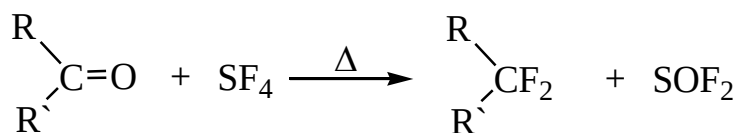


2. Aldegid, keton va ikki atomli spirtlarni PCl_5 yoki PBr_5 bilan qizdirish:

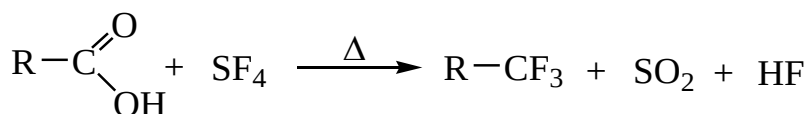




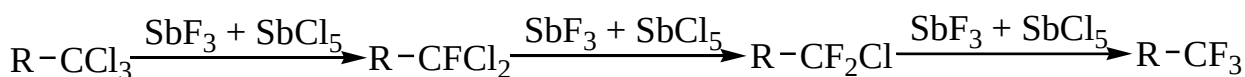
3. Aldegid, keton va karbon kislotalariga SF_4 ni ta'sir ettirish:



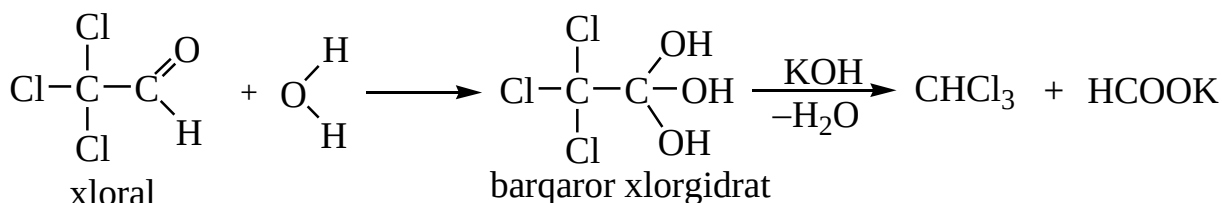
($\text{R}^I = \text{H}$ yoki alkil)



4. Di- va trifloralkanlar xlor- yoki bromalkanlarga SbF_3 va SbCl_5 aralashmasini ta'sir ettirish bilan olinadi:



5. Trigalogenmetanlar (galoformlar)ni poligalogenkarbonil birikmalardan olish mumkin:



8.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Digalogenalkanlar suvda erimaydigan, monogalogenalkanlar hidiga o'xshash hidga ega bo'lgan, og'ir suyuqliklar yoki qattiq moddalardir. Ayrim di- va poligalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari 8.1-jadvalda keltirilgan.

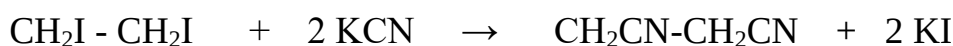
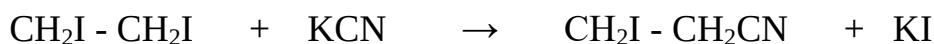
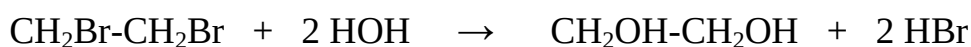
8.1-jadval

Muhim di- va poligalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

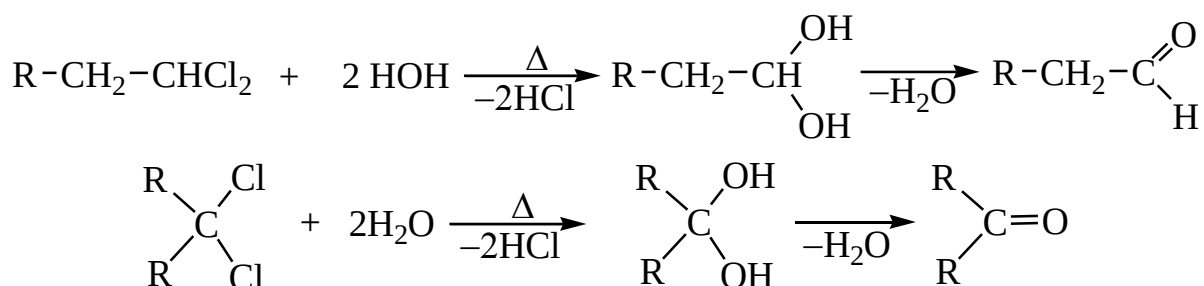
Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}
Dixlormetan	-96,7	40,1	1,336
Xloroform	-63,5	61,3	1,448 (15°C da)
Tetraxlormetan	-22,8	76,8	1,595
1,2-Dixloretan	-35,3	83,7	1,257

Vitsinal digalogenalkanlar monogalogenalkanlar singari suv, ammiak, kumush nitriti, metall sianidlari bilan nukleofil almashinish reaksiyalariga

kirishadi. Bu reaksiyalarda galogen atomlarining faqat bittasi yoki birdaniga ikkalasi ham almashinishi mumkin:



Geminal digalogenalkanlar reaksiyaga kirishganda ikkala galogen atomi birdaniga almashinadi. Masalan, ularning gidrolizlanishi natijasida beqaror gem-diollar orqali aldegid va ketonlar hosil bo'ladi:

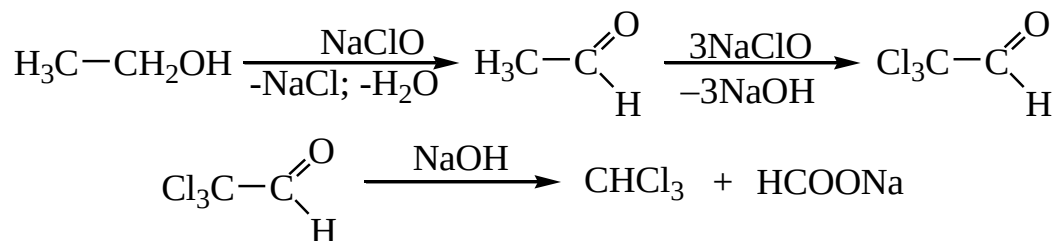


Muhim vakillari

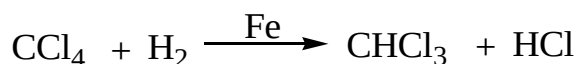
Metilen xlorid (dixlormetan) 42°C da qaynaydigan, yonmaydigan va oson uchuvchan suyuqlik. Metanni xlorlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida laboratoriya va sanoatda keng ishlatiladi.

sim-Dixloretan (1,2-dixloretan) o'ziga xos hidli rangsiz suyuqlik. Etilenni xlorlash bilan olinadi. Dixloretan yog', smola, mum, kauchuk va boshqa organik moddalar uchun yaxshi erituvchidir. Chunki u oson bug'lanadi va ancha qiyin alangalanadi. U polimerlar ishlab chiqarish uchun muhim bo'lgan vinil xlorid va etilendiamin olishda, shuningdek, boshqa sintezlarda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

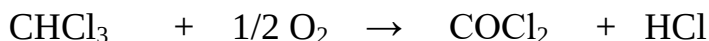
Xloroform o'ziga xos hidli, sal shirinroq ta'mli, rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda juda oz (15°C da 100 g suvda 1 g) eriydi. Sanoatda xloroform etil spirtiga xlorli ohak yoki natriy gipoxlorit ta'sir ettirib olinadi:



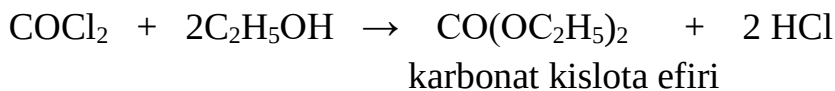
Xloroform sanoatda metanni xlorlash va tetraxlormetanni temir ishtirokida vodorod bilan qaytarib ham olinadi:



Xloroform ancha beqaror modda bo'lib, kislorod ishtirokida yorug'lik ta'sirida asta-sekin fosgen va vodorod xloridga parchalanadi:



Fosgen juda zaharlidir. Uning hosil bo'lmasligi uchun xloroformga stabilizator sifatida 1 foizgacha suvsiz etil spirti qo'shiladi. Etil spirti hosil bo'lgan fosgenni parchalaydi:



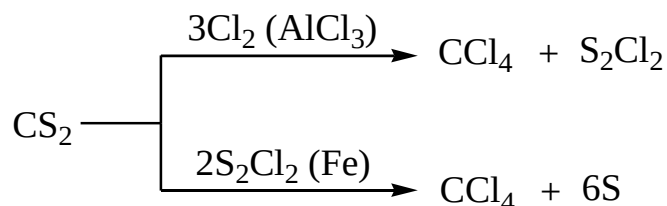
Xloroform kauchuk, smola, yog', alkaloid, sellyulozaning ba'zi efirlari va boshqa organik moddalar uchun erituvchi sifatida keng miqyosda ishlatiladi.

Iodoform 119°C da suyuqlanadigan o'tkir hidli sariq kristall modda. U spirt yoki atsetonga iod va ishqor ta'sir ettirib olinadi:



Iodoform tibbiyotda antiseptik modda sifatida qo'llaniladi.

Tetraxlormetan - yonmaydigan, rangsiz suyuqlik bo'lib, metanni yuqori haroratda xlorlash, shuningdek, uglerod sulfidiga xlor yoki S_2Cl_2 ta'sir ettirib olinadi:



U kauchuk, smola, etilsellyuloza, bitum, yog' va boshqa organik moddalarni yaxshi eritadi. Oson yonadigan suyuqliklar alangasini o'chirish xususiyatiga ega. Chunki tez bug'lanib yonadigan suyuqlik yuzasini qoplab oladi va kislorodning kirishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun u maxsus o't o'chirgichlarni to'ldirishda ishlatiladi. Bundan tashqari tetraxlormetan organik sintez sanoatida (freon-12 – CF_2Cl_2 olishda, telomerlanish reaksiyalarida) xomashyo sifatida keng ishlatiladi.

8.2. Perftoralkanlar

Molekulasidagi barcha vodorod atomlari ftorga to'liq almashingan uglevodorodlar perftoralkanlar yoki perftoruglerodlar deyiladi.

8.2.1. Nomenklaturasi

Perftoruglerodlar uchun qabul qilingan nomenklaturaga asosan ularni nomlashda tegishli uglevodoroddagi **-an** qo'shimchasi **-foran** ga almashtiriladi. Masalan, CF_4 - metforan, C_2F_6 -etforan va hokazo.

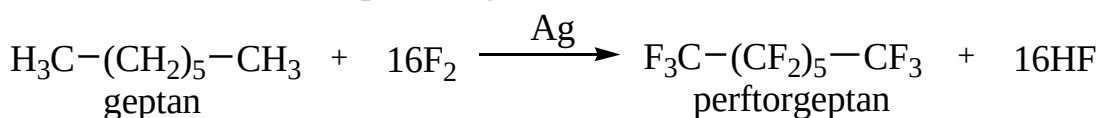
Sistematik nomenklaturaga binoan perftoruglerodlarning nomlari tegishli alkanlarning to'liq nomiga perftor old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi:



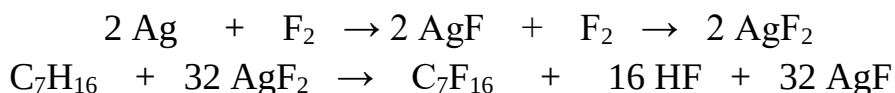
Poliflorxloruglevodorodlar (freonlar)ni nomlashda metan hosilalari ikki xonali sonlar bilan belgilanadi. Birinchi raqam vodorod atomlari sonini, ikkinchi raqam esa fluor atomlari sonini anglatadi. Agar birinchi raqam 1 bo'lsa, vodorod atomi yo'q, 2 bo'lsa bir atom vodorod, 3 bo'lsa ikki atom vodorod bor va hokazo hisoblash qabul qilingan. Masalan, CF_2Cl_2 diftordixlormetan freon-12, CHF_2Cl diftordixlormetan esa freon-22 deb nomlanadi.

8.2.2. Olinish usullari

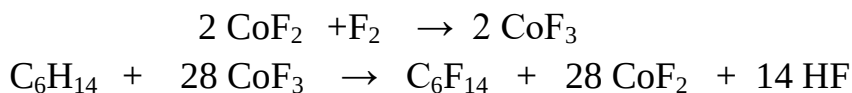
1. Alkanlarni katalizatorlarsiz to'g'ridan-to'g'ri ftorlash reaksiyalari shunchalik shiddatli va katta miqdor energiya ajralishi bilan boradiki, natijada portlash sodir bo'ladi. Bunda alkanlarning C-C bog'lari uzilib, uglevodorod molekulasi parchalanadi. Shuning uchun ham katalizatorlarsiz bevosita ftorlash deyarli qo'llanilmaydi. Agar ftorlash metall katalizator (masalan, kumush) ishtirokida olib borilsa, perftoruglerodlar hosil bo'ladi:



Bu reaksiyada oldin ftor kumush bilan reaksiyaga kirishib, AgF_2 ni hosil qiladi, so'ngra AgF_2 geptanni ftorlaydi:



2. Ftor va alkan aralashmasi 250-350°C da CoF_2 ning ustidan o'tkazilsa, perftoralkanlar hosil bo'ladi:



8.2.3. Xossalari, ishlatilishi

Perftoruglerodlar kimyoviy jihatdan juda mustahkam birikmalardir. Ularni organik moddalarning eng barqarori desa bo‘ladi. Chunki ular 400-550°C gacha qizdirilganda ham o‘zgarmaydi. Perftoruglerodlarga sulfat va nitrat kislotalar, xromli aralashma, o‘yuvchi ishqorlar ta’sir qilmaydi. Ular oksidlanmaydigan, bakteriyalar ta’sir qilmaydigan, zaharsiz moddalardir. Bu qimmatli xossalar ftoruglerodlardagi C–F bog‘ining tabiati va ularning fazoviy tuzilishidan kelib chiqadi. Ftorning boshqa galogenlarga nisbatan elektronga moyilligi katta bo‘lgani

uchun C-F bog‘i juda kuchli qutblangan. Demak, ftor atomi uglerod atomi bilan xlor va vodorodga nisbatan mustahkam bog‘langan. C-F bog‘ining uzunligi monoftorli hosilalarda 0,140 nm.ga teng. Perftoruglerodlarda esa bu bog‘ning uzunligi 0,133 nm.gacha qisqargan. Bu molekulaning yanada ixchamlashishiga va uning reaksiyaga kirishish qobiliyatini pasayishiga olib keladi. Perftoruglerodlarda ftor atomlari uglerod atomlarini to‘liq ekranlaydi (to‘sadi) va ularga kimyoviy reagentlarning ta’sir etishini qiyinlashtiradi.

Ftororganik birikmalar sovutgichlarda sovutuvchi agent, kimyoviy chidamliligi bilan nodir metallarga yaqinlashadigan a’lo sifatli yuqori molekuli birikmalar, yuqori haroratga chidamli surkov moylari, g‘oyat faol bo‘lgan insektitsidlar, juda ochiq rangli va yorug‘lik ta’siriga chidamli bo‘yoqlar olish hamda boshqa maqsadlarda keng qo‘llaniladi.

Muhim vakillari

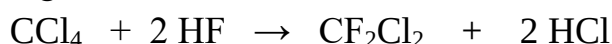
Alkanlarning ftorli hosilalaridan molekulasida ham ftor, ham xlor atomlarini tutgan aralash ftorxloruglerodlar katta ahamiyatga ega. Bu birikmalar texnikada **freonlar** deb ataladi.

8.2-jadval

Kimyoviy formulasi	Nomlanishi	Texnik belgisi	Suyuql temp, °C	Qayn temp, °C	Nisbiy mol massa
CFH_3	ftormetan	R41	-141,8	-79,64	34,033
CF_2H_2	diftormetan	R32	-136	-51,7	52,024
CF_3H	triftormetan	R23	-155,15	-82,2	70,014
CF_4	tetraftormetan	R14	-183,6	-128,0	88,005
CFClH_2	ftorxlorometan	R31	--	-9	68,478
CF_2ClH	diftorxlorometan	R22	-157,4	-40,85	86,468
CF_3Cl	triftorxlorometan	R13	-181	-81,5	104,459
CFCl_2H	ftordixlorometan	R21	-127	8,7	102,923
CF_2Cl_2	diftordixlorometan	R12	-155,95	-29,74	120,913
CFCl_3	ftortrioxlorometan	R11	-110,45	23,65	137,368
CF_3Br	triftobrommetan	R13B1	-174,7	-57,77	148,910
CF_2Br_2	diftordibrommetan	R12B2	-141	24,2	209,816
CF_2ClBr	diftorxlorbrommetan	R12B1	-159,5	-3,83	165,364

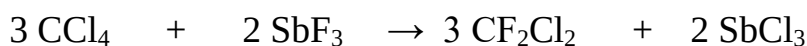
CF₂BrH	diftorbrommetan	R22B1	--	-15,7	130,920
CFCl₂Br	ftordixlorbrommetan	R11B1	--	51,9	181,819
CF₃I	triftoriodmetan	R13I1	--	-22,5	195,911

Diftordixlormetan (freon-12) odatdagi sharoitda rangsiz va hidsiz gazdir. Bosim ostida osonlik bilan -30°C da qaynaydigan suyuqlikka aylanadi. U yonmaydi va zaharli emas, 550°C gacha chidamli, kimyoviy jihatdan inert bo'lgani uchun apparatura va uskunalarni zanglatmaydi. Bitta uglerod atomi bilan ikkita ftor va xlor atomlari bog'langan bo'lsa, u vaqtda ftor atomlari ta'sirida xlor atomlari ham kimyoviy jihatdan juda inert bo'lib qoladi. Aralash xlorftoridlardagi C-Cl bog'i galogenalkanlardagi C-Cl bog'iga nisbatan 0,003-0,007 nm. ga qisqa. Freon-12 sanoatda 30 atm. va 100°C da surma(V)-xlorid ishtirokida tetraxlormetanga vodorod ftorid ta'sir ettirib olinadi:

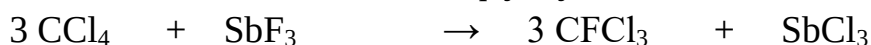


Freon-12 sovutgich va kondisionerlarda sovutuvchi suyuqlik sifatida keng ishlatiladi. Bundan tashqari freon aerosol ballonchalarda krem, soch uchun har xil lak, dezodorantlar tayyorlashda ham qo'llaniladi.

Freonlar olishning yana bir qulay usuli surma(V)-xlorid ishtirokida CCl₄ ga surma triftoridi ta'sir etishdir:



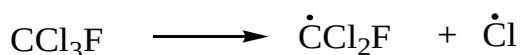
-30°C qaynaydi



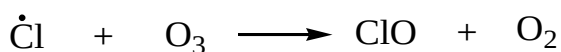
25°C qaynaydi

1,1,2,2-tetraftor-1,2-dixloretan va diftorxlormetan ham freon-12 singari sovutuvchi agent sifatida qo'llaniladi.

Ftorxloruglerodlar (CFCl₃, CF₂Cl₂) yuqorida aytganimizdek yonmaydigan, zaharsiz birikmalar bo'lgani uchun rivojlangan mamlakatlarda ko'p miqdorda ishlab chiqariladi va sovutuvchi agent sifatida keng ishlatiladi. Ular yuqori harorat va oksidlovchilar ta'siriga chidamliligi sababli atmosferaning pastki qatlamlari (troposfera)da parchalanmasdan stratosferagacha yetib boradi. Stratosferada kuchli UB-nurlanish ta'sirida ftorxloruglevodorodlar gomolitik dissotsiatsiyaga uchraydi:



Hosil bo'lgan radikallar ozon bilan reaksiyaga kirishadi va ozon qatlamini parchalaydi:



Buning oqibatida quyoshdan yer yuzasiga ultrabinafsha nurlar tushishi ortadi va tirik organizmlarga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun hozirgi kunda

rivojlangan mamlakatlar freonlar ishlab chiqarish va qo'llashni tizimli qisqartirmoqda.

Ftorxloruglerodlar o'rnida ftorxloruglevodorodlardan foydalanish taklif qilindi. Ular C–H bog' tutgani va barqarorligi kam bo'lgani uchun troposferada parchalanadi. Lekin bu birikmalar parnik gazlari jumlasiga kiradi va parnik effektini oshirib, iqlimni global isishiga olib keladi.

Ftorotan (1,1,1-triftor-2-brom-2-xloretan)– xloroform hidiga ega bo'lgan rangsiz, uchuvchan suyuqlik. Tibbiyotda umumiy narkoz uchun ishlatiladi. U xloroformga nisbatan ancha zaharsiz.

Triftorbrommetan –yonmaydigan suyuqlik bo'lgani uchun yong'inlarni o'chirishda ishlatiladi.

8.3. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

Molekulasida galogen va qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan atsiklik birikmalarga to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi. Ularga galogenalkenlar, galogenalkadiyenlar va galogenalkinlar kiradi.

8.3.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

Ayrim to'yinmagan galogenli hosilalarning tarixiy va ratsional nomlari hozir ham ishlatiladi:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ vinil xlorid	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ viniliden xlorid	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ allil bromid
$\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ xloropren	$\text{CH}_2 = \text{CF} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ftoropren	$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{I}$ propargil iodid

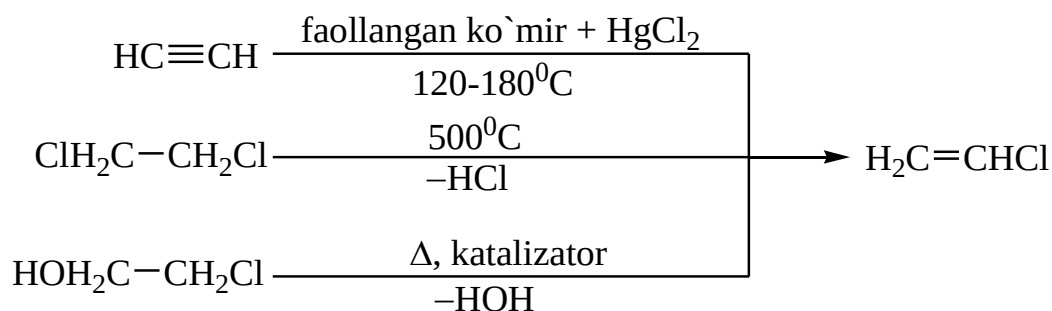
Sistematik nomenklaturaga binoan to'yinmagan galogenbirikmalarni nomlashda bosh zanjirni raqamlash qo'sh bog' yoki uch bog' yaqin turgan tomondan boshlanadi:

$\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{H}_2\text{C} & = & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & \text{Br} \end{array}$ 5-brom-3-metilpenten-1	$\begin{array}{ccccccc} 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_3\text{C} & - & \text{CH} & = & \text{C} & - & \text{CH} & = & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & & \text{Br} & & \text{Cl} \end{array}$ 4-brom-2-xlorgeksadiyen-2,4	$\begin{array}{ccccccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{I} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ 4-iodbutin-1

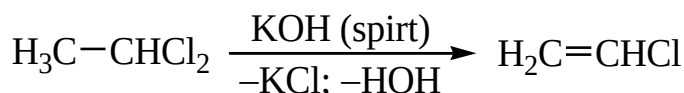
To'yinmagan galoidbirikmalarning izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishiga, shuningdek, galogen va qo'sh bog' yoki uch bog'ning zanjirdagi holatiga bog'liq.

8.3.2. Olinish usullari

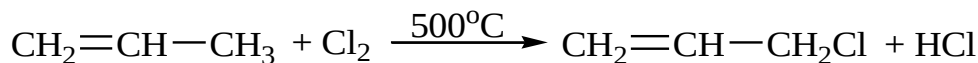
Vinil xlorid sanoatda atsetilenga vodorod xloridni biriktirish, dixloretanni piroliz qilish va etilensexloridni degidratlash bilan olinadi:



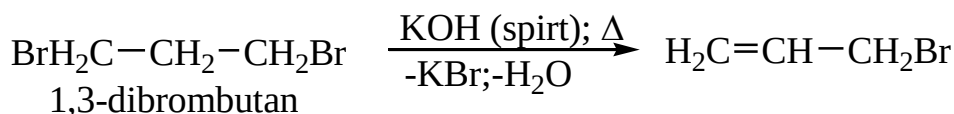
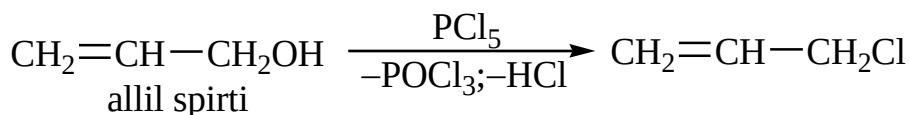
Geminal digalogenalkanlarni degidrogenlash bilan ham galogenvinillarni olish mumkin:



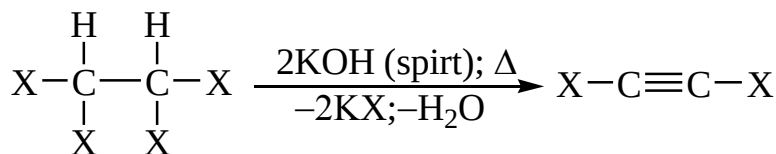
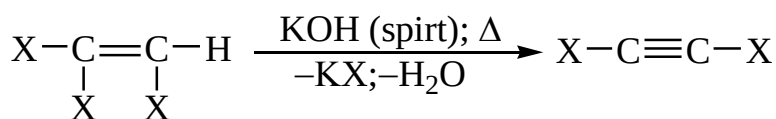
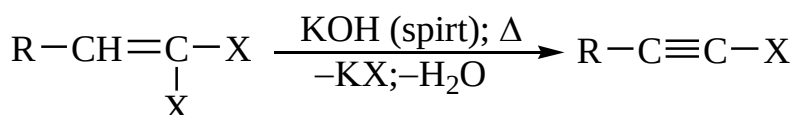
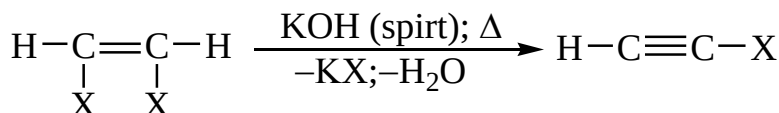
Allilxlorid sanoatda propilenni erkin radikalli xlorlash bilan olinadi:



Galogenallillar quyidagicha ham olinadi:



Galogenalkanlar digalogenalken, trigalogenalken va tetragalogenalkanlarni ishqorning spirtidagi eritmasi bilan bevosita degidrogalogenlab olinadi:



8.3.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

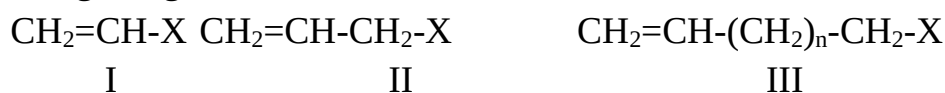
Galogenalkanlar suvda erimaydigan, oʻziga xos hidli, rangsiz gaz yoki suyuqliklardir (8.3-jadval).

8.3-jadval

Ayrim galogenalkenlarning fizikaviy doimiyliklari

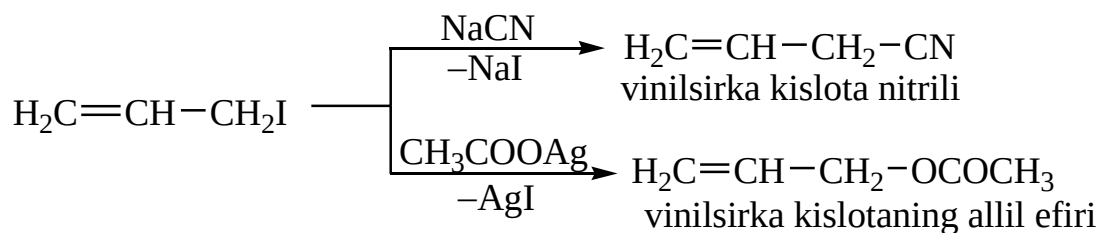
Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}
CH ₂ = CHCl	-159,7	-13,9	0,919 (d_4^{15})
CH ₂ = CHBr	-137,8	15,8	1,517 (14°C da)
CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	-136,4	44,6	0,938
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	-119,4	71,3	1,398
CH ₂ =CH-CH ₂ -I	-99,3	103,1	1,848 (d_{12}^{12})
CHCl = CCl ₂	-73,0	87,0	1,456 (d_4^{25})
CCl ₂ = CCl ₂	-22,2	121,0	1,623

Galogenalkenlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati, shuningdek, galogenning kimyoviy harakatchanligi galogen va qo'shbog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga bog'liq. Qo'shbog'ga nisbatan galogenning holatiga qarab, ularni uch guruhga bo'lish mumkin:

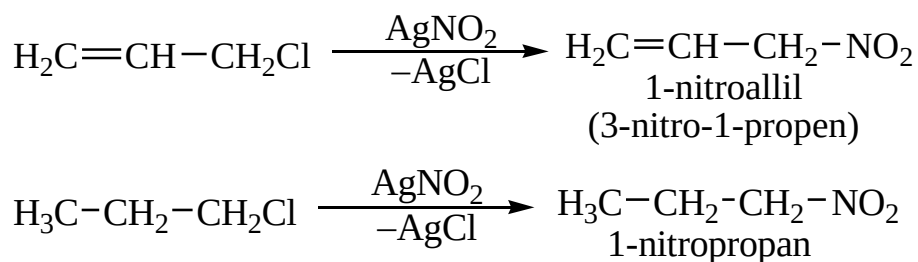


I guruh galogenalkenlar (galogenvinillar) da qo'shbog' va galogen bitta uglerod atomi bilan, II guruh galogenallillarda esa galogen qo'shbog'ga nisbatan α -holatda turgan uglerod bilan bog'langan. III guruh galogenalkenlarda galogen va qo'shbog' bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy C-C bog'lari bilan ajratilgan. III guruh galogenalkenlardagi galogenning harakatchanligi galogenalkanlardagi galogenning harakatchanligiga o'xshaydi.

Galogen vinillardagi galogen atomi o'zining kimyoviy harakatchanligi bilan galogenallillardagi galogendan keskin farq qiladi. Galogenallillardagi galogen yuqori faollikka ega, galogenvinillardagi galogen esa inertdir. Galogenallillar turli almashinish reaksiyalariga galogenalkanlarga nisbatan tez kirishadi:



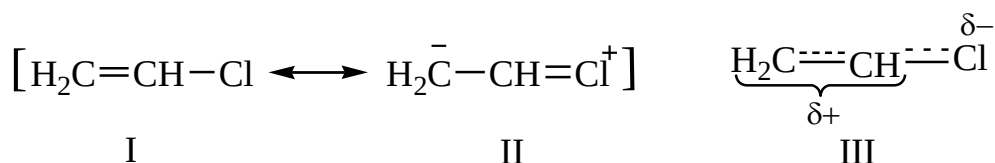
Allilxloriddan nitroallilning sintezi, *n*-propilxloriddan 1-nitropropani sintez qilishga nisbatan 79 marta tez boradi:



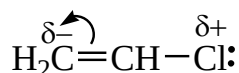
Allil xloriddagi xlorning bunday harakatchanligi uning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan allil kationining birlamchi propil kationiga nisbatan barqarorligi bilan tushuntiriladi:



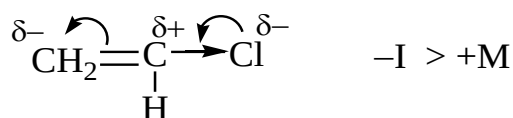
Galogenallillardan farqli galogenvinillar bir xil sharoitda kumush atsetat, ammiak, kumush nitrit va natriy sianidi bilan reaksiyaga kirishmaydi. Galogenvinillardagi galogen atomining kimyoviy inertligi sabablarini tushuntirish uchun vinil xloridning tuzilishini ko'rib chiqamiz. Vinil xlorid I va II rezonans strukturalarning gibrididir. Vinil xlorid molekulasida elektron zichligining taqsimlanishini mezomer formula (III) bilan ham tasvirlash mumkin:



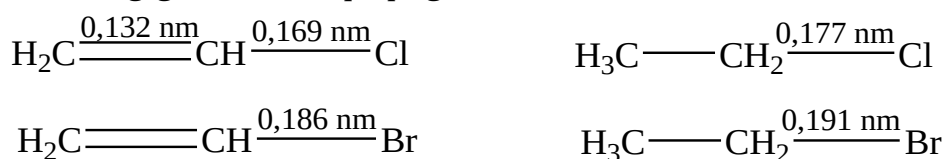
Vinil xlorid molekulasidagi xlor atomining umumlashmagan elektron jufti qo'sh bog'ning π -elektronlari bilan p, π - tutashish hosil qiladi. Buning natijasida π -elektron zichligi xlor atomidan uglerod atomlari tomon siljiydi. Boshqacha aytganda, xlor atomi +M-effekt namoyon qiladi. p, π -Tutashish oqibatida π -elektronlar zichligining taqsimlanishi va C-Cl bog'ining tabiati o'zgaradi:



Bir vaqtning o'zida σ -bog'lar bo'ylab xlorning kuchli elektronakseptor induktiv effekti (-I) ta'sir ko'rsatadi. Demak, vinil xlorid molekulasida +M va -I-effektlar qarama-qarshi yo'nalishlarda ta'sir qiladi. -I-effektning +M-effektdan kattaligini inobatga olib, zaryadlar taqsimotini quyidagicha tasvirlash mumkin:



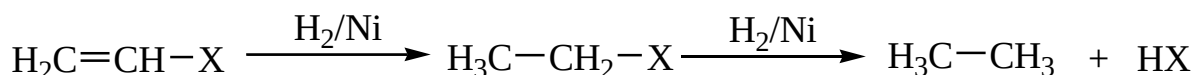
Galogenvinillardagi uglerod-galogen bog'larining uzunligi galogenalkanlardagiga nisbatan qisqargan:



Shunday qilib, vinil xlorid molekulasidagi C-C va C-Cl bog'lar na qo'sh bog' va na oddiy bog'dir. Chunki C-C π -bog'ning elektron buluti C-C va C-Cl bog'lar o'rtasida delokallashgan. Natijada C-C bog' ham C-Cl bog' ham bitta

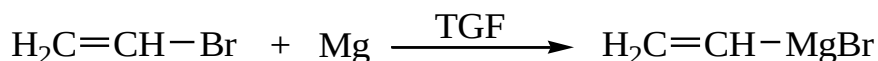
elektron juftidan ko‘proq elektronlar bilan bog‘langan. Vinil xloriddagi C-Cl bog‘i alkil xloriddagi C-Cl bog‘ga nisbatan barqarordir. Shuning uchun vinil galogenidlar nafaqat almashinish reaksiyalariga, balki ajralish reaksiyalariga ham qiyin kirishadi. Ulardagi qo‘sh bog‘ning reaksiyaga kirishish qobiliyati ham pasaygan. Shuning uchun ularning elektrofil birikish reaksiyalari qiyinchilik bilan boradi.

1. Galogen atomining vodorod bilan almashinishi qiyin kechadi. Ni yoki Pd ishtirokida katalitik gidrogenlanganda oldin qo‘sh bog‘ to‘yinadi, so‘ngra esa galogen almashinadi:



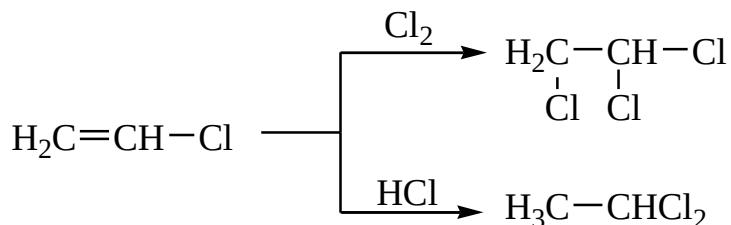
2. Galogenvinillar metallar bilan ham turlicha reaksiyaga kirishadi.

Ishqoriy metallar ularning polimerlanishini initsiirlasa, magniy faqat maxsus sharoitda tetragidrofuran eritmasida reaksiyaga kirishadi:

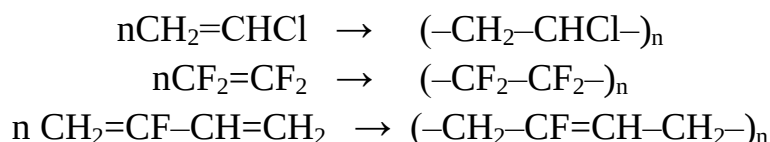


3. Vinil galogenidlarning ishqor, ammiak, alkoksidlarning singari nukleofil reagentlar bilan S_N-reaksiyalari odatdagi sharoitda kutilgan yo‘nalishda bormaydi. 100-200°C da esa qo‘shimcha reaksiyalar (birikish, ajralish, polimerlanish) ustunlik qiladi.

4. Galogenvinillarning galogen, vodorod galogenid va boshqa elektrofil reagentlar bilan birikish reaksiyalari tegishli alkenlarga nisbatan sekin boradi:

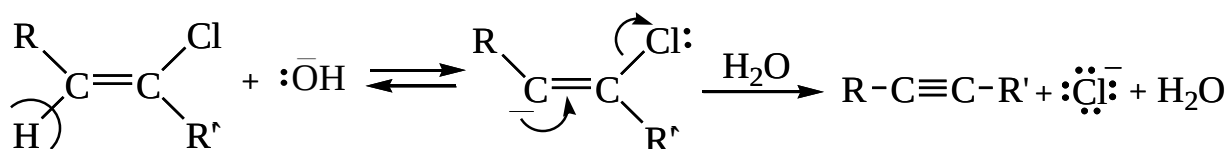


5. Galogenvinil va galogenalkadiyenlar initsiator yoki katalizatorlar ishtirokida juda oson polimerlanadi:



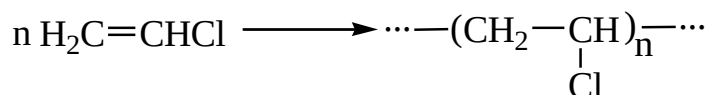
Bu reaksiyalar sanoatda polimerlar va sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega.

6. Qo‘sh bog‘ uglerodi bilan bevosita bog‘langan vodorod atomi bor vinil galogenidlar ishqorning konsentrlangan eritmasi bilan reaksiyaga kirishganida vodorod galogenidni ajratib alkinga aylanadi:



Muhim vakillari

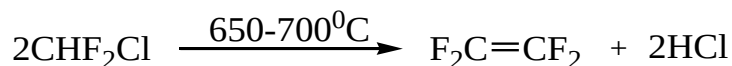
Vinil xlorid –suvda erimaydigan, organik erituvchilarda eriydigan xloroform hidli rangsiz gaz. Uning radikalli polimerlanishidan polivinilxlorid hosil bo‘ladi:



Polivinilxlorid – molyar massasi 300 mingdan 1,5 mln. gacha bo‘lgan qattiq, mustahkam, termoplastik material bo‘lib, sanoatda ishlab chiqarilishining hajmi jihatdan polietilendan keyin ikkinchi o‘rinda turadi. Polivinilxloriddan elektr kabellarining izolyatsion qobig‘i, sun‘iy charm, sport mollari, o‘yinchoqlar, zanglamaydigan ventilyatsion quvurlar va nasoslar, baliq ovlash to‘rlari va boshqa buyumlar tayyorlanadi.

Allil xlorid 44,6°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Propenni yuqori haroratli xlorlash bilan olinadi. Allil spirt va glitserin olishda xomashyo hisoblanadi.

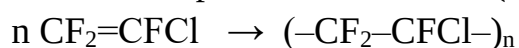
Tetraftoretillen –rangsiz gaz. U monoxlordiftormetan (freon-22)ni piroliz qilib olinadi:



Uni 70-80°C harorat va yuqori (100 atmosferagacha) bosim ostida initsiatorlar ishtirokida polimerlab olinadigan politetraftoretillen (teflon yoki ftoroplast-4)ni organik “platina” deyish mumkin. Chunki u deyarli barcha agressiv moddalar ta’siriga chidamlidir. Teflondan tayyorlangan detallarni -70°C dan +300°C gacha haroratda ishlatish mumkin. **Teflondan** yasalgan turli idishlar va pardalar farmasevtika sanoatida dorilarni saqlash uchun ishlatiladi.

Bundan tashqari tibbiyotda teflondan yasalgan naylar va boshqa shunga o‘xshash jismlarni kishi azosining shikastlangan qismlari o‘rniga ishlatish mumkin.

Triftorxloretilen – -27°C da suyuqlikka aylanadigan rangsiz gaz. Uning polimerlanishidan politriftorxloretilen (ftoroplast-3) olinadi:



Trixloretilen –xloroform hidli rangsiz suyuqlik bo‘lib, yog‘, moy, smola va kauchukning yaxshi erituvchisidir. U asosan atsetilendan olinadi:



Xloropren 59°C da qaynaydigan, rangsiz suyuqlik. Xloropren kauchugi olishda ishlatiladi.

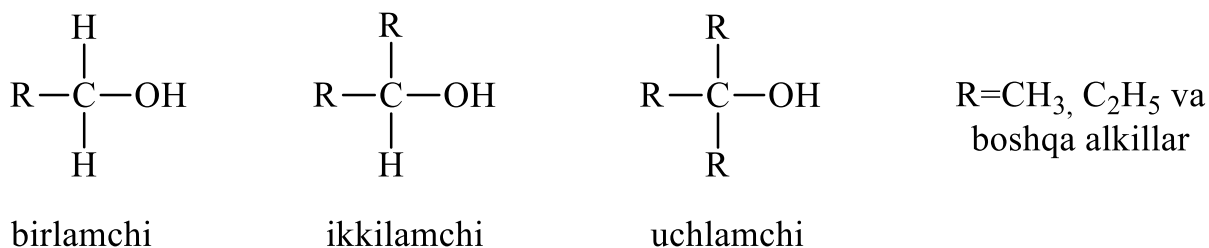
CHCl₂-CHCl₂-tetraxloreten yog' va ko'p organik moddalarning yaxshi erituvchisi hisoblanadi. Uning muhim xossaligidan biri **o't olish xavfi** yo'qligi bois o't o'chirish maqsadlarida foydalaniladi.

9. BOB. BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

9.1. Sinflanishi

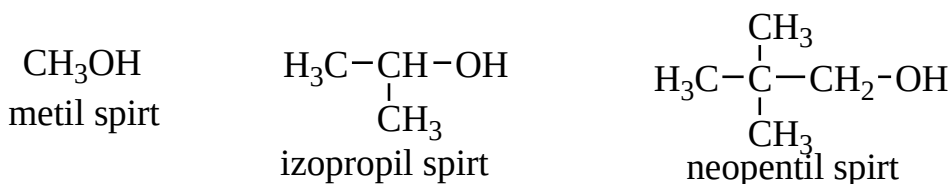
Molekulasida bir yoki bir necha gidroksil guruhi tutgan uglevodorodlarning hosilalariga **spirtlar** deyiladi. Spirtlar ochiq zanjirli va halqali, to'yingan va to'yinmagan bo'ladi.

Bir atomli to'yingan spirtlarning gomologik qatori 12-jadvalda keltirilgan bo'lib, ularning umumiy formulasi **C_nH_{2n+1}OH** yoki **C_nH_{2n+2}O** bilan ifodalanadi. Gidroksil guruhining birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab spirtlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi:

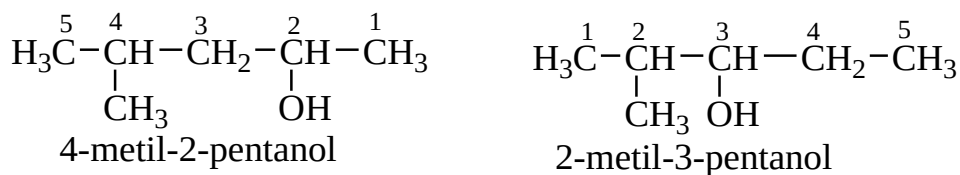


9.2. Nomlanishi va izomeriyasi

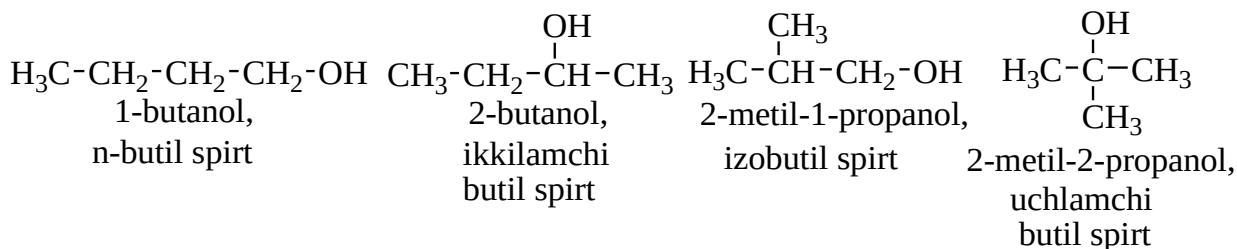
Ko'pincha spirtlarning nomlari gidroksil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikali nomiga spirt so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



Sistematik nomenklaturaga ko'ra bir atomli to'yingan spirtlarga **alkanollar** deyiladi va ularning nomlari tegishli alkan nomiga **-ol** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomining raqami spirt nomining oldiga yoki oxiriga qo'yiladi. Spirt bosh zanjirini raqamlash gidroksil guruhi yaqin turgan tomondan boshlanadi:



Alkanollarda tuzilish izomeriyasining ikki turi (uglerod skeletining izomeriyasi va gidroksilning holat izomeriyasi) uchraydi. Masalan, C_4H_9OH butil spirtining bir-biridan uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhining zanjirdagi holati bilan farq qiladigan to'rtta izomeri bor:

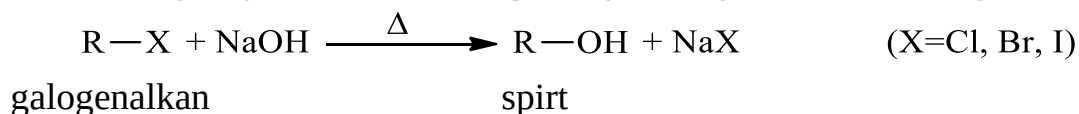


Molekulasida uglerod atomlari sonining oshishi bilan spirtlarda izomerlar soni tez oshib boradi. Masalan: $C_5H_{11}OH$ ning 8 ta, $C_6H_{13}OH$ ning 17 ta, $C_7H_{15}OH$ ning 39 ta, $C_{10}H_{21}OH$ ning esa 507 ta izomeri bor.

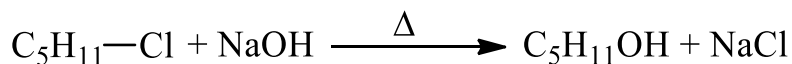
9.3. Olinish usullari

Alkanollarning olinish usullari turlicha bo'lib, ularning eng muhimlari bilan tanishamiz:

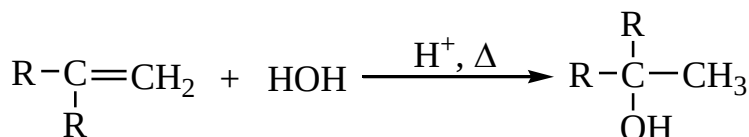
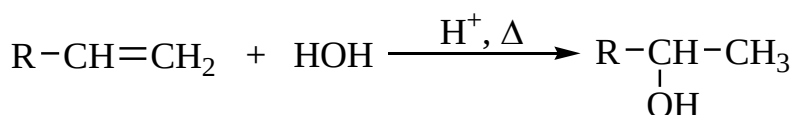
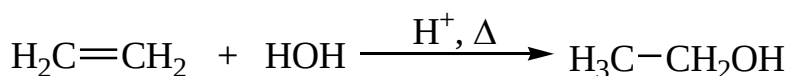
1. *Monogalogenalkanlarni ishqorning suvdagi eritmasi bilan gidrolizlash:*



Ishqorlar gidroliz tezligini oshiradi va reaksiyani qaytmas qiladi. Sanoatda bu usul bilan amil (pentil) spirtlari aralashmasi olinadi:

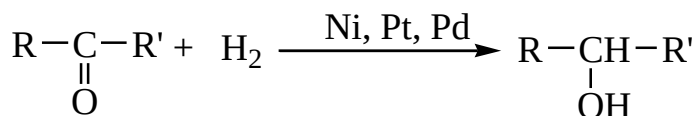
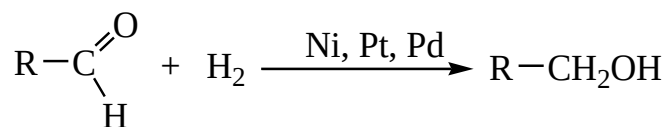


2. *Alkenlarni katalitik gidratlash.* Alkenlarning suv bilan reaksiyasidan spirtlar olinadi. Masalan, etilendan birlamchi, uning gomologlaridan esa ikkilamchi va uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

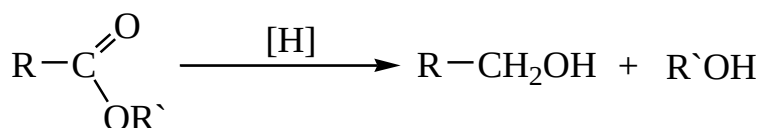


Alkenlarning suv bilan reaksiyasi H_2SO_4 , H_3PO_4 , $ZnCl_2$ va boshqa katalizatorlar ishtirokida qizdirish orqali olib boriladi.

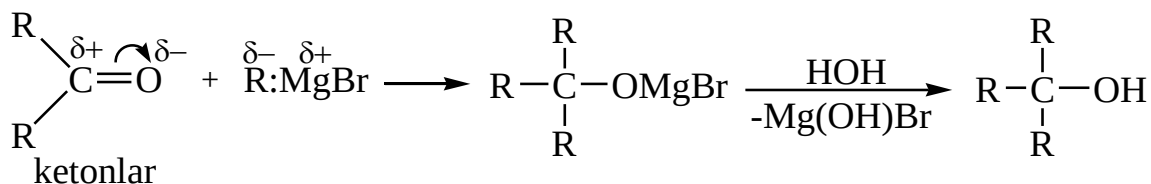
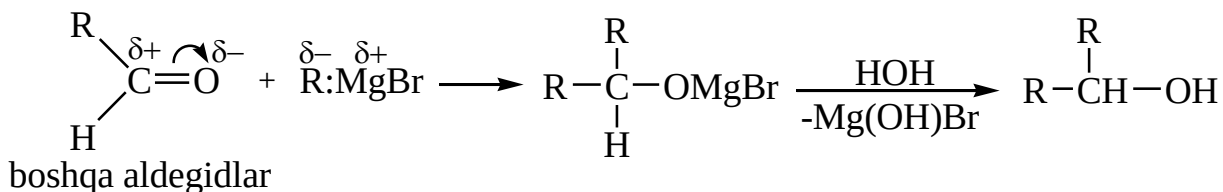
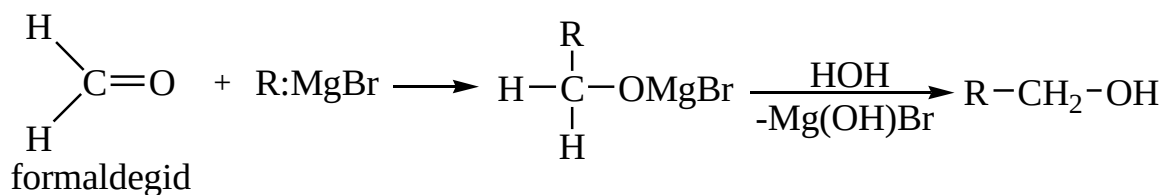
3. *Karbonil birikmalarni qaytarish.* Ni, Pt va Pd katalizatorlar ishtirokida vodorod yoki $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$, Na^+BH_4^- bilan qaytarilganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo‘ladi:



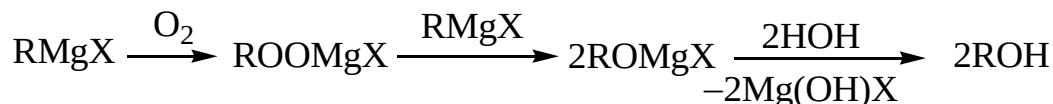
Karbon kislotalarning murakkab efirlari vodorod bilan nikel katalizatori ishtirokida va $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ yoki LiAlH_4 bilan qaytarilganda birlamchi spirtlar hosil bo‘ladi:



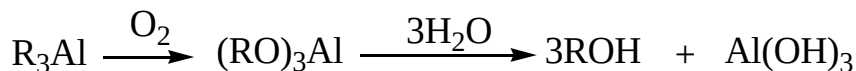
4. *Metallorganik birikmalar orqali sintez qilish.* Metallorganik birikmalar aldegid va ketonlarga oson birikib, hosil qilgan mahsulotlarining suv bilan reaksiyasidan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olinadi:



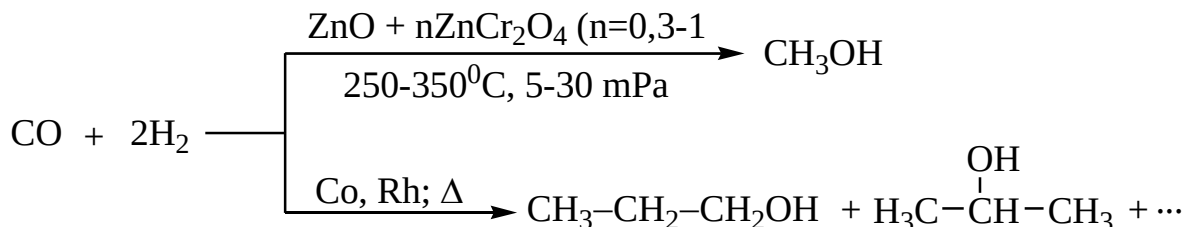
Metallorganik birikmalarni oksidlash orqali ham spirtlarni olish mumkin:



Sanoatda alyuminiyorganik birikmalarni oksidlab alkanollar olinadi (K. Sigler):



5. *CO* va *H₂* dan olish. Reaksiyada ishlatiladigan katalizator, reaksiya harorati va reagentlar (*CO* va *H₂*) ning nisbatiga qarab, metanol va turli to'yingan alkanollarning aralashmasi (sintol), shuningdek metan va boshqa uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi:



6. Murakkab efirlarni gidrolizlash va qaytarish orqali ham spirtlar olish mumkin (tegishli mavzularda yoritilgan).

7. Biokimyoviy usul bilan sanoatda etil spirit olinadi.

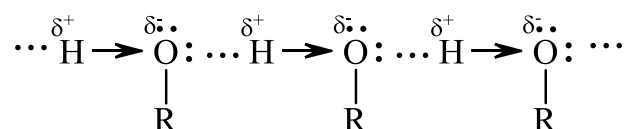
8. Yog'ochni quruq haydash orqali metal spirit olinadi.

9.4. Fizikaviy xossalari

Alkanollar rangsiz birikmalardir. *C₁-C₁₁* alkanollar suyuq, *C₁₂-C₂₀* – moysimon, *C₂₁* va undan yuqori vakillari qattiq moddalar. Quyi alkanollar o'ziga xos hidga ega. Butanollar, pentanollar va *C₆-C₁₁* alkanollar badbo'y, yuqori alkanollar esa hidsiz birikmalar.

Molekulyar massasining ortishi bilan normal zanjirli alkanollarning qaynash harorati oshib boradi. Ular *izo*-tuzilishli alkanollarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Uglerod atomlarining soni bir xil bo'lgan birlamchi alkanollar ikkilamchi alkanollarga nisbatan, ikkilamchi alkanollar esa uchlamchi alkanollarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Alkanollar molekulyar massalari yaqin bo'lgan tegishli uglevodorodlar va hatto galogenalkanlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi (9.1-jadval). Chunki alkanollarning molekulalari assotsilangan bo'lib, ular orasida vodorod bog' mavjud. Alkanollarning gidroksil guruhidagi vodorod atomi qisman musbat, kislorod atomi esa qisman manfiy zaryadlangan, chunki kislorod bilan vodorod o'rtasidagi elektron bulutining zichligi elektromanfiy kislorod tomonga siljigan.

Demak, OH-guruh qutblangandir. Shuning uchun ham spirtlar molekulalaridagi vodorod atomlari bilan kislorod atomlari o'rtasida o'zaro elektrostatik tortishuv, ya'ni molekulalararo vodorod bog'lanish vujudga keladi:



Vodorod bog'lanish ionli va kovalent bog'lanishlarga qaraganda ancha zaif bo'ladi. Uning hosil bo'lish energiyasi 20-30 kJ/mol dan oshmaydi. Bu esa

spirtlarning uchuvchanligini kamaytiradi. Vodorod bog‘lari zaif bo‘lsa ham, spirtlarning fizikaviy xossalari va spektral tavsifiga sezilarli darajada ta’sir ko‘rsatadi.

14-jadval

Ba’zi alkanollarning fizikaviy doimiylilklari

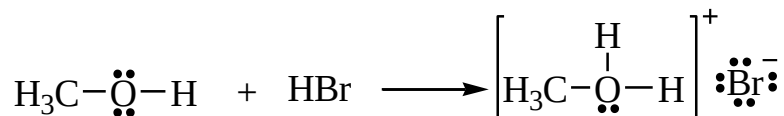
Nomi	Formulasi	Suyuq. harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20} , g/sm ³	100g. suvda eruvchanligi, gramm
Metanol	CH ₃ OH	-97,8	64,4	0,792	∞
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	-117,3	78,4	0,789	∞
1-Propanol	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	-127,0	97,2	0,804	∞
1-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	-89,5	117,7	0,810	7,9
2-Metil-1-propanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	-108	107,9	0,802	10,2
2-Butanol	CH ₃ CH(OH)C ₂ H ₅	-114	99,5	0,808	12,5
2-metil-2-propanol	(CH ₃) ₃ COH	25,5	83,0	0,788	∞
1-Pentanol	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	-78,5	138	0,817	2,3
1-Geksanol	CH ₃ (CH ₂) ₅ OH	-52	155,8	0,820	0,6
1-Geptanol	CH ₃ (CH ₂) ₆ OH	-34	176,3	0,822	0,2
1-Oktanol	CH ₃ (CH ₂) ₇ OH	-16	194,0	0,827	0,05
1-Oktadekanol	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ OH	59,5	210,5(15 mm. sim. ustuni)	0,805	0

Spirt molekulalarining gaz fazasiga o‘tishida, ya’ni spirtning qaynashida molekulalararo vodorod bog‘larini uzish uchun qo‘shimcha energiya talab qilinadi. Spirtlar suvda eriganda suv va spirtlarning qutblangan molekulalari orasida ham vodorod bog‘lanish sodir bo‘ladi.

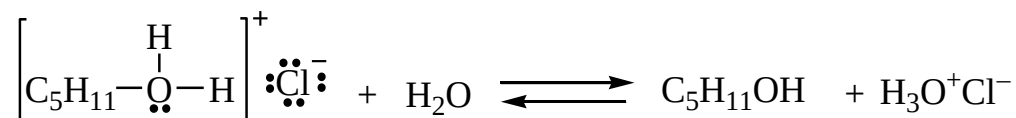
Spirtlar molekulyar massalarining oshib borishi bilan suvda eruvchanligining kamayishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Spirt molekulalari ikki qismdan - gidrofil gidroksil guruhdan va gidrofob uglevodorod radikalidan tuzilgan. Uglevodorod radikali kichik bo‘lsa, spirt gidroksil guruhining suv molekulalari bilan hosil qilgan vodorod bog‘lari spirt molekulasini eritmada saqlab tura oladi. Agar spirt molekulasining uglevodorod zanjiri uzun bo‘lsa, uglevodorod radikalining ta’siri oshib boradi. Natijada gidroksilning spirt xossalriga ta’siri kamayadi va spirt suvda erimaydi. Buning natijasida molekulyar massalari juda yuqori bo‘lgan alkanollarning fizikaviy xossalari tegishli uglevodorodlarning xossalriga juda yaqin bo‘ladi. Qutbsiz erituvchilarda vodorod bog‘lari hosil bo‘lish ehtimolligi spirt konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi.

9.5. Kimyoviy xossalari

1.Kislota-asos xossalari. Alkanollar neytral moddalar bo'lib, yaqqol ifodalangan asosli va kislotali xossalarga ega emas. Spirtlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, oksoniy tuzlarini hosil qiladi:



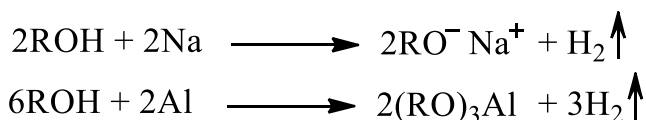
Bu reaksiyada metanolning kislorodi protonni biriktirib olganligi uchun asoslik xossasini namoyon qiladi. Suvda erimaydigan pentil spirti konsentrlangan xlorid kislota da eriydi. Bunda u xlorid kislota bilan ta'sirlashib, ionli oksoniy birikmani hosil qiladi. Suyultirilgan xlorid kislota da oksoniy birikma gidrolizlanadi va pentil spirt ajraladi:



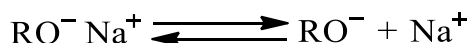
Alkanollarning asoslik xossalari suvga nisbatan kuchliroq namoyon bo'ladi. Alkil guruhlarining +I-effekti ta'sirida alkanollarning asoslik xossalari quyidagi tartibda oshib boradi:



Endi alkanollarning kislotali xossalari namoyon bo'ladigan ayrim reaksiyalarni ko'rib chiqamiz. Suvsiz alkanollarga ishqoriy, ishqoriy-yer metallari, shuningdek Mg, Zn, Al va boshqa faol metallar ta'sir ettirilganda vodorod ajralib chiqib, alkagolyatlar hosil bo'ladi:

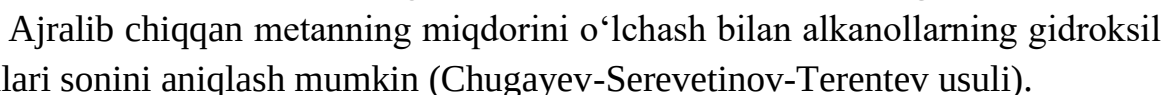


Alkogolyatlar **alkoksidlar** deb ham yuritiladi. Ulardagi O–M bog'i kuchli qutblangan bo'lib, spirt da yaxshi eriydi va dissotsilanib, *alkoksid anionlarini* hosil qiladi:



Alkoksid anionlari gidroksil ionga nisbatan vodorod ionini suv molekulasidan oson ajratib oladi va kam dissotsilanadigan spirt molekulasini hosil qiladi. Shu sababli natriy va kaliy alkogolyatlar NaOH va KOH ishqorlariga nisbatan ancha kuchli asoslar hisoblanadi. Alkanollar suvga nisbatan ancha kuchsiz, lekin atsetilenga nisbatan kuchli kislotalardir. Suv alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislota bo'lganidan, ularni alkogolyatlardan siqib chiqaradi:

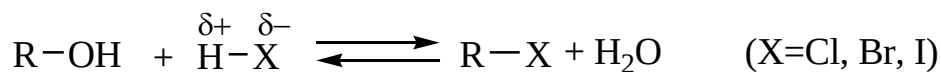


$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+ + \text{R}-\text{OH} \rightarrow \text{RO}^- \text{Na}^+ + \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$$
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{H}-\text{O}-\text{H} \qquad \text{R}-\text{O}-\text{H}$$
$$\text{R} \rightarrow \text{O} - \text{H} > \text{R} \rightarrow \underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{H} > \text{R} \rightarrow \underset{\text{H}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}} - \text{O} - \text{H} > \text{R} \rightarrow \underset{\text{R}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}} \rightarrow \text{O} - \text{H}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{R-O}^- \text{Na}^+ \quad \text{---} \quad \left[\begin{array}{l}
 \xrightarrow[\text{-Na}^+ \text{X}^-]{\text{R}'-\overset{\delta+}{\text{X}}-\overset{\delta-}{\text{X}}} \text{R-O-R}' \\
 \text{X} \\
 \text{C}-\text{R}' \\
 \text{O} \\
 \xrightarrow[\text{-Na}^+ \text{X}^-]{} \text{R-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'
 \end{array} \right.
 \end{array}$$
$$\text{R-OH} + \text{R'MgX} \rightarrow \text{R'H} + \text{ROMgX} \quad (\text{X=Cl, Br, I})$$


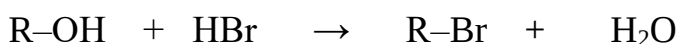
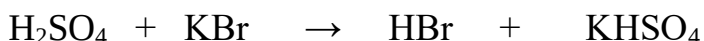
2. Gidroksil guruhining almashinishi bilan boradigan reaksiyalar.

Bu reaksiyalar natijasida alkanollarning turli hosilalari yoki alkenlar olinadi.

A. Alkanollarga vodorod galogenid kislotalarning ta'siri:



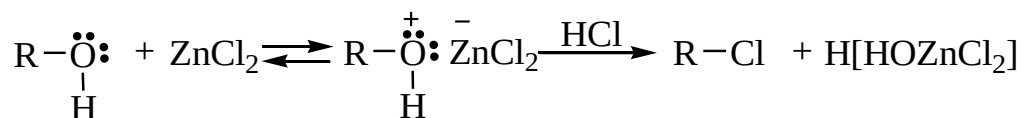
Reaksiya qaytar bo'lgani uchun uni amalga oshirishda spirtga to'yinguncha quruq vodorod galogenid yuboriladi yoki spirt galogenid kislotalarning konsentrlangan eritmasi bilan suv tortib oluvchi reagentlar ishtirokida qizdiriladi. Ba'zan reaksiyalarda HBr o'rniga uning tuzlari (KBr, NaBr) va konsentrlangan sulfat kislota ishlatiladi, chunki ajralib chiqayotgan HBr faol ta'sir qiladi:



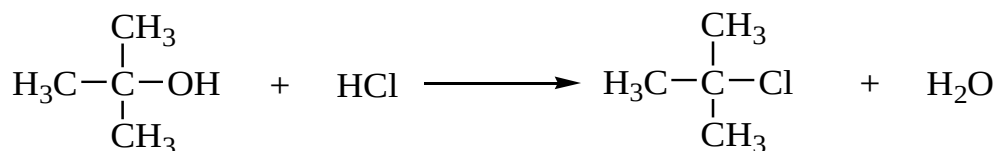
Alkanolning tuzilishi va galogenid kislotalardagi galogenlarning tabiatiga qarab, reaksiya tezligi turlicha bo'ladi va quyidagi tartibda kamayadi:



Reaksiyaga kirishish qobiliyati kichik bo'lgan HCl birlamchi va ikkilamchi spirtlar bilan faqat ZnCl_2 ishtirokida qizdirilganda reaksiyaga kirishishi mumkin:

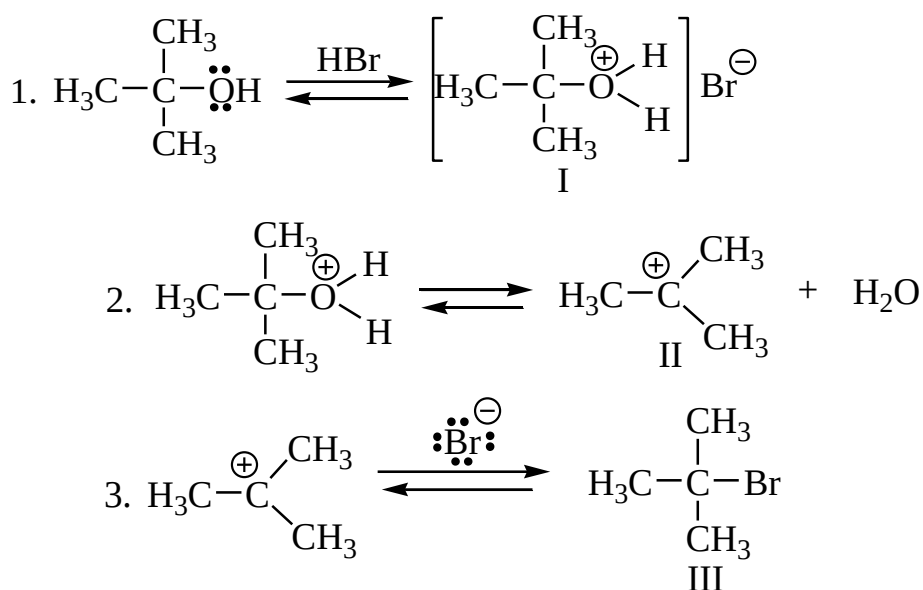


Reaksiyaga kirishish qobiliyati eng kuchli bo'lgan uchlamchi spirtlar esa hatto xona haroratida konsentrlangan xlorid kislota bilan chayqatilganda tegishli xloridlarga aylanadi:

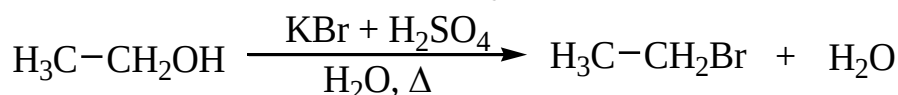


Uchlamchi spirtlar vodorod galogenidlar bilan S_N1 -mexanizmida reaksiyaga kirishadi. Buni uchlamchi butil spirtning HBr bilan reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz:

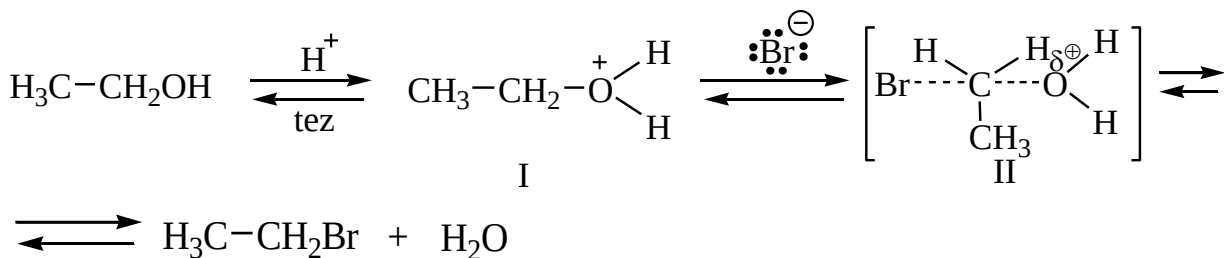
Birinchii bosqichda bromid kislotalarning vodorod ioni spirtidagi kislorod atomining umumlashmagan elektron juftiga birikib, alkilgidroksoniy tuzi (I)ni hosil qiladi. Reaksiya umumiy tezligini belgilovchi sekin boradigan ikkinchi bosqichda alkilgidroksoniy ioni karbkation (II) bilan suvga dissotsilanadi. Tez boradigan uchinchi bosqichda esa karbkation bromid-ionini biriktirib, uchlamchi butil bromid (III) ga aylanadi:



Karbokationlarni qiyin hosil qiladigan metanol va ko'pchilik birlamchi spirtlar vodorod galogenidlar bilan S_N2 -mexanizm bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Bu mexanizmni etanol bilan faol HBr reaksiyasi misolida keltiramiz:

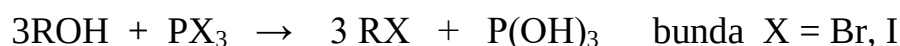
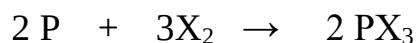


Reaksiyaning 1-bosqichida HBr ning H^+ ioni etanol kislorodining umumlashmagan elektron juftiga birikishidan etilgidroksoniy ioni (I) hosil bo'ladi. 2-bosqichda bromid-ion etilgidroksoniy ioniga birikib, o'tish holati (II)ni hosil qiladi. So'ngra (II) suvni ajratib, etil bromidga aylanadi:

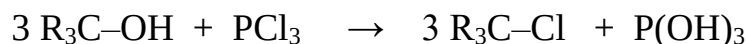


B. Alkanollarga fosforning galogenli hosilalarining ta'siri

Alkanollarga PBr_3 , PI_3 , PCl_5 , PBr_5 , POCl_3 , POBr_3 ta'sir ettirganda gidroksil guruhi galogenga almashinadi. PBr_3 va PI_3 reaksiya vaqtida fosfor bilan brom va ioddan hosil qilinadi:



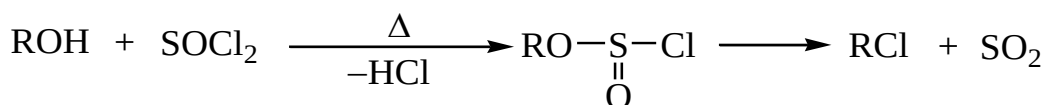
PCl_3 uchlamchi spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, uchlamchi xloralkanlarni hosil qiladi:



PCl_5 va PBr_5 alkanollar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



D. Alkanollarga tionil galogenidlarning ta'siri



Bu reagentlarning afzalligi shundaki, reaksiya natijasida toza galogenalkanlar va faqat gazsimon SO_2 hosil bo'ladi. Binobarin, reaksiya aralashmadan galogenalkanlarni ajratib olish osonlashadi.

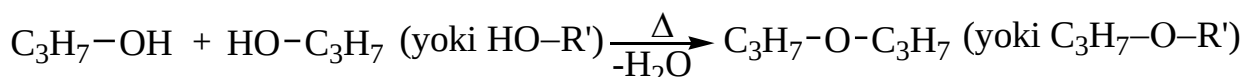
E. Degidratlanishi

Alkanollarni degidratlash uchun, ular suvni tortib oluvchi moddalar (H_2SO_4 , H_3PO_4 , Al_2O_3 va hokazo) bilan qizdiriladi.

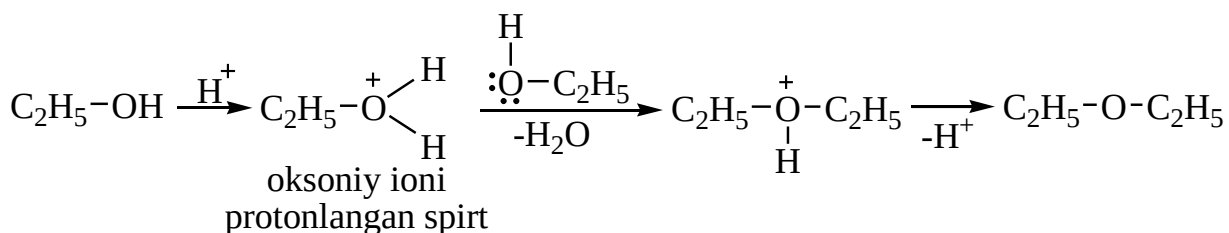
Degidratlanish reaksiyalarida alkanollarning suvni oson ajratish qobiliyati quyidagi tartibda kuchayib boradi:

birlamchi alkanollar < ikkilamchi alkanollar < uchlamchi alkanollar

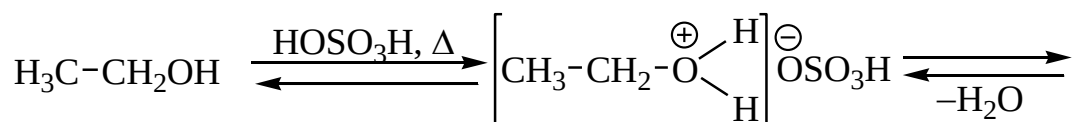
Agar reaksiyaga spirt mo'l miqdorda olinib, kons. H_2SO_4 bilan past haroratda qizdirilsa, asosan oddiy efirlar hosil bo'ladi:

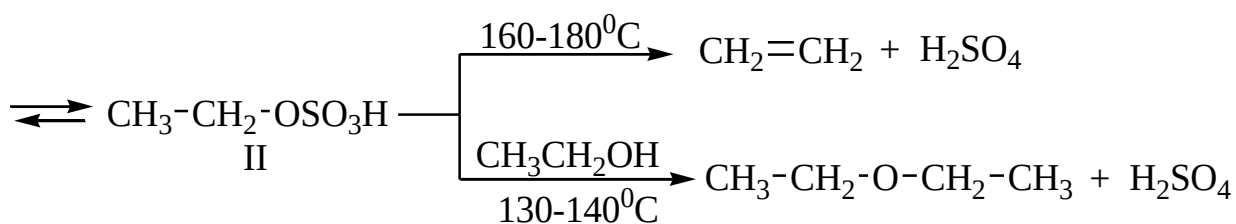


Birlamchi spirtlardan oddiy efirlarning hosil bo'lishi S_N2 -mexanizmda boradi. Reaksiyada spirt kislotaning protonini biriktirib oladi va oksoniy ionini hosil qiladi, keyin ikkinchi molekula oksoniy ionini bilan ta'sirlashib efir hosil bo'ladi:

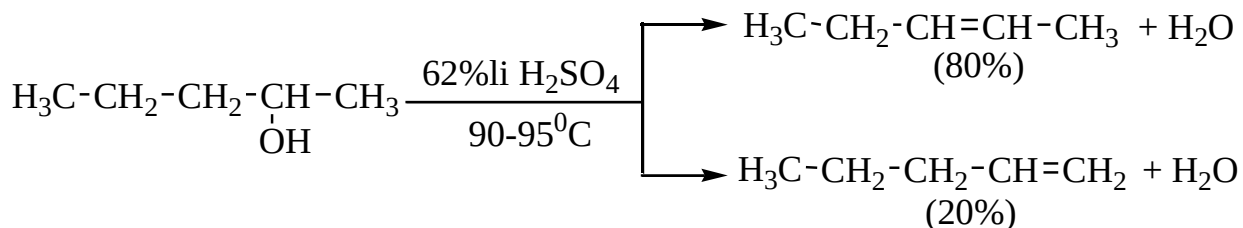


Birlamchi spirtlar kons. H_2SO_4 bilan qizdirilganda, reaksiya harorati hamda spirt va H_2SO_4 ning nisbati (1:1 yoki 1:2)ga qarab, asosan ichki molekulyar degidratlanish mahsulotlari (alkenlar) yoki molekulalararo degidratlanish mahsulotlari (oddiy efirlar) hosil bo'ladi. Masalan, etanol degidratlanganda dastlab etiloksoniy sulfat (I) hosil bo'ladi. I suvni ajratib, etilsulfat (II)ga aylanadi. II dan sulfat kislotasi molekulasini ichki molekulyar ajralsa etilen, molekulalararo ajralganda esa dietil efir hosil bo'ladi:

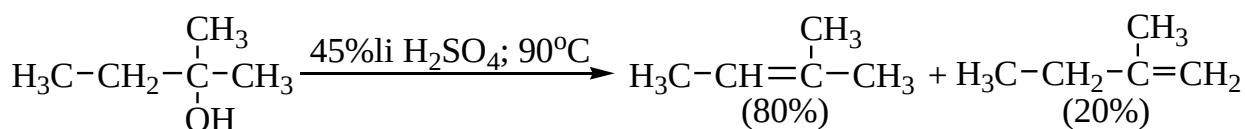




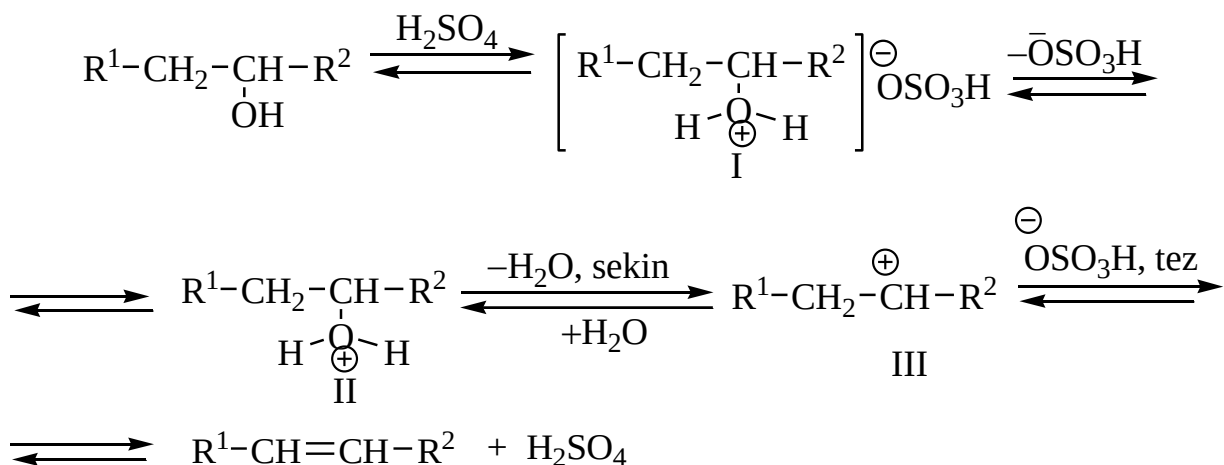
Ikkilamchi spirtlar 60-70 % li H_2SO_4 bilan $90-100^\circ\text{C}$ da yoki 85% li H_3PO_4 bilan $160-170^\circ\text{C}$ da qizdirilganda degidratlanadi. Reaksiyalar Zaytsev qoidasiga binoan boradi, ya'ni termodinamik barqaror alken hosil bo'ladi:



Uchlamchi spirtlarni 20-50 % li sulfat kislotada $85-100^\circ\text{C}$ da degidratlash mumkin:

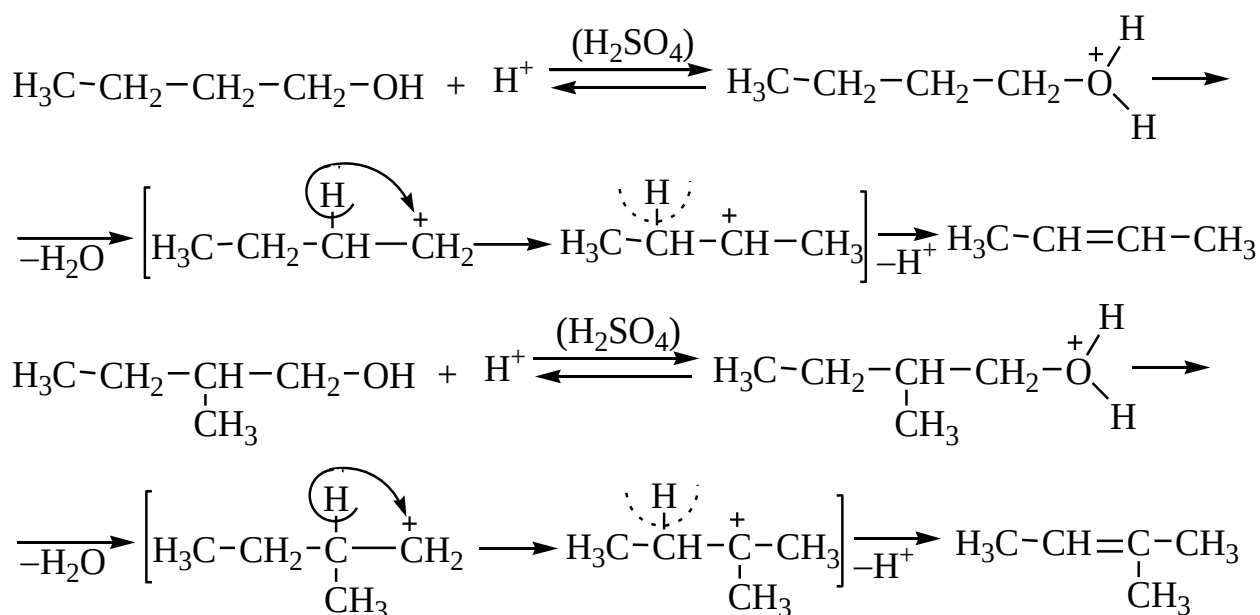


Ikkilamchi va uchlamchi spirtlarning degidratlanishi E1-mexanizm bo'yicha uch bosqichda boradi. 1-bosqichda spirt molekulasini tez protonlanib, alkilgidroksoniy sulfat(I) hosil bo'ladi va u alkilgidroksoniy ioni (II) ga aylanadi. Sekin boradigan 2 bosqichda II dan suv ajralib, alkil-kation (III) hosil bo'ladi. 3-bosqichda III protonni tez ajratib alkenga aylanadi:

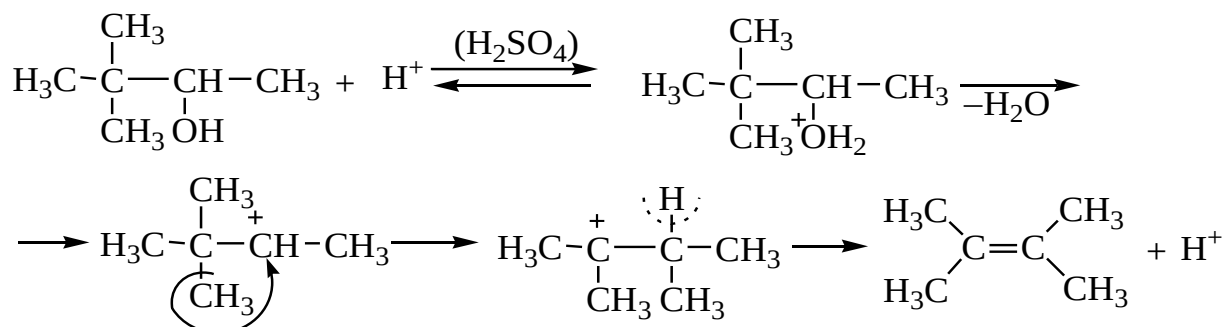


Alkanollarni degidratlash (ayniqsa, H_2SO_4 ishtirokida) ko'pincha reaksiya jarayonida hosil bo'ladigan karbkationlarning qayta guruhlanishi bilan boradi.

Birlamchi karbkationdagi vodorod atomining o'z elektron jufti bilan musbat zaryadli qo'shni atomga o'tishi (1,2-gidrid siljishi) natijasida birlamchi karbokation ikkilamchi va uchlamchi barqaror karbkationga qayta guruhlanadi:



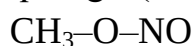
Ikkilamchi karbkationdagi alkil guruhining musbat zaryadli qo'shni atomga o'tishi (1,2-alkil siljishi yoki retropinakolin qayta guruhlanishi) natijasida barqaror uchlamchi karbokation hosil bo'ladi va u protonini yo'qotib alkenga aylanadi:



Yuqorida keltirilgan alkanollar degidratlanish reaksiyalari tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, karbkationlarning qayta guruhlanishi oqibatida qo'sh bog' alken molekulasining kutilmagan joyida hosil bo'ladi, ba'zida uglerod skeleti o'zgarishi ham mumkin.

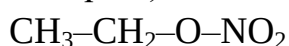
E. Ma'dan kislotalarning alkil efirlari

Bu murakkab efirlarda kislorod atomi bitta alkil va bitta ma'dan kislota qoldig'i (NO, NO₂, SO₃H va boshqalar) bilan bog'langan:



metilnitrit yoki nitrit

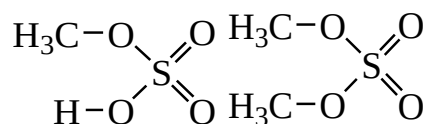
kislotaning metil efiri



etilnitrat yoki nitrat

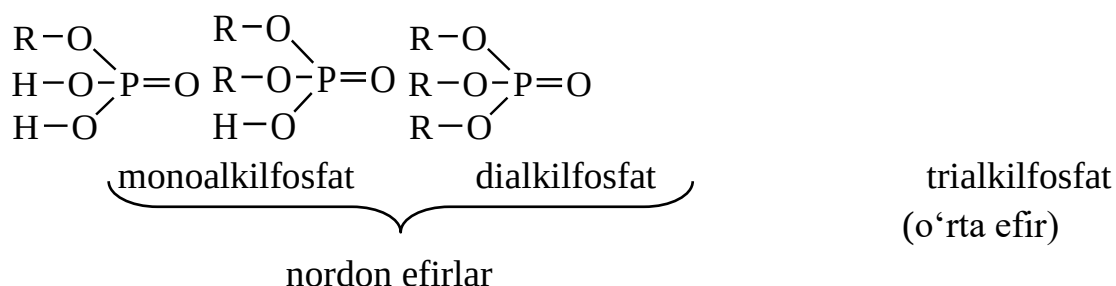
kislotaning etil efiri

Ikki, uch va ko'p asosli ma'dan kislotalar o'rta va nordon murakkab efirlar hosil qila oladi:



metilgidrosulfat
(sulfat kislotaning
nordon metil efiri)

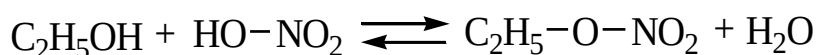
dimetilsulfat
(sulfat kislotaning
o'rta yoki to'la metil efiri)



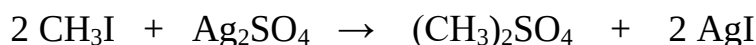
Nordon efirlar kislotalar hisoblanadi va metilsulfat kislota, etilsulfat kislota deb ham yuritiladi. O'rta alkil efirlar mutlaqo dissotsilanmasligi bilan kislota va spirtlardan farq qiladi.

Ma'dan kislotalarning alkil efirlari quyidagi usullar bilan olinadi:

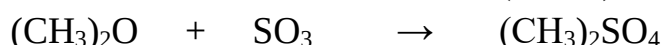
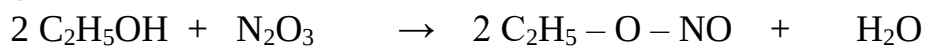
1. Spirtlarga ma'dan kislotalarini ta'sir ettirish:



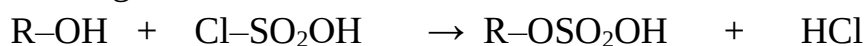
2. Galogenalkanlarga ma'dan kislotalarning tuzlarini ta'sir ettirish:



3. Spirt va oddiy efirlarga ma'dan kislotalarning anhidridlari yoki xlorangidridlarini ta'sir ettirish:

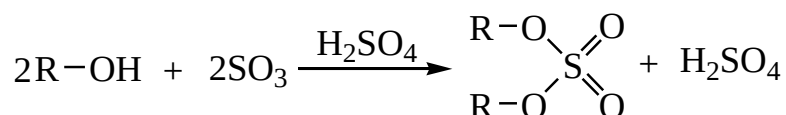


Sulfat kislotaning nordon efirlarini spirtlarga xlorsulfon kislota ta'sir ettirish yoki alkenlarga sulfat kislotani biriktirish bilan ham olish mumkin:

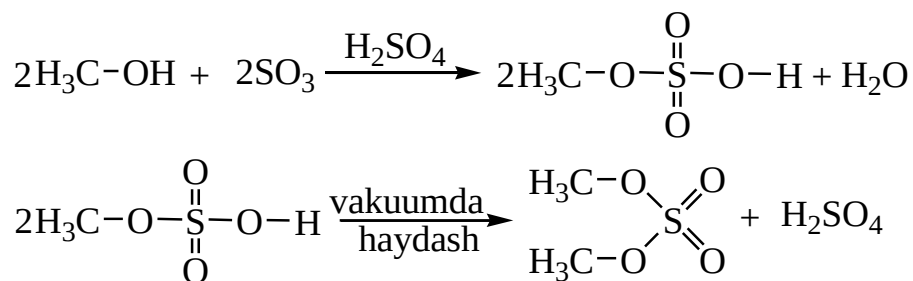


Alkilsulfat kislotalar suvda yaxshi eriydigan, qiyomsimon gigroskopik moddalar bo'lib, xossalari bilan sulfat kislotaga o'xshaydi. Metil va etilsulfat kislotalar alkillovchi vositalar sifatida ishlatiladi.

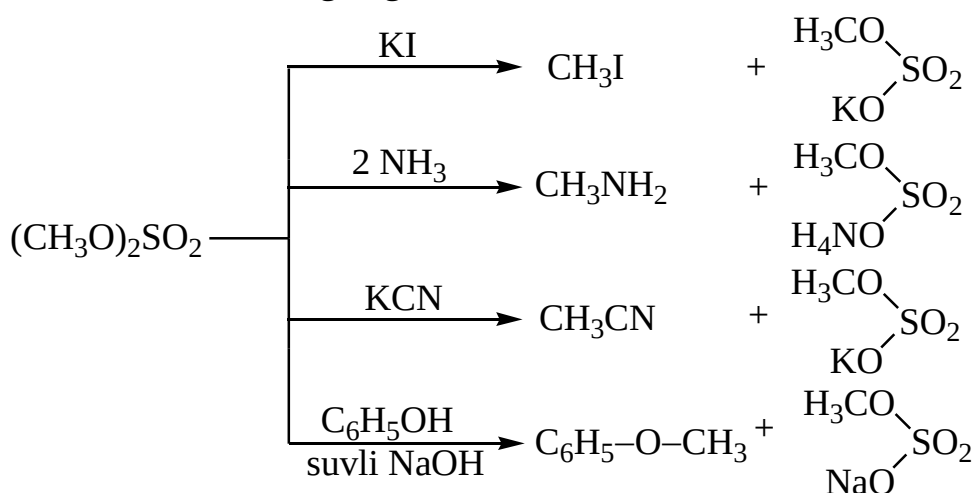
Dialkilsulfatlar olish uchun mo'l miqdordagi spirtga tutovchi sulfat kislota (oleum) ta'sir ettiriladi:



Dimetilsulfat 188⁰C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, juda zaharli, og‘ir moysimon suyuqlik, metillovchi reagent sifatida ishlatiladi. U metanolga oleum ta‘sir ettirishda hosil bo‘ladigan metilsulfat kislotani vakuum ostida haydash bilan olinadi:



Dimetilsulfatning metillash reaksiyalariga kirishish qobiliyati metilsulfat kislota va hatto metilgalogenidlardan ham kuchlidir:

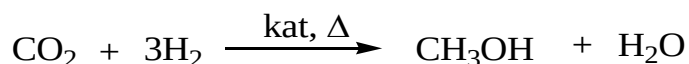


Muhim vakillari

Metanol – kuchsiz spirt hidli, zaharli suyuqlik. Yaqin vaqtlargacha yog‘ochni quruq haydash bilan olingani uchun u yog‘och spirti deb ham ataladi. Metanoldan **kuygan** modda hidini eslatadi.

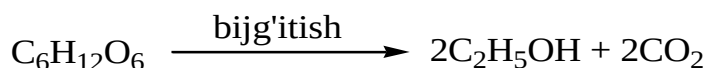
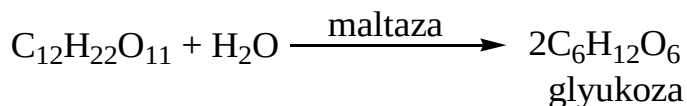
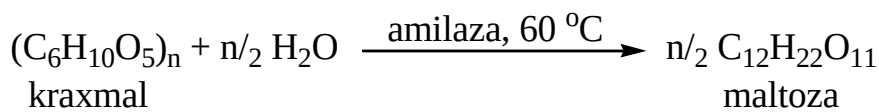
Hozirgi vaqtda metanolning asosiy miqdori CO ni past bosimda mis-ruxli katalizator ishtirokida gidrogenlash bilan olinadi.

Uni CO₂ va H₂ dan ham olish mumkin:



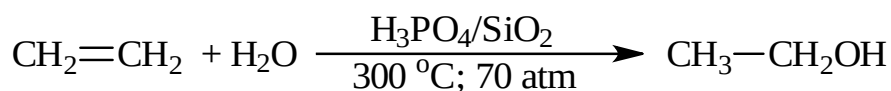
Metanol formaldegid, dimetilanilin, metilamin, murakkab efirlar, bo‘yoqlar, dorivor moddalar ishlab chiqarishda keng qo‘llaniladi. Metanol kuchli zahardir. **CH₃OH**-metanol (karbanol, yog‘och spirt) 30gr miqdori odamni ko‘r qiladi, oshig‘i o‘ldiradi. Uni ichish mumkin emas.

Etanol – o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo‘lib, ilgari tarkibida kraxmal bo‘lgan oziq-ovqat mahsulotlari (kartoshka, bug‘doy, makkajo‘xori, javdar, arpa)dan biokimyoviy yo‘l bilan olinar edi:

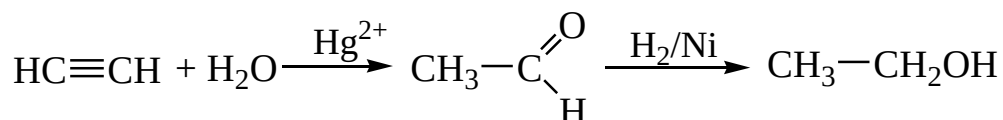


Bu usulda olingan etanol oziq-ovqat va farmatsevtika sohasida ishlatiladi.

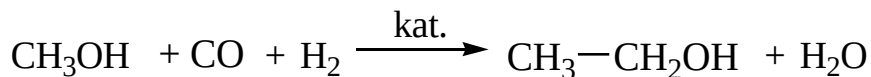
Sanoatda etanol etilenni katalizator (ortofosfat kislota bilan ishlov berilgan silikagel) ishtirokida gidratlash bilan ham olinadi:



Etil spirtni atsetilendan olish katta ahamiyatga ega:

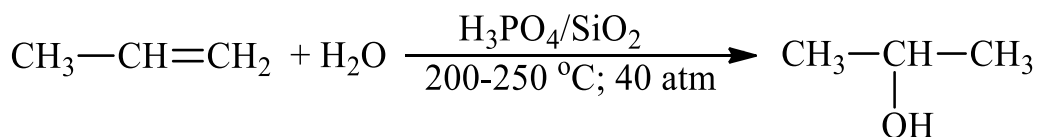


Etanolni metanol va CO dan olish yana bir dolzarb masaladir:



Etanol lak, dori, bo‘yoq va atir-upa mahsulotlari ishlab chiqarishda, shuningdek sintezlarda arzon erituvchi sifatida, sirka aldegid, sirka kislota, xloroform, xloral, dietil efir, karbon kislotalarning etil efirlari va boshqa moddalarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

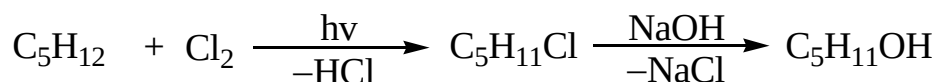
Propanol-2 –sanoatda propilenni katalitik gidratlash bilan olinadi:



U erituvchi sifatida, organik sintezda esa xomashyo sifatida ishlatiladi. Uning ko‘p miqdori atseton ishlab chiqarishda sarflanadi.

Butanol-1 –uglevodlarni bijg‘itib etanol olishda qo‘shimcha mahsulot sifatida, shuningdek, propenni karbonillash (oksosintez) jarayonida hosil bo‘ladi. U lak-bo‘yoq sanoatida erituvchi sifatida, murakkab efirlar olishda ishlatiladi.

Amil spirtlar – sanoat miqyosida pentanlar va amilenlardan olinadi:

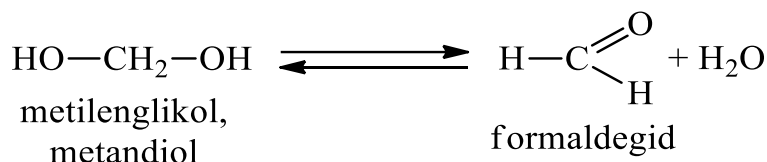


Amilenlarning sulfat kislota ishtirokida gidratlanishida ikkilamchi va uchlamchi amil spirtlar hosil bo‘ladi. Amil spirtlar va ularning efirlari erituvchi sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

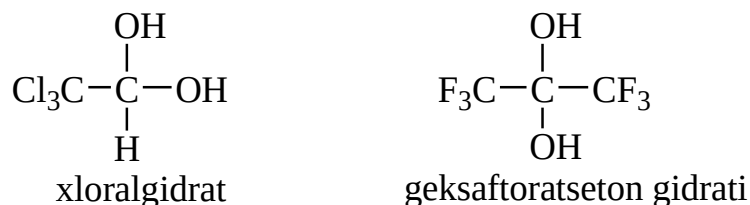
10-BOB. KO‘P ATOMLI SPIRTLAR. TO‘YINMAGAN SPIRTLAR.ODDIY EFIRLAR

10.1. Glikollar (alkandiollar)

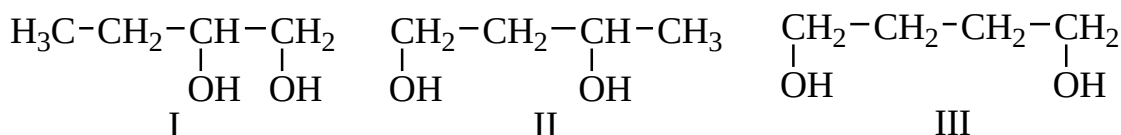
Glikollar alkanlarning turli uglerod atomlari bilan bog‘langan ikkita gidroksil guruhi bor hosilalaridir. Gidroksil guruhlari bitta uglerod atomi bilan bog‘langan *gem*-diollar beqaror bo‘lib, suvni oson ajratadi (Erlenmeyer qoidasi). Shuning uchun metandiol (metilenglikol) faqat suvdagi eritmalarda barqarordir. U erkin holatda oson degidratlanib, formaldegidga aylanadi:



Xuddi shuningdek boshqa *gem*-diollarni ham erkin holatda ajratib olishning iloji yo‘q. Chunki ular hosil bo‘lishi bilan aldegid va ketonlarga aylanadi. Faqat kuchli elektronakseptor o‘rinbosarlarni tutgan ba’zi *gem*-diollargina erkin holatda ham barqarordir:



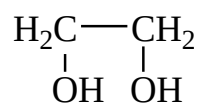
Glikollarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, ular α -, β -, γ - va hokazo glikollarga bo‘linadi. OH-guruhlari α -glikollarda (I) qo‘shni uglerod atomlari bilan bog‘langan, β -glikollarda (II) bir-biridan bitta uglerod atomi bilan, γ -glikollarda (III) esa ikkita uglerod atomi bilan ajratilgan bo‘ladi:



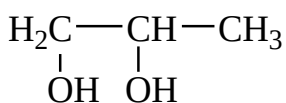
10.1.1. Nomlanishi va izomeriyasi

Ratsional nomenklaturada α -glikollarning nomlari tegishli etilen uglevodorodlar nomiga glikol so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi. Sistematik

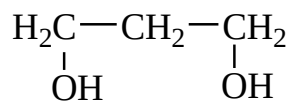
nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli alkan nomiga diol qo'shimchasini qo'shib aytiladi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi o'rnini raqam bilan ko'rsatiladi:



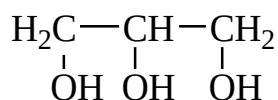
etilenglikol,
etandiol-1,2



propilenglikol,
propandiol-1,2



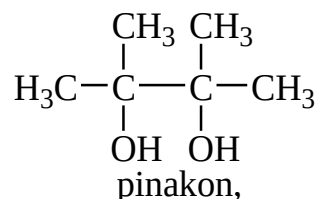
trimetilenglikol,
propandiol-1,3



Propantriol

Glitserin

Gidroksil guruhlari qo'shni *uchlamchi*-uglerod atomlari bilan bog'langan diollarga **pinakonlar** deyiladi:



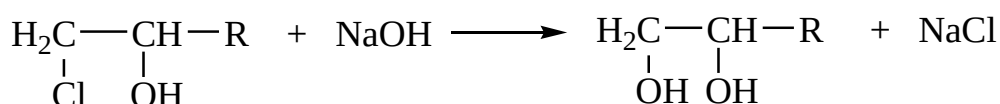
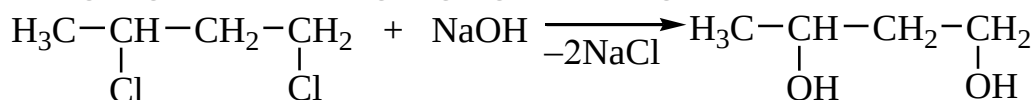
pinakon,
2,3-dimetilbutandiol-2,3

Glikollarning izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi holatiga bog'liq. Masalan, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$ tarkibli glikolning 6 ta tuzilish izomeri (1,2-, 1,3-, 1,4- va 2,3-butandiollar, 2-metil-1,2-propandiol va 2-metil-1,3-propandiol) bor.

10.1.2. Olinish usullari

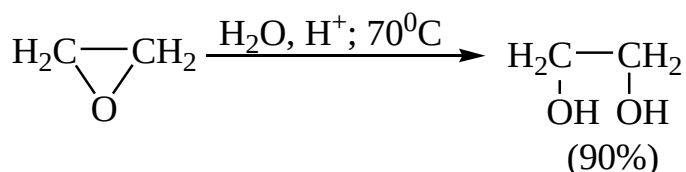
Glikollarni alkanollarning olinish usullari va maxsus usullar bilan olish mumkin.

1. Digalogenalkanlar va galogengidrinlarni gidrolizlash:

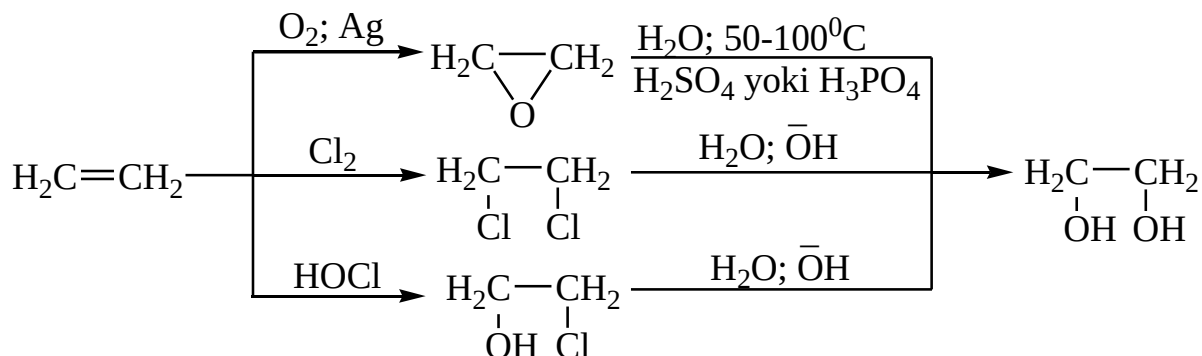


2. Alkenlarni gidroksillash (Vagner reaksiyasi, 120-bet).

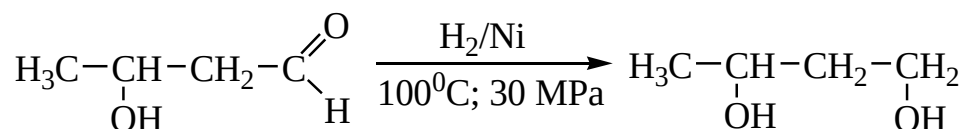
3. Etilenglikol sanoatda etilen oksidini sulfat kislotaning suvdagi 0,5 % li eritmasi bilan qizdirib olinadi:



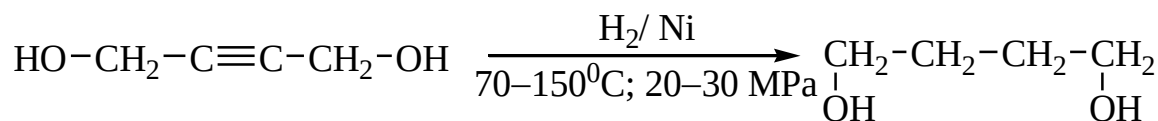
Etilenglikol etilendan quyidagicha ham olinishi mumkin:



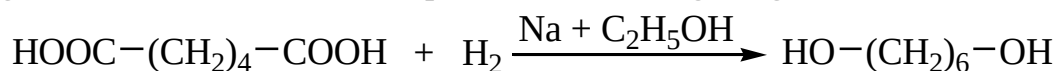
1,3-butandiol aldolni katalitik gidrogenlab olinadi:



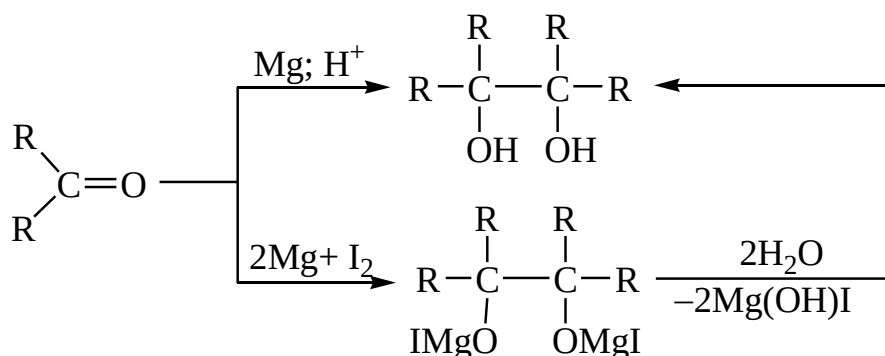
1,4-butandiolni olish uchun to'yinmagan glikollar gidrogenlanadi:



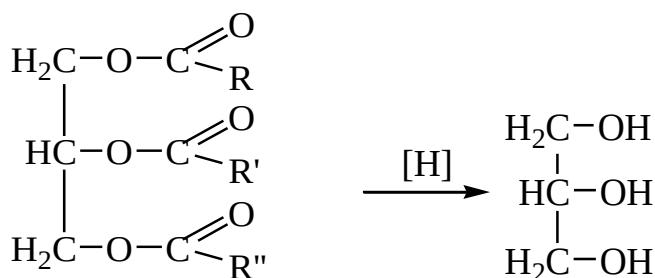
1,6-geksandiol sanoatda adipin kislotani gidrogenlash bilan olinadi:



Pinakonlar ketonlarga iod ishtirokida magniy ta'sir ettirish yoki ketonlarni kislota va metallar (Mg, Al, Zn, Na) bilan qaytarib olinishi mumkin:



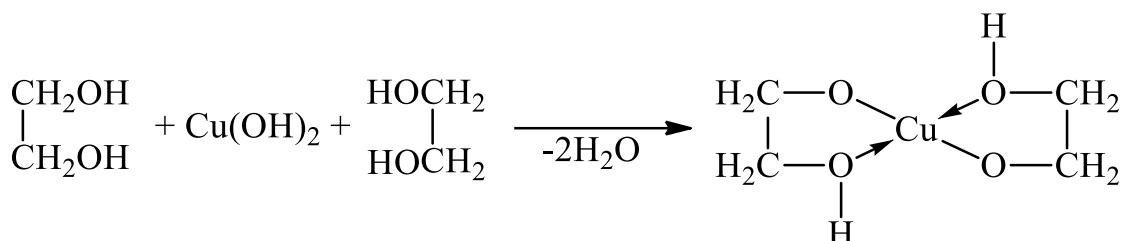
Yog'larning gidrolizlanishidan glitserin olinadi



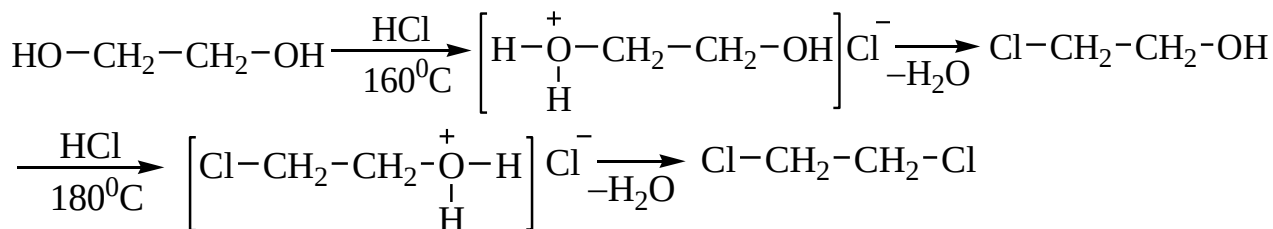
10.1.3. Xossalari

Quyi glikollar shirin ta'mli, hidsiz, suvda yaxshi eriydigan qovushqoq suyuqliklar, yuqori glikollar esa qattiq moddalardir. Glikollarda qo'shimcha vodorod bog'lari borligi tufayli ular alkanollarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Glikollarning zichligi alkanollarning zichligidan katta.

Glikollar alkanollar uchun xos bo'lgan deyarli barcha reaksiyalarga kirishadi. Reaksiyalarda bitta yoki ikkala gidroksil guruhi ishtirok etishi mumkin. Vitsinal glikollar alkanollarga nisbatan kuchli OH-kislotalardir. Chunki gidroksil guruhlaridan birining -I-effekti ta'sirida ikkinchisidagi vodorod atomining harakatchanligi oshadi. Shuning uchun glikollar nafaqat faol metallar (Na, K, Mg, Al) ta'sirida glikolyat (alkogolyat) larga aylanadi, balki mis va boshqa polivalentli og'ir metallarning gidroksidlari bilan reaksiyaga kirishib, kompleks birikmalar (xelat tuzilishli alkogolyatlar) ni ham hosil qiladi:

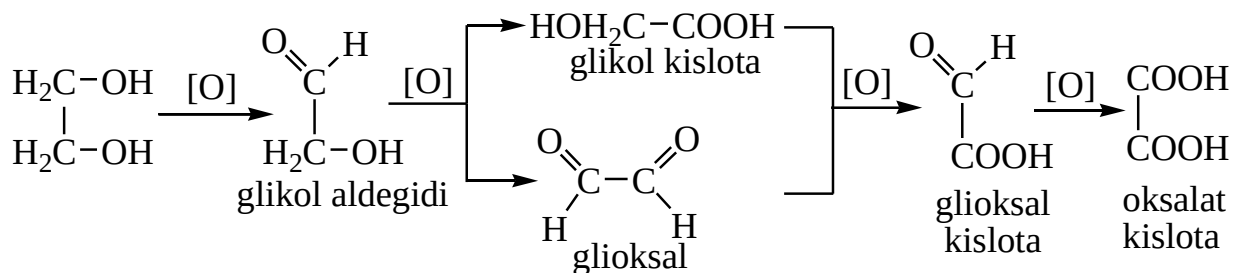


Glikollar alkanollar singari asos xossalari ham namoyon qiladi. Ular kuchli ma'dan kislotalar ta'sirida protonlanadi. Bu reaksiyalar yordamida bir yoki ikkala gidroksil guruhini galogenga almashtirish mumkin:

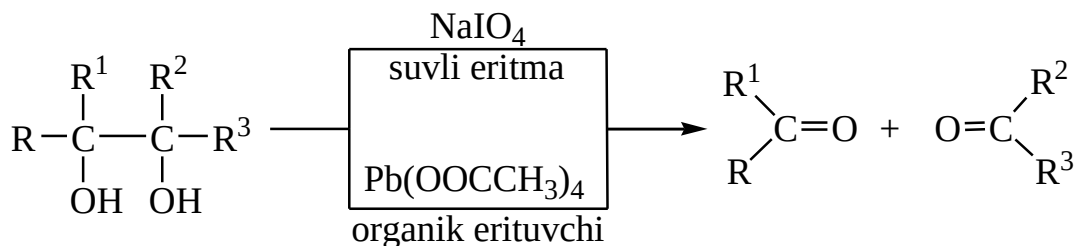
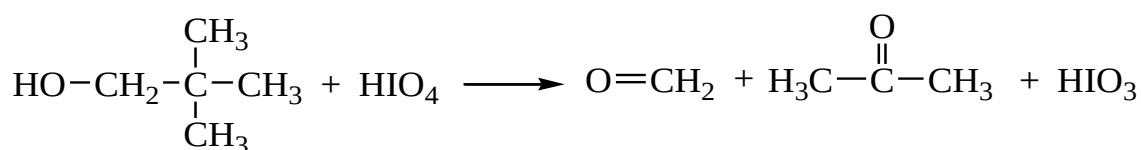


Glikollar alkanollarga nisbatan oson oksidlanadi. Reaksiya sharoiti, oksidlovchi va glikolning tuzilishiga qarab, turli mahsulotlar – aldegidlar, ketonlar,

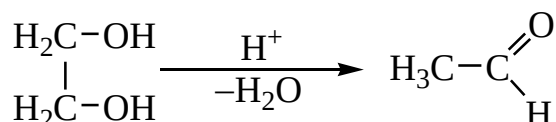
karbon kislotalar hosil bo‘ladi. Masalan, glikolni nitrat kislotasi bilan oksidlab, quyidagi birikmalarni ajratish mumkin:



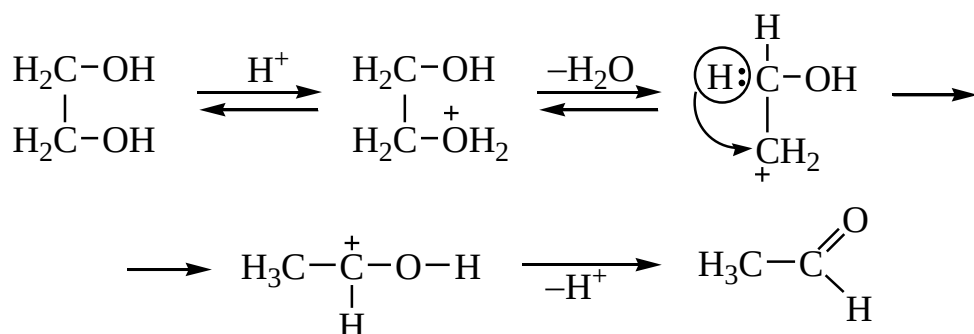
Vitsinal diollarni iodat kislota, periodatlar va qo‘rg‘oshintetraatsetat bilan oksidlaganda, gidroksil guruhlar bilan bog‘langan uglerod atomlari orasidagi bog‘ uziladi va gidroksil guruhlar karbonilga aylanadi (Malaprad reaksiyasi):



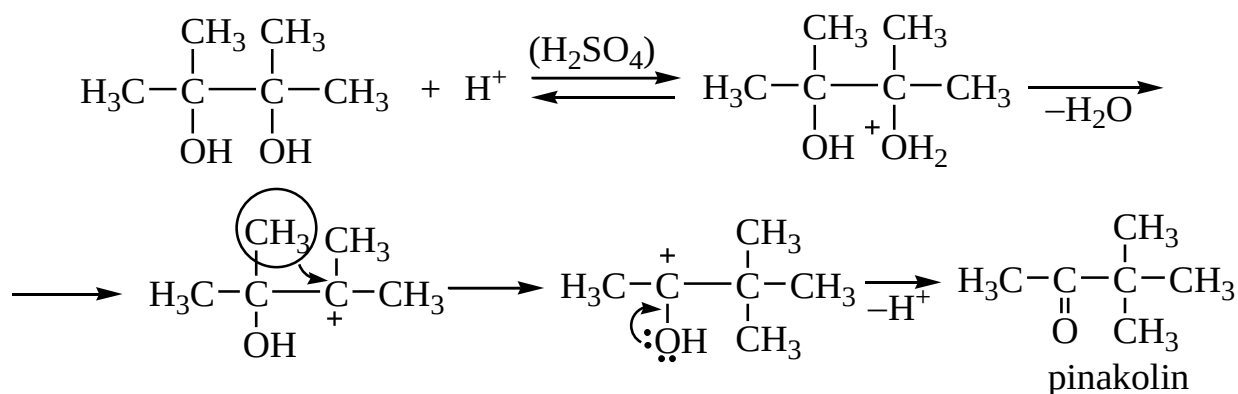
α-Glikollarning kuchli kislotalar ishtirokida ichki molekulyar degidratlanishidan karbonil birikmalar hosil bo‘ladi:



Bu reaksiya karbokationning qayta guruhlanishi (gidrid-anionning siljishi) bilan boradi:

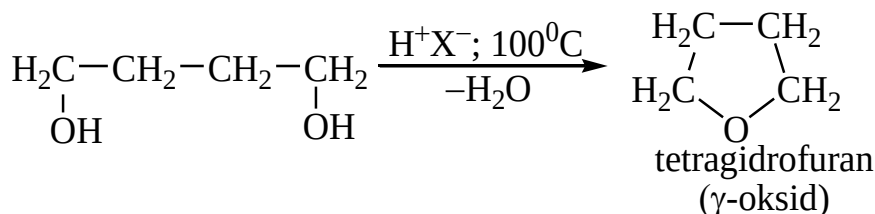
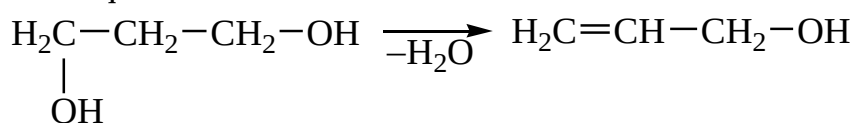


Pinakondan suvning ajralishi karbokationning skeletli qayta guruhlanishi (metil guruhining siljishi) bilan boradi:

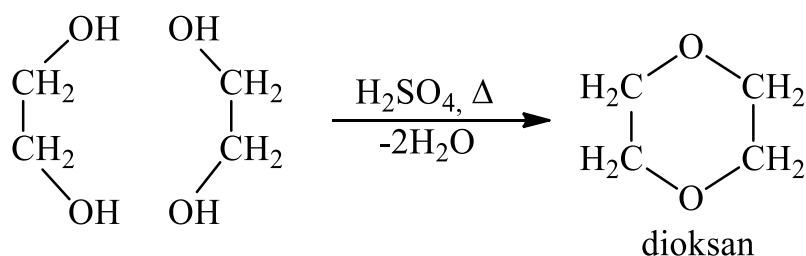


Bu reaksiya pinakolin qayta guruhlanishi deyiladi.

Degidratlanish natijasida β -glikollardan to'yinmagan spirtlar, γ -glikollardan esa ichki halqali efirlar hosil bo'ladi:

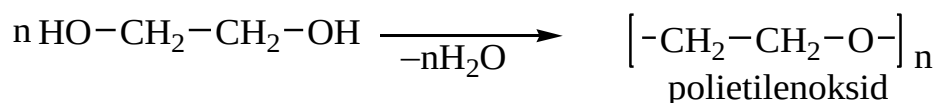
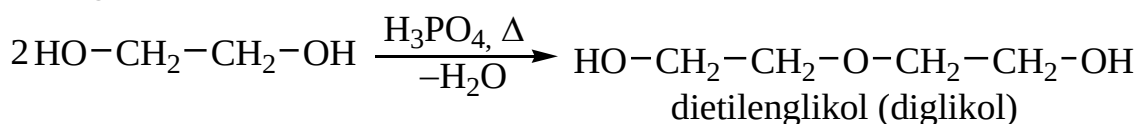


Etilenglikolning molekulararo degidratlanishidan halqali efir – dioksan hosil bo'ladi:

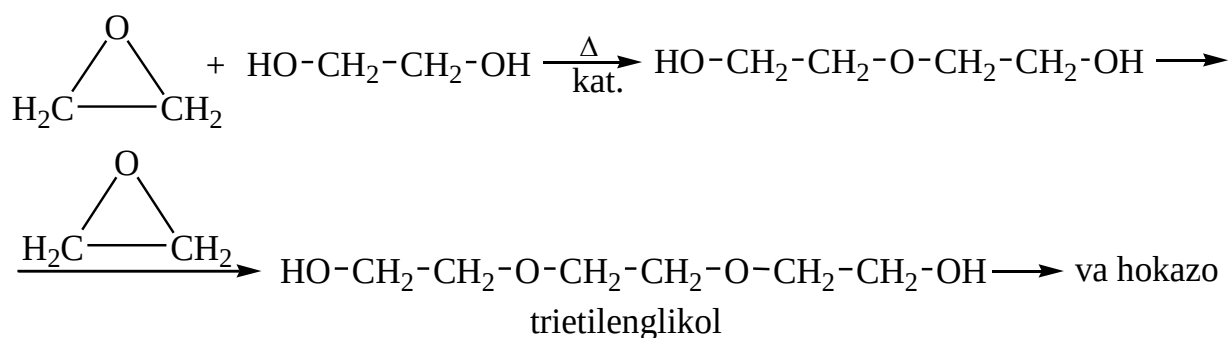


Hosil bo'lgan dioksan sanoatda eng yaxshi erituvchi sifatida keng qo'llaniladi.

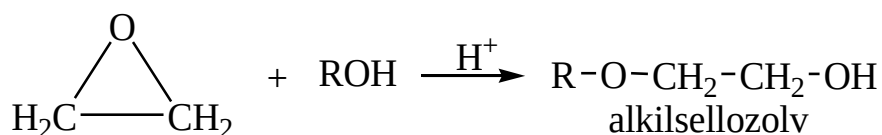
Etilenglikolni degidratlovchi agentlar bilan qizdirilganda, di- va polietilenglikollar hosil bo'ladi:



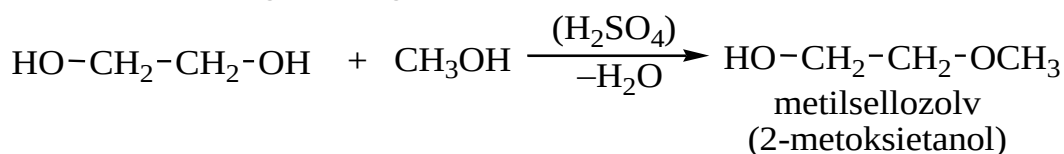
Di, tri va polietilenglikollar etilenoksid bilan etilenglikolning o'zaro ta'siridan ham olinadi:



Diglikol erituvchi sifatida ishlatiladi. Etilenglikolning monoefirlari (alkilsellozolvlar) etilenoksid va alkanollardan olinadi:

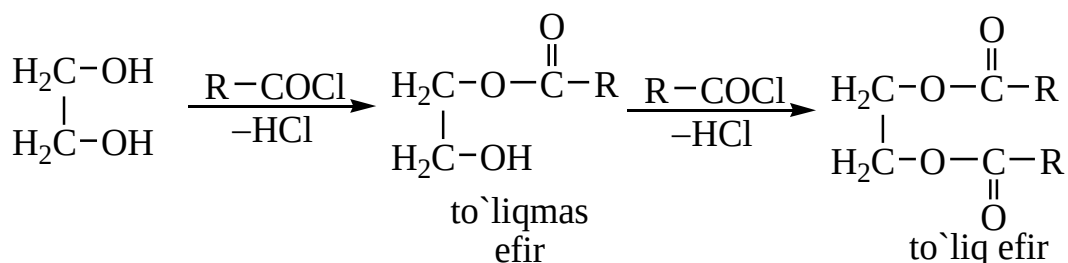


Sellozolvlarni α -glikollarga alkanollarni ta'sir ettirib olish ham mumkin:



Ayrim hollarda sellyuloza bilan almashtiriladi. Sellozolvlar sellyuloza efirlari, smolalar, bo'yoqlar va plastifikatorlarning erituvchisidir.

Glikolga karbon kislotalar yoki ularning hosilalari (atsilxloridlar)ni ta'sir ettirganda murakkab efirlar hosil bo'ladi:



Etilenglikolning katta miqdori lavsan va boshqa poliefir tolalar, erituvchilar (dioksan, glikolning oddiy efirlari) olishda sarflanadi. Glikolning suv bilan aralashmasi past haroratda (-75°C gacha) muzlaydi. Shuning uchun undan antifriz (radiatorlar uchun muzlamaydigan suyuqlik)lar tayyorlanadi.

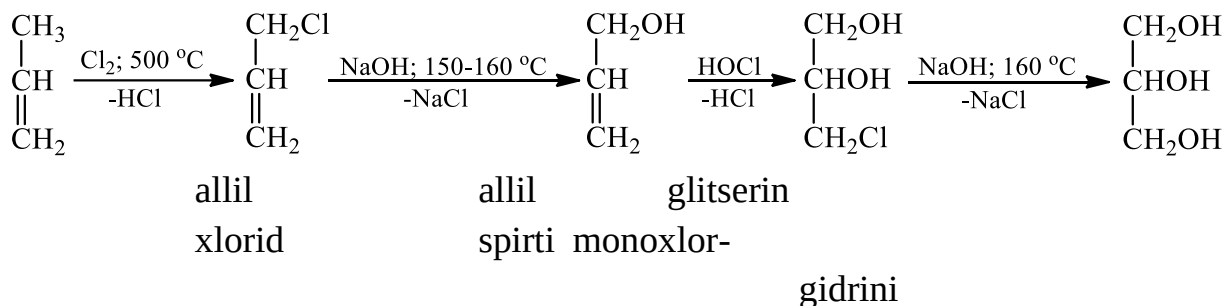
Butandiol-1,3 dan sanoatda butadiyen-1,3 va poliefirlar olinadi. Butandiol-1,4 polimerlar olish uchun monomer sifatida, organik sintezda esa xomashyo sifatida ishlatiladi. Geksandiol-1,6 polimerlar, poliefirlar va poliuretanlar olishda keng qo'llaniladi.

10.2. Glitserin

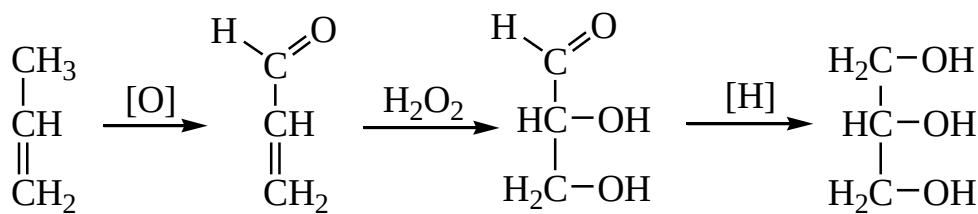
Glitserin (1,2,3-propantriol) – shirin ta'mli, rangsiz, suvda yaxshi eriydigan, siropsimon suyuqlik bo'lib, yog' va moylar tarkibiga kiradi. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Yog'larni gidrolizlash.

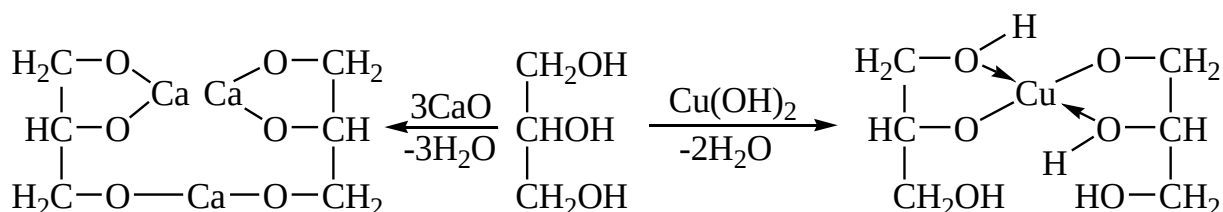
2. Propilendan olish (Vilyams, 1947-yil):



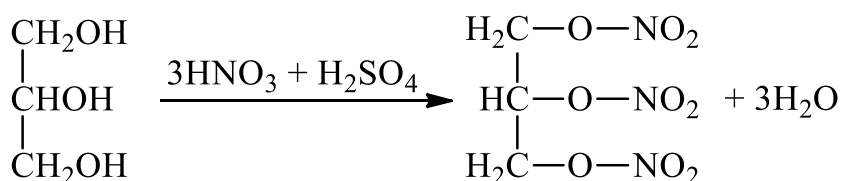
Propilenni yuqori haroratda, katalizator (Cu_2O) ishtirokida oksidlab olinadigan akroleindan sintez qilish:



Glitserin kimyoviy xossalari jihatidan etilenglikolga o'xshaydi. U etilenglikolga nisbatan kuchli OH-kislotadir. Ishqoriy metallar, metall oksidlari va og'ir metallarning gidroksidlari bilan glitseratlar hosil qiladi:

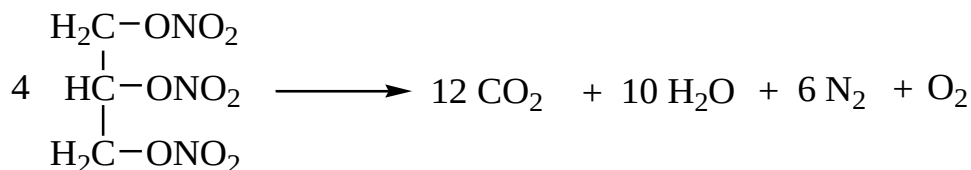


Glitseringa nitrolovchi aralashma (konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalarning aralashmasi) ta'sir ettirilganda, nitrat kislotaning murakkab efiri – glitserin trinitrati hosil bo'ladi (Sabrero, 1847-yil):



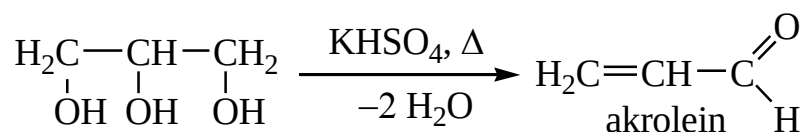
Glitserin trinitrat (ko'pincha bu birikma nitroglitserin deb noto'g'ri nomlanadi) – suvda erimaydigan, lekin spirtida yaxshi eriydigan moysimon suyuqlik. U qizdirilganda yoki sal zarbadan ham katta kuch bilan portlaydi.

Masalan, 4 mol (350 g.) glitserin trinitrati portlaganda normal sharoitda 650 l qizigan gazsimon mahsulotlar ajraladi:



1867-yilda Nobel kizelgur, talk yoki yog‘och uniga nitroglitserinni shimdirib, dinamit olishni kashf qildi. Dinamit nisbatan barqaror bo‘lib, faqat detonatsiyadan portlaydi. Nitroglitserinning spirtidagi 1% li eritmasi tibbiyotda tomirlarni kengaytiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

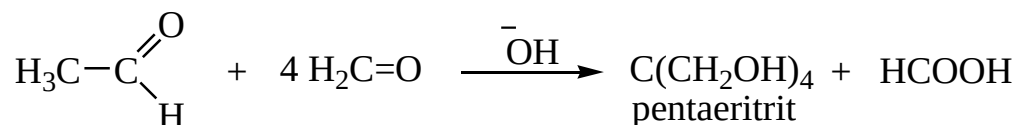
Glitserinni KHSO_4 bilan qizdirganda akrolein hosil bo‘ladi:



Glitserin plastmassalar ishlab chiqarishda, to‘qimachilik, atir-upa, ko‘nchilik, tibbiyotda va oziq-ovqat sanoatida, bosmaxona bo‘yoqlari va portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. U antifrizlar, malhamlar, tormoz suyuqliklari va plastifikatorlar tarkibiga kiradi.

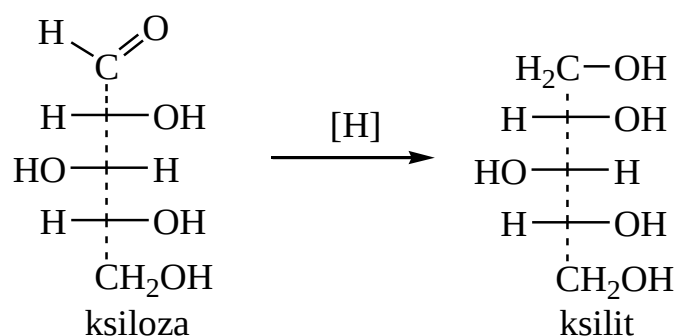
10.3. Ko‘p atomli spirtlar

To‘rt atomli spirtlar **eritritlar**, besh atomli spirtlar **pentitlar**, olti atomli spirtlar esa **geksitlar** deyiladi. To‘rt atomli spirtlardan **pentaeritrit** (tetragidroksineopentan) amaliy ahamiyatga ega. U chumoli va sirka aldegidlaridan olinadi:



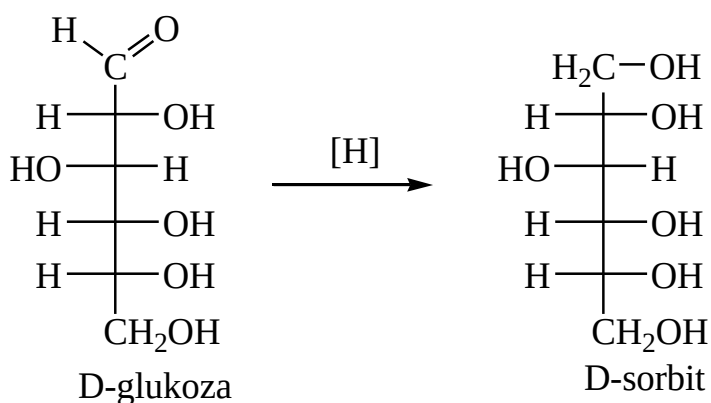
Pentaeritrit 263,5°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo‘lib, alkanollarning barcha kimyoviy xossalarini (ajralish reaksiyalaridan tashqari) namoyon qiladi. U sanoatda poliefirlar va portlovchi moddalar (pentaeritrit tetranitrati) olishda ishlatiladi.

Pentitlarning muhim vakili **ksilit** ksilozani qaytarib olinadi:



Ksilit– suvda eriydigan, shirin ta'mli, gigroskopik kristall modda. Uni organizm hazm qila olmaydi. Shuning uchun u qandli diabetga chalingan kasallar uchun qandolatchilik mahsulotlari ishlab chiqarishda shakar o'rnida ishlatiladi. Ksilit qog'oz va atir-upa sanoatida, shuningdek, ksi-ftal alkid smolalar, sirt-faol moddalar, noionogen detergentlar, yelimlar va boshqa mahsulotlarni olishda qo'llaniladi.

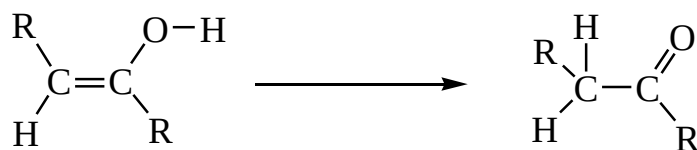
D-sorbit 110-111°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, shirin ta'mli modda bo'lib, ko'pchilik mevalarda (ayniqsa ryabina unga boy) uchraydi. U D-glyukozani NaBH₄ yoki katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan qaytarganda hosil bo'ladi:



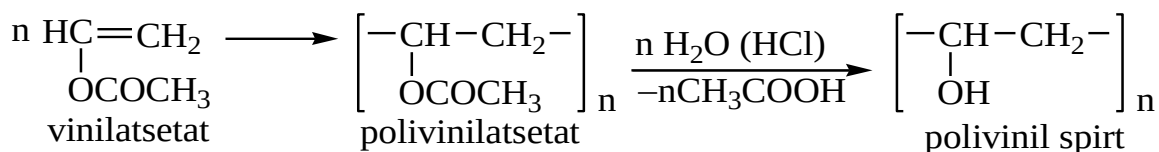
10.4. To'yinmagan spirtlar

To'yinmagan spirtlar (alkenol va alkinollar) molekulasida qo'sh bog' yoki uch bog' va gidroksil guruhini tutgan birikmalardir.

Eltekov-Erlenmeyer qoidasiga ko'ra qo'sh bog' va gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomini tutgan vinil spirtlar (yenollar) beqaror bo'lib, erkin holda mavjud bo'la olmaydi. Ular hosil bo'lishi bilanoq tezda aldegid va ketonlarga qayta guruhlanadi:

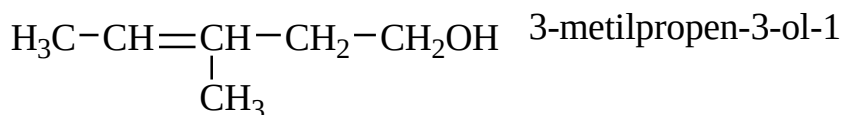


Polivinil spirti, hamda vinil spirtining oddiy va murakkab efirlari esa barqarordir. Shu sababdan polivinil spirti polivinilatsetatni gidrolizlab olinadi:

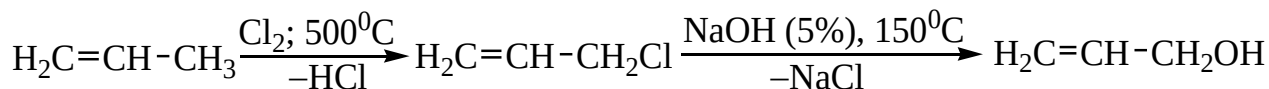


Gidroksil guruhlarining ko'pligi uchun polivinil spirt suvda eriydi. Polivinilatsetat va polivinil spirt xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi.

Qo'sh bog' va gidroksil guruhi bitta uglerod atomi bilan bog'lanmagan alkenollar barqaror bo'lib, quyidagicha nomlanadi:



Allil spirti 96,9°C da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik. U propilendan allil xlorid orqali olinadi:



Allil spirt glitserinni suvsiz oksalat kislota bilan qizdirib degidratlash orqali ham sintez qilinishi mumkin. Allil spirtning gidroksil guruhi alkanollar uchun xos reaksiyalarga, qo'sh bog'i esa birikish, polimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi. Allil spirtidan glitserin, akrolein va akril kislota sintezida, karbon kislotalarning allil efirlarini olishda foydalaniladi.

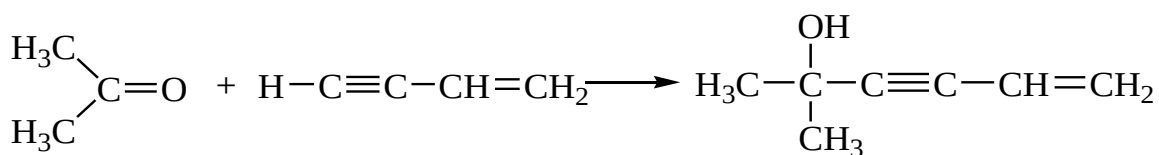
Alkinol va alkindiollar quyidagicha nomlanadi:



Propargil spirt va butin-2-diol-1,4 ning olinishi va ishlatilishi alkinlar mavzusida keltirilgan.

Propargil spirti 114-115°C da qaynaydigan, suvda eriydigan suyuqlik bo'lib, atsetilen va birlamchi spirt xossalarini namoyon qiladi.

Qo'sh bog' va uch bog' tutgan to'yinmagan uchlamchi spirt –*atsetilenil-dimetilvinilmetanol* kukunsimon kaliy gidroksid ishtirokida vinilatsetilen va atsetondan olinadi (N.I. Nazarov):



Atsetilenildimetilvinilmetanolning polimeri (Nazarovning karbinol yelimi) universal yelim sifatida ishlatiladi. U bilan metallar, g'isht, keramika, yog'och, shisha va hokazolarni yelimlash mumkin.

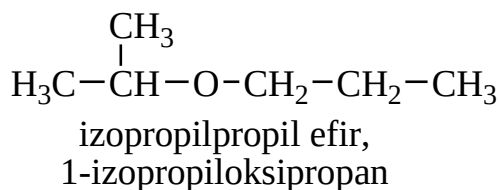
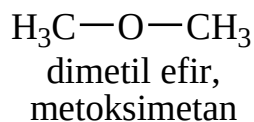
10.5. Oddiy efirlar

Oddiy efirlarda ikkita bir valentli uglevodorod radikali kislorod atomi bilan bog'langan. C–O bog'idagi uglerod atomining gibridlanganligiga qarab, ular $C_{(sp^3)}-O$, $C_{(sp^2)}-O$ va $C_{(sp)}-O$ bog'ini tutgan oddiy efirlarga bo'linadi. $C_{(sp^3)}-O$ bog'ini tutgan oddiy efirlardan dialkil efirlar va halqali efirlar bilan tanishamiz.

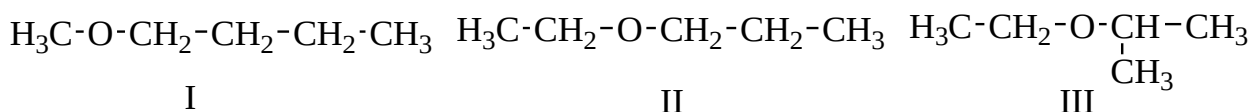
Dialkil efirlarning umumiy formulasi $R-O-R$ yoki $R-O-R^I$. Ikkita bir xil uglevodorod radikalini tutgan dialkil efirlar simmetrik, ikki xil uglevodorod radikalidan tashkil topgan efirlarga esa aralash dialkil efirlar deyiladi.

10.5.1. Nomlanishi va izomeriyasi

Ratsional nomenklaturaga ko'ra dialkil efirlarning nomlari uglevodorod radikallari nomiga efir so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan ularni (masalan, $R-O-R^I$)ni nomlash uchun $R-O-$ (alkoksiguruh) nomiga R^I radikaliga tegishli bo'lgan uglevodorodning nomi qo'shib aytiladi:



Dialkil efirlarda tuzilish izomeriyasining ikki turi (uglerod skeletining izomeriyasi va metameriya) uchraydi. Masalan, $C_6H_{12}O$ tarkibli dialkil efirning quyidagi uchta (I, II va III) izomeri bor:

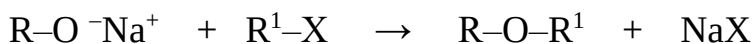


I va II bir-biriga metamer. I va II III dan uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi.

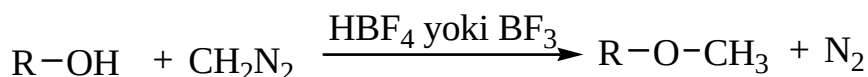
10.5.2. Olinishi

Dialkil efirlar quyidagi usullar bilan olinadi:

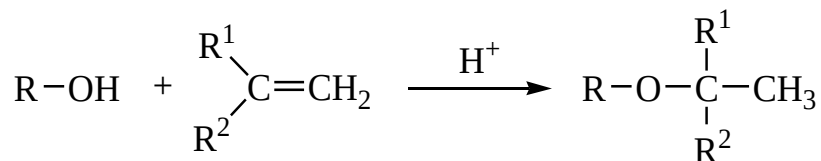
1. Alkogolyatlarga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlarni ta'sir ettirish (Vilyamson sintezi):



2. Alkanollarni diazometan bilan metillash:



3. Alkanollarni kislotalar ishtirokida alkenlar bilan alkillash (sanoat usuli):

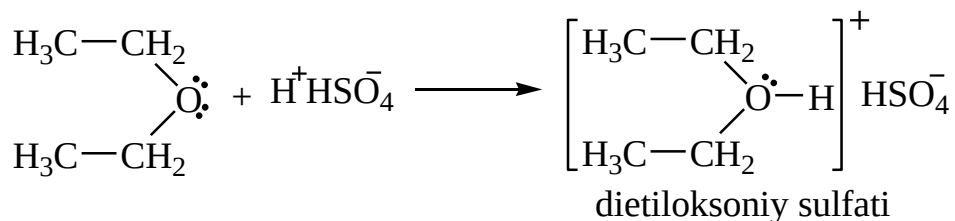


3. Alkanollarni degidratlash (alkanollar mavzusiga qarang).

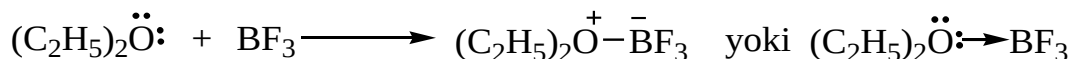
10.5.3. Xossalari

Dimetil efir -23°C da va etilmetil efiri $10,8^\circ\text{C}$ da qaynaydigan odatdagi sharoitda gaz moddalar. Boshqa dialkil efirlar tegishli alkanollarga nisbatan past haroratda qaynaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqliklardir. Ular inert moddalar bo'lib, gidrolizlanmaydi. Sovuqda natriy metali, PCl_5 va ko'pchilik suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

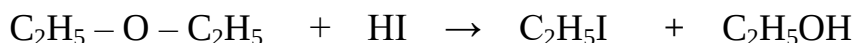
Dialkil efirlar alkanollar singari kuchsiz asos xossalari ega bo'lib, kuchli kislotalar (masalan, H_2SO_4 , $HClO_4$ va HBr) ta'sirida beqaror oksoniy tuzlarini hosil qiladi:



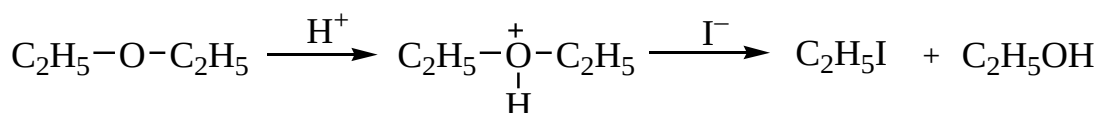
Dialkil efirlarga Lyuis kislotalari (BF_3 , $SnCl_4$, $MgCl_2$ va hokazo) ta'sir ettirganda barqaror koordinatsion komplekslar (efiratlar) hosil bo'ladi:



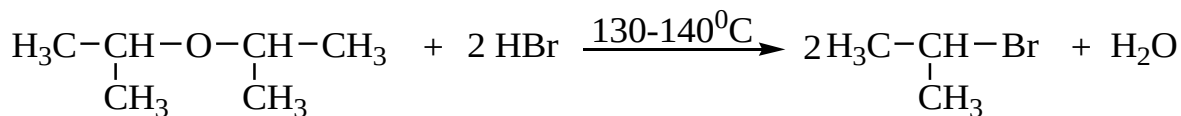
Bu efirlarda kislorod atomining umumlashmagan elektron jufti hisobiga donor-akseptor (koordinatsion) bog' hosil bo'ladi. Konsentrlangan H_2SO_4 va HI ta'sirida, shuningdek, Lyuis kislotalari ($AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 , BCl_3 , BBr_3 , $SiCl_3I$) bilan qizdirilganda dialkil efirlarning $C-O$ bog'i uziladi. Konsentrlangan iodid kislota hatto sovuqda ham dialkil efirlarni parchalaydi:



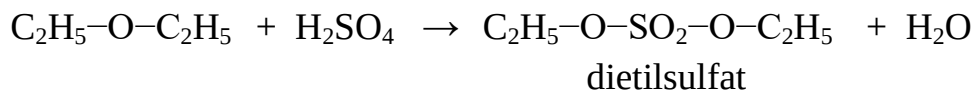
Bu reaksiyada dastlab kislota protoni efirga birikib, protonlangan efirga aylanadi. So'ngra iod ioni protonlangan efirga nukleofil hujum qilib, reaksiyaning oxirgi mahsulotlarini hosil qiladi:



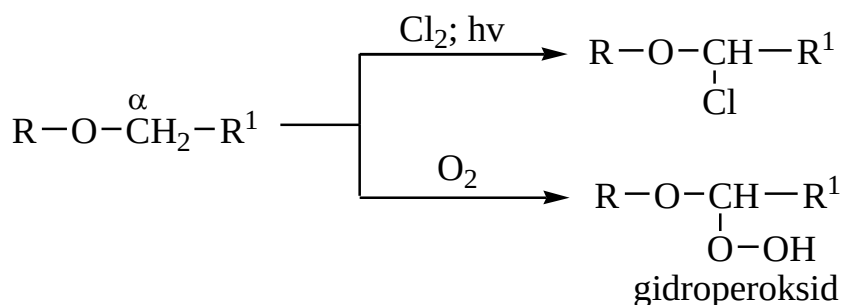
Agar dialkil efirlar bilan konsentrlangan bromid kislota bilan reaksiyasi qizdirish bilan olib borilsa, ikki molekula alkil bromid hosil bo'ladi:



Konsentrlangan sulfat kislota hatto sovuqda ham dialkil efirlarni parchalaydi:



Dialkil efirlar erkin radikalli xlorlanish va avtooksidlanish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Bu reaksiyalar α -uglerod atomida boradi:



Muhim vakillari

Dietil efir. Dialkil efirlarning eng muhim vakili bo'lib, etanolni konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida 140-145°C da yoki Al_2O_3 ustida 300°C da dehidratlab olinadi. U ko'pincha etil efir yoki to'g'ridan-to'g'ri efir deb ham yuritiladi. Dietil efir 34,6°C da qaynaydigan, rangsiz, harakatchan, o'ziga xos "efir" hidli suyuqlik. Efir suvda yomon (20°C da 6 % gacha) eriydi. Suvsiz etil spirti bilan istalgan nisbatda aralashadi. Dietil efiri juda uchuvchan bo'lib, oson alangalanadi. Uning bug'i havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Efir uzoq vaqt saqlanganda (ayniqsa, yorug'likda), kislorod ta'sirida oksidlanib, portlovchi efir gidroperoksidni hosil qiladi. Shu sababli efir o't olish va portlash xavfi kuchli modda hisoblanadi. U bilan ishlaganda baxtsiz hodisalarning oldini olish uchun juda ehtiyot bo'lish va texnika xavfsizligi qoidalariga amal qilish lozim. Dietil efir yog', smola, alkaloid va boshqa muhim organik moddalar uchun yaxshi inert erituvchi hisoblanadi. U tutunsiz porox, sun'iy ipak ishlab chiqarishda, magniyorganik birikmalar olishda, shuningdek, tibbiyotda narkoz sifatida ishlatiladi.

Diizopropil efir 67,5°C da qaynaydigan suyuqlik. U izopropil spirtni BF_3 ishtirokida propen bilan alkilab olinadi. Avtomobil yoqilg'isiga antidetonator sifatida qo'shiladi.

Metiluchlamchibutil efir 54°C da qaynaydigan suyuqlik. Kislotali katalizator ishtirokida metanol va izobutilendan olinadi. Benzina antidetonator sifatida qoʻshiladi.

Dibutil efir 142°C da qaynaydigan suyuqlik, erituvchi sifatida ishlatiladi.

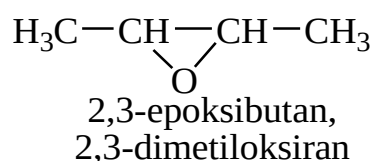
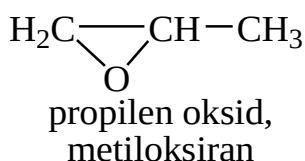
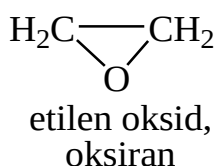
10.6. Halqali oddiy efirlar

Halqali oddiy efirlar alkandiollarning efir bogʻi tutgan hosilalaridir. Ular halqaning kattaligi va kislorod atomlarining soniga qarab, bir necha guruhga boʻlinadi. Biz ulardan epoksidlar, tetragidrofuran, 1,4-dioksan va kraun-efirlar bilan tanishamiz.

Epoksidlar (alkenoksidlar)

10.6.1. Nomlanishi

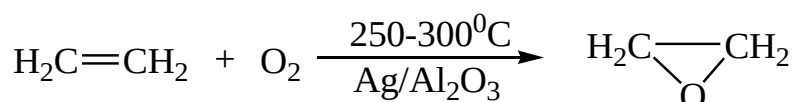
Bu uch aʼzoli halqali oddiy efirlar geterotsiklik birikmalar nomenklaturasiga binoan oksiranlar deyiladi. Oddiy vakillari uchun etilen oksid va propilen oksid nomlari saqlangan. Epoksidlarni nomlashda tegishli alkan nomiga epoksi soʻzi qoʻshiladi:



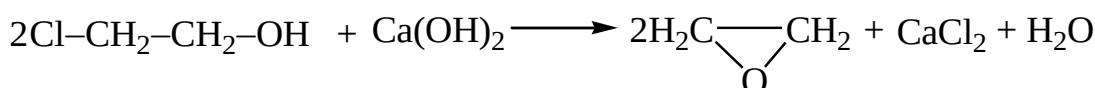
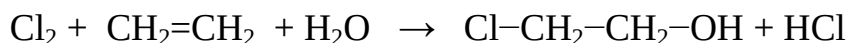
10.6.2. Olinishi

Etilen oksid sanoatda etilendan ikki usulda olinadi:

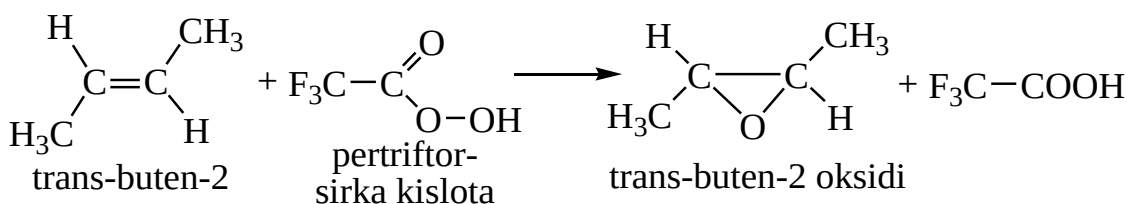
1. Etilenni havo kislorodi bilan tarkibida kumush tutgan katalizator ishtirokida oksidlash:



1. Etilenxlorgidrin orqali:



3. Epoksibirikmalar alkenlarni perkarbon kislotalar (R-COOH) bilan oksidlab olinadi:

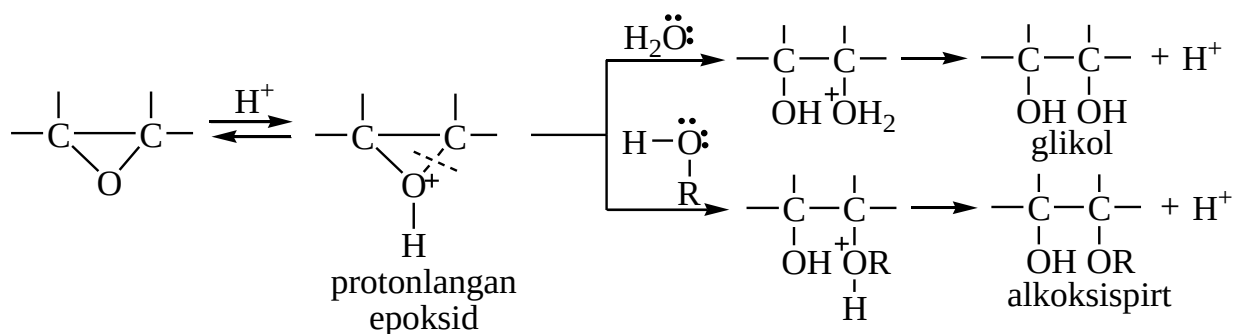


10.6.3. Xossalari

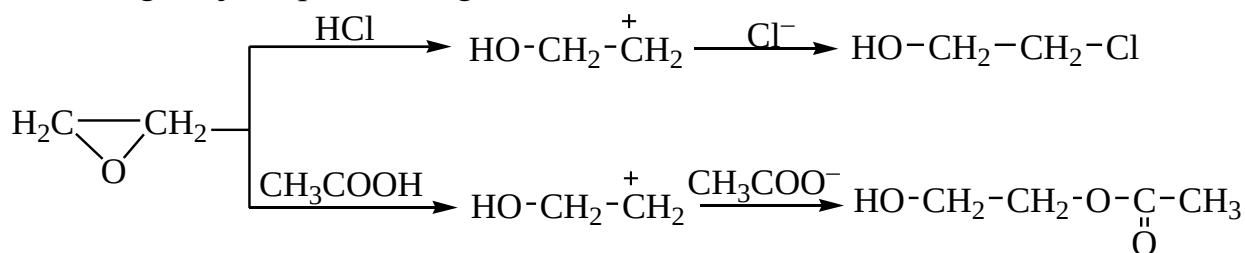
Etilen oksid 10,7°C da qaynaydigan, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan efir hidli, rangsiz suyuqlik. Dialkil efirlardagi C–O–C valent burchagi 109-112° ga, katta kuchlanishli epoksid halqasidagi valent burchaklar esa ~ 60° ga teng:



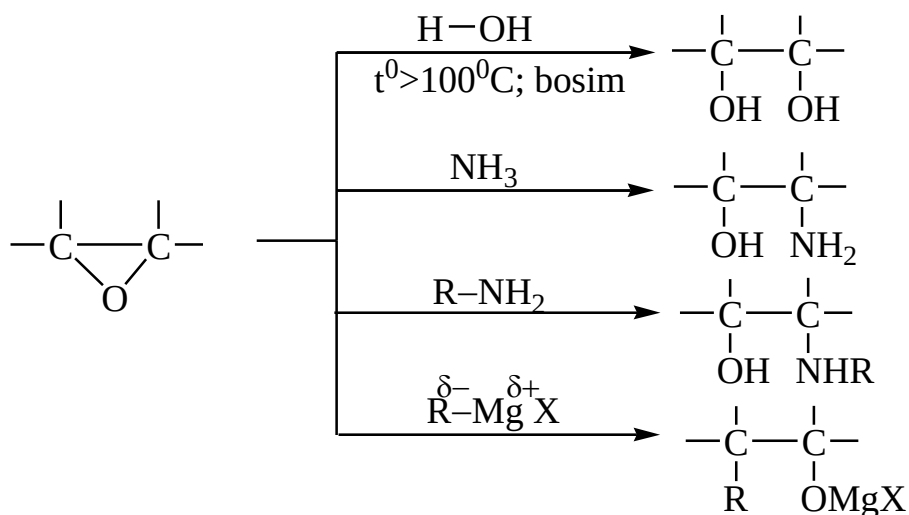
Atomlar epoksid halqasida joylashganda atom orbitallar dialkil efirlardagidek maksimal emas, balki qisman qoplanadi. Demak epoksidlardagi bog‘lar dialkil efirlardagi bog‘lardek mustahkam emas. Shuning uchun epoksidlar nukleofil va elektrofil reagentlar bilan dialkil efirlarga nisbatan reaksiyaga juda oson kirishadi. Kislotalar (H_2SO_4 yoki H_3PO_4) katalizatorligida epoksidlar halqasi oson ochiladi. Chunki kislota protoni ta’sirida hosil bo‘ladigan protonlangan epoksidlarga nukleofillar hujumi osonlashadi:



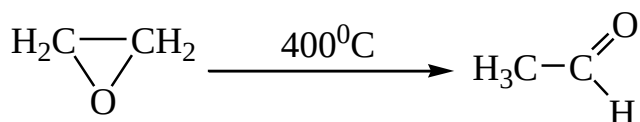
Suvsiz kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda oldin vodorod ioni epoksid kislorodiga hujum qiladi, so‘ngra esa kislota anioni birikadi:



Epoksidlar katalizatorsiz kuchsiz nukleofillar (masalan, suv) bilan yuqori harorat va bosimda kuchli nukleofillar (ammiak, aminlar, metallorganik birikmalar) bilan esa odatdagi sharoitda reaksiyaga kirishadi:

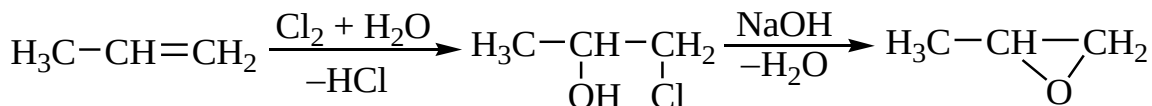


Termik beqaror bo'lganligidan etilen oksid 400°C da sirka aldegidga izomerlanadi:



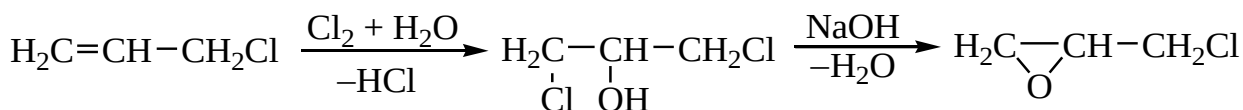
Etilen oksid muhim sanoat mahsuloti bo'lib, organik sintezda, ayniqsa, erituvchilar va sirt-faol moddalar olishda keng qo'llaniladi.

Propilen oksid $34,30^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, suvda spirt va efirda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, propendan olinadi:



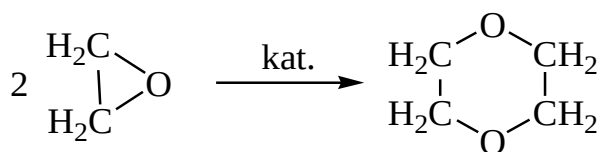
Molekulasida bitta asimmetrik uglerod atomi borligidan, propilenoksid ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi. U polipropilenoksid olishda, turli sintezlarda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksipropan). Allil xloriddan olinadi:

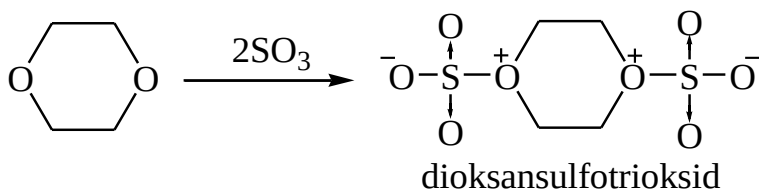


Asimmetrik uglerod atomi borligi uchun ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi. Uning ratsemati 110°C da qaynaydigan, xloroform hidli suyuqlik. Epixlorgidrin molekulasidagi faol epoksid halqasi va C-Cl bog'i hisobiga reaksiyalarga oson kirishadi. U epoksid smolalar olishda keng ishlatiladi.

1,4-dioksan $101,3^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, etilenglikoldan kislota ta'sirida yoki etilenoksiddan olinadi:

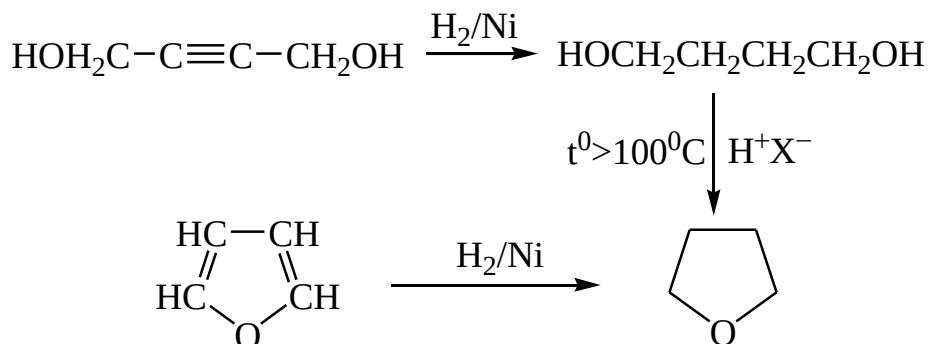


1,4-dioksan Br_2 , SO_3 , ICl va boshqa anorganik moddalar bilan kristall donor-akseptor komplekslarni hosil qiladi:

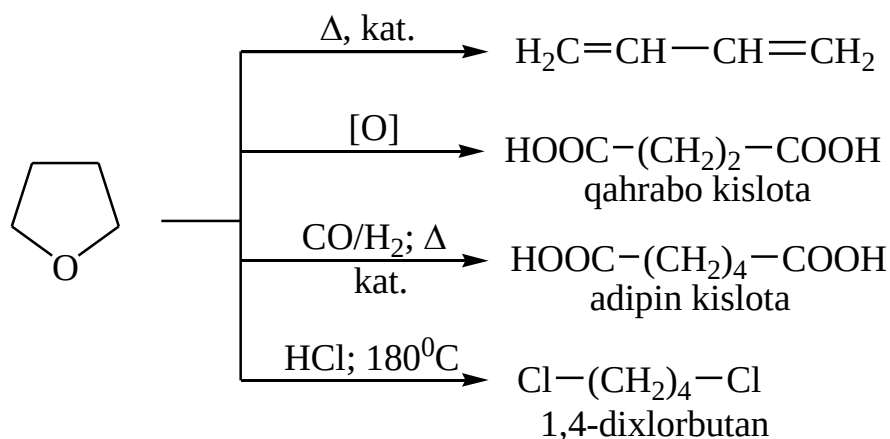


Dioksan sulfotrioksid neytral modda bo'lib, atsidofof organik birikmalarni sulfolovchi reagent sifatida ishlatiladi. 1,4-Dioksan yaxshi erituvchidir.

Tetragidrofuran $65,7^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, efir hidli, harakatchan rangsiz suyuqlik. U 1,4-butindiol yoki furandan olinadi:



Tetragidrofuran erituvchi sifatida, shuningdek, ba'zi muhim organik moddalarni sintez qilishda ishlatiladi:



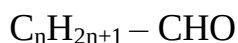
11-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR

11.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Molekulasida karbonil (okso-) guruh $>\text{C}=\text{O}$ tutgan birikmalarga **karbonil birikmalari** yoki **oksobirikmalar** deyiladi. Karbonil birikmalar to'yingan va to'yinmagan, ochiq zanjirli va halqali bo'ladi. Karbonil guruhining soniga qarab,

ular monokarbonil, dikarbonil va polikarbonil birikmalarga bo'linadi. O'rganishni umumiy formulasi $C_nH_{2n}O$ bo'lgan to'yingan monokarbonil birikmalardan boshlaymiz. Monokarbonil birikmalar aldegid va ketonlarga bo'linadi.

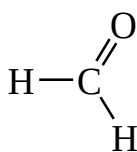
To'yingan aldegidlar uglevodorod radikali bilan bog'langan aldegid guruhi $-CHO$ ni tutgan moddalardir. Ularning umumiy formulasi:



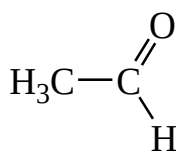
Ikkita uglevodorod radikali bilan bog'langan karbonil guruhi bor moddalarga ketonlar deyiladi. To'yingan ketonlarning umumiy formulasi:



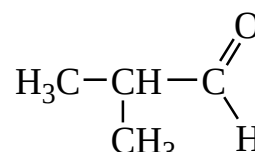
Aldegidlarning tarixiy nomlari, ular oksidlanganda hosil bo'ladigan tegishli karbon kislotalar nomidagi kislota so'zini aldegid so'zi bilan almashtirib hosil



qilinadi: chumoli aldegid

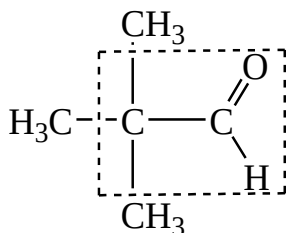


sirka aldegid

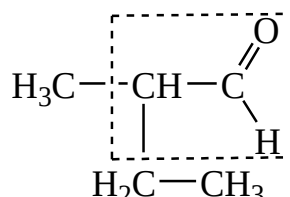


izomoy aldegid

Ratsional nomenklaturada murakkab aldegidlar sirka aldegidning hosilasi deb qaraladi:

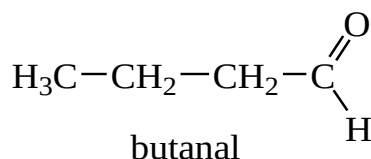


trimetilsirka aldegid

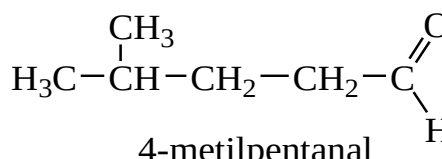


etilmetilsirka aldegid

Sistematik nomenklaturaga ko'ra aldegidlarning nomlari tegishli alkan nomiga **-al** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi:

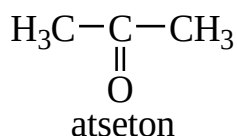


butanal



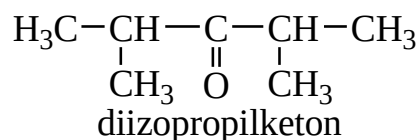
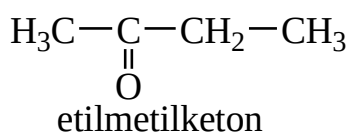
4-metilpentanal

Ayrim ketonlarning trivial nomlari hozir ham ishlatiladi:

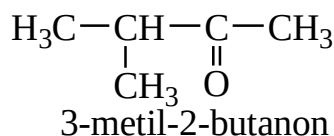
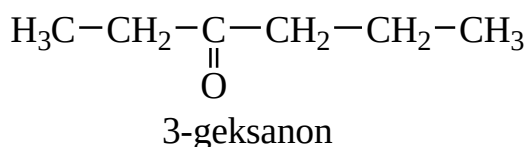


atseton

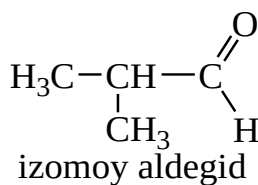
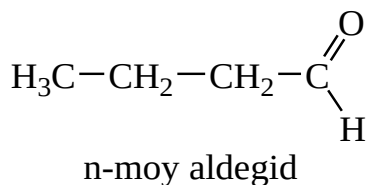
Ratsional nomenklatura bo'yicha ketonlarning nomlari karbonil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikallari nomiga keton so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



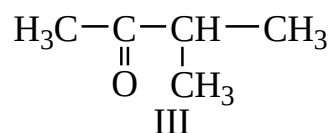
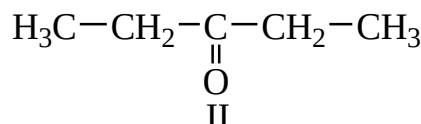
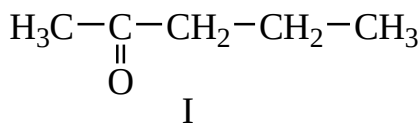
Sistematik nomenklaturaga ko‘ra ketonlarning nomlari tegishli uglevodorod nomiga **-on** qo‘shimchasini qo‘shish bilan hosil qilinadi va karbonilning zanjirdagi holati raqam bilan ko‘rsatiladi. Raqamlash karbonil zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi:



Aldegidlar izomeriyasi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog‘liq. Bu radikal normal yoki izotuzilishli bo‘lishi mumkin:



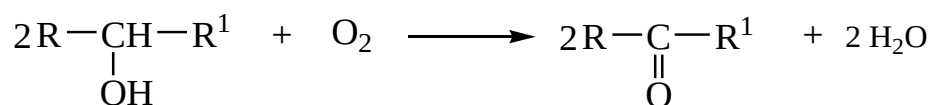
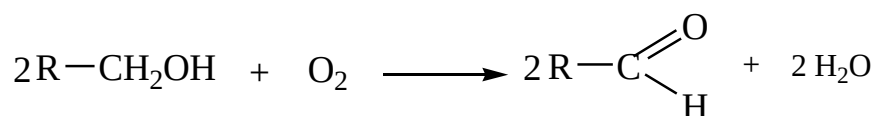
Ketonlarning izomeriyasi uglevodorod radikallarining tuzilishi va karbonil guruhining zanjirdagi holatiga (metameriya) bog‘liq. Masalan, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ tarkibli ketonning quyidagi izomerlari bor:



I va II izomerlar bir-biriga metamerdir.

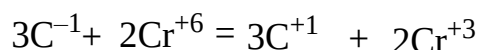
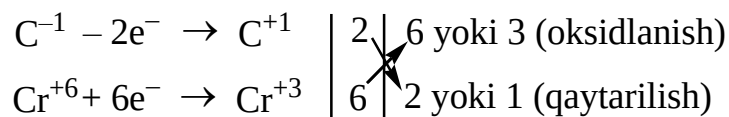
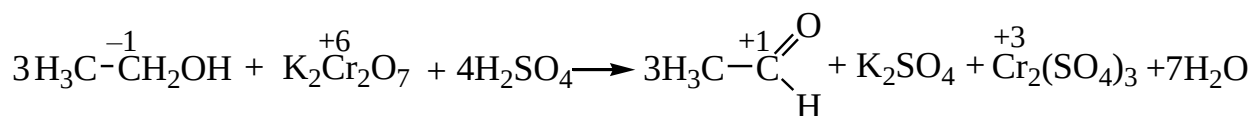
11.2. Olinish usullari

1. Spirtlarni oksidlash va degidrogenlash. Birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda esa ketonlar hosil bo‘ladi. Spirtlarni oksidlash reaksiyalari gaz va suyuq fazalarda olib boriladi. Gaz fazasida oksidlash uchun spirt bug‘ining havo bilan aralashmasi $300-600^\circ\text{C}$ da katalizator (Cu, Zn) ustidan o‘tkaziladi:

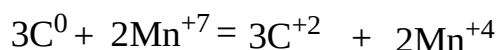
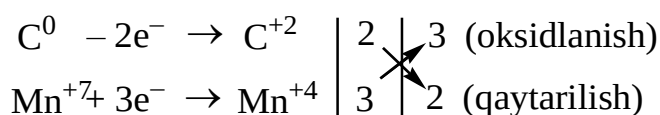
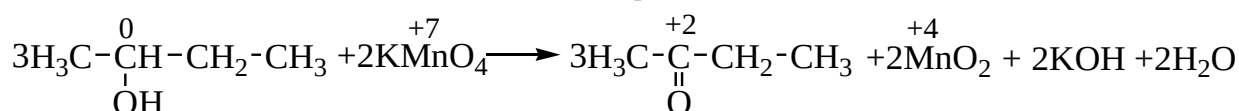


Spirtlarni suyuq fazada oksidlash uchun $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CrO_3 , KMnO_4 , va boshqa oksidlovchilar ishlatiladi. Birlamchi, ikkilamchi va

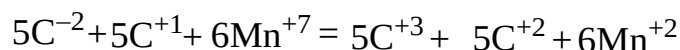
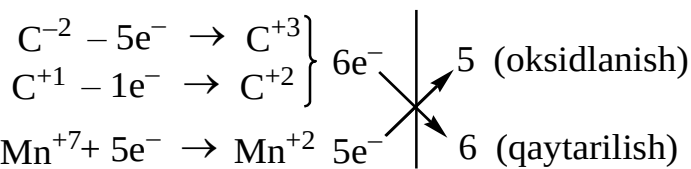
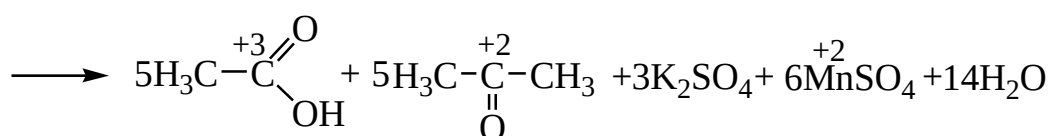
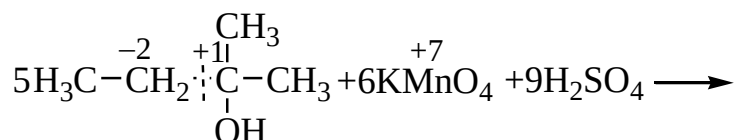
uchlamchi spirtlarga oksidlovchilar ta'sir ettirilganda sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



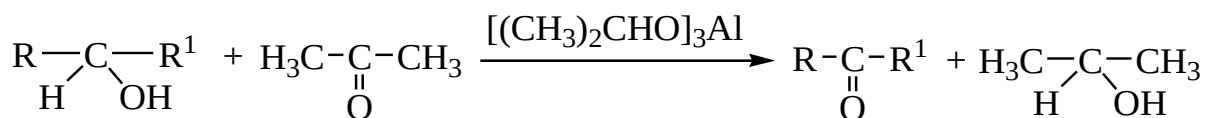
Hosil bo'lgan aldegidlarning oksidlanib, karbon kislotalarga aylanmasligi uchun ularni reaksiyon muhitdan tezda chiqarish lozim.



Uchlamchi spirtlar qiyin oksidlanadi va oksidlanish C-C bog'ining uzilishi bilan boradi. Reaksiya natijasida dastlabki olingan spirtga nisbatan uglerod atomlarining soni kam bo'lgan kislota va ketonlar aralashmasi hosil bo'ladi:



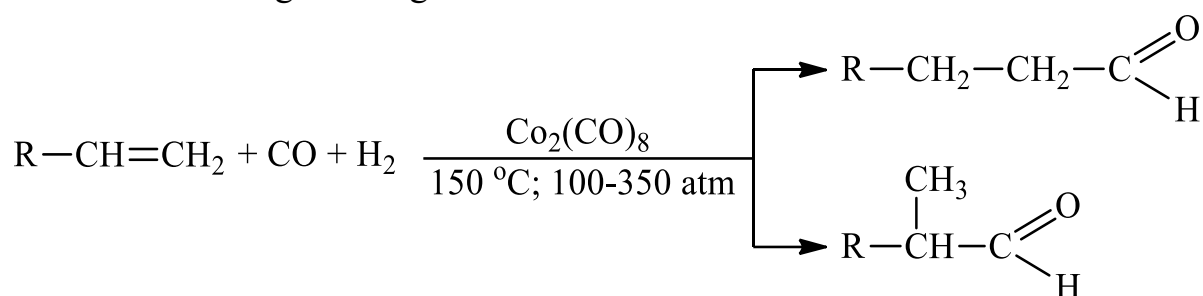
Ikkilamchi spirtlar alyuminiy izopropilat yoki uchlamchi butilat ishtirokida atseton bilan reaksiyaga kirishganda, ketonlar hosil bo'ladi (Oppenauer reaksiyasi, 1937-yil):



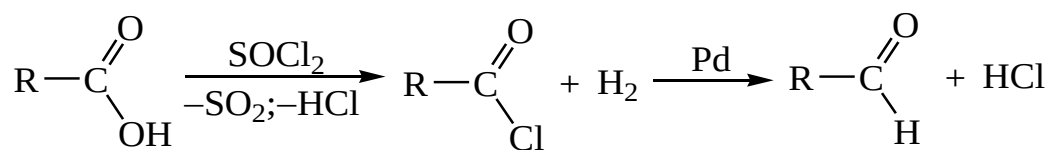
2. Alkenlarni oksidlash va ozonlash

3. Alkinlarni gidratlash

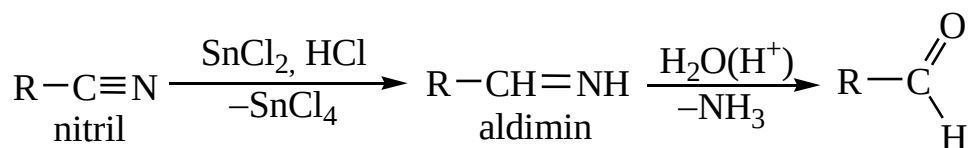
4 Oksosintez. Texnikada aldegidlar CO va H₂ ni alkenlarga to‘g‘ridan-to‘g‘ri biriktirish (oksosintez) bilan olinadi. Reaksiya 100-200°C va 150-250 atm bosimda kobalt yoki nikel katalizatorlari (masalan, Co+ ThO₂+MgO) ishtirokida olib boriladi. Bu usul bilan etilendan propion aldegid, etilen gomologlaridan esa normal va izotuzilishli aldegidlarning aralashmasi hosil bo‘ladi:



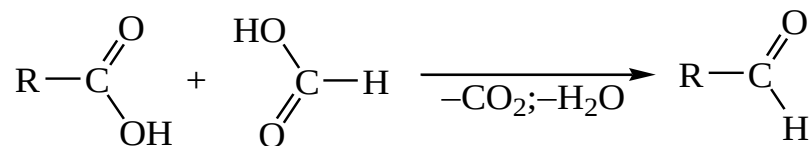
5. Xlorangidridlarni qaytarish. Karbon kislotalarni aldegidlargacha to‘g‘ridan-to‘g‘ri qaytarish qiyin. Shuning uchun ham ularning xlorangidridlarini palladiy ishtirokida qaytarib aldegidlar olinadi (Rozenmund reaksiyasi, 1918-yil):



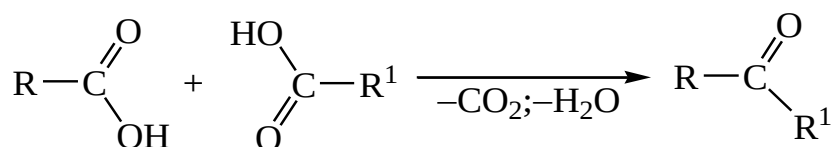
6. Nitrillarni qaytarish. Nitrillarni xlorid kislotada SnCl₂ bilan qaytarib ham aldegidlar olinadi. Oraliq mahsulot sifatida aldiminlar hosil bo‘ladi (Stefen bo‘yicha qaytarish, 1925-yil):



7. Chumoli kislotadan boshqa karbon kislotadan bug‘i aralashmasi 300-330°C da katalizator (MnO₂, ThO₂, TiO₂) ustidan o‘tkazilganda, aldegidlar hosil bo‘ladi:

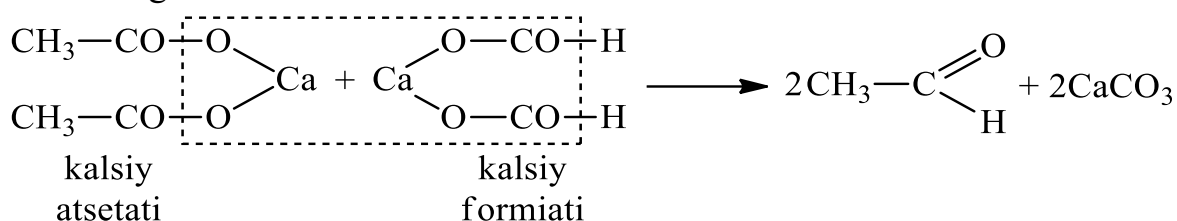


Chumoli kislotadan boshqa karbon kislotalar reaksiyaga kiritilsa, ketonlar hosil bo‘ladi:

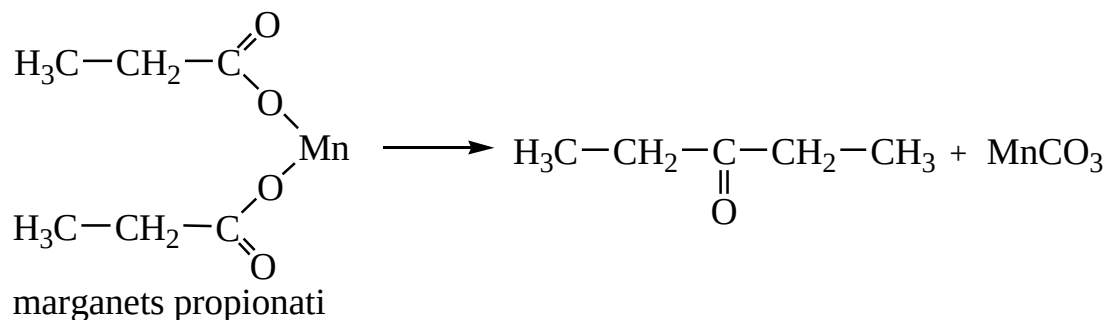


8. Geminal digalogenli birikmalarni gidrolizlash .

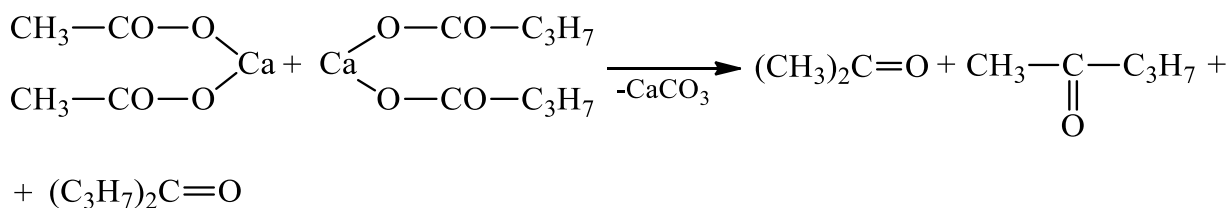
9. Karbon kislotalarning kalsiy, bariy, marganets yoki toriyli tuzlarini piroliz qilish. Masalan, chumoli va sirka kislota tuzlari aralashmasining pirolizi natijasida sirka aldegid hosil bo‘ladi:



Molekulasida bir xil radikal tutgan oddiy yoki simmetrik ketonlarni olish uchun bir xil karbon kislota tuzi piroliz qilinadi:

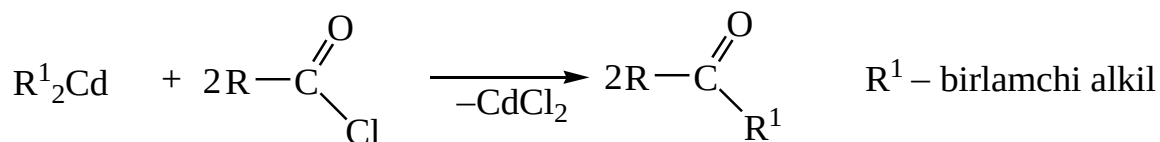


Ikki xil karbon kislota tuzlari aralashmasi piroliz qilinganda uch xil keton hosil bo‘ladi:



10. α-Glikollarni HIO₄, NaIO₄ yoki Pb(CH₃COO)₄ bilan oksidlab parchalash .

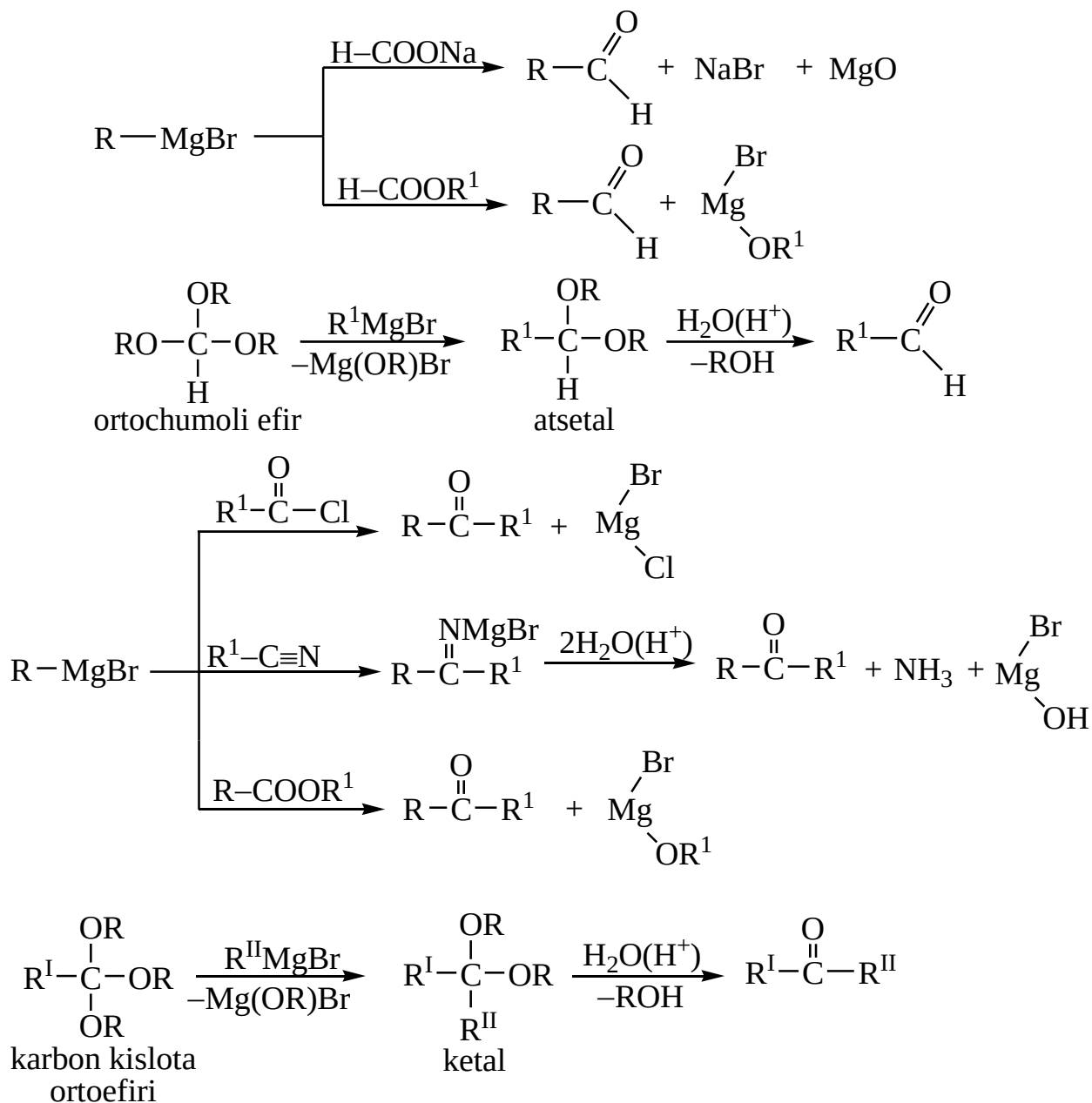
11. Elementorganik birikmalar va xlorangidridlardan olish. Ketonlarni kadmiyorganik birikmalar va xlorangidridlardan olish mumkin:



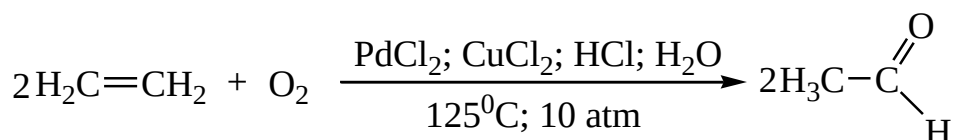
Birlamchi alkil guruhini tutgan barqaror kadmiyorganik birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati unchalik kuchli bo‘lmaganligidan, ular hosil bo‘lgan

ketonlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun bu usul ketonlar sintezida keng qo'llaniladi.

12. Magniyorganik birikmalarga chumoli kislota hosilalari ta'sirida aldegidlar, boshqa kislotalarning hosilalari ta'sirida esa ketonlar hosil bo'ladi:



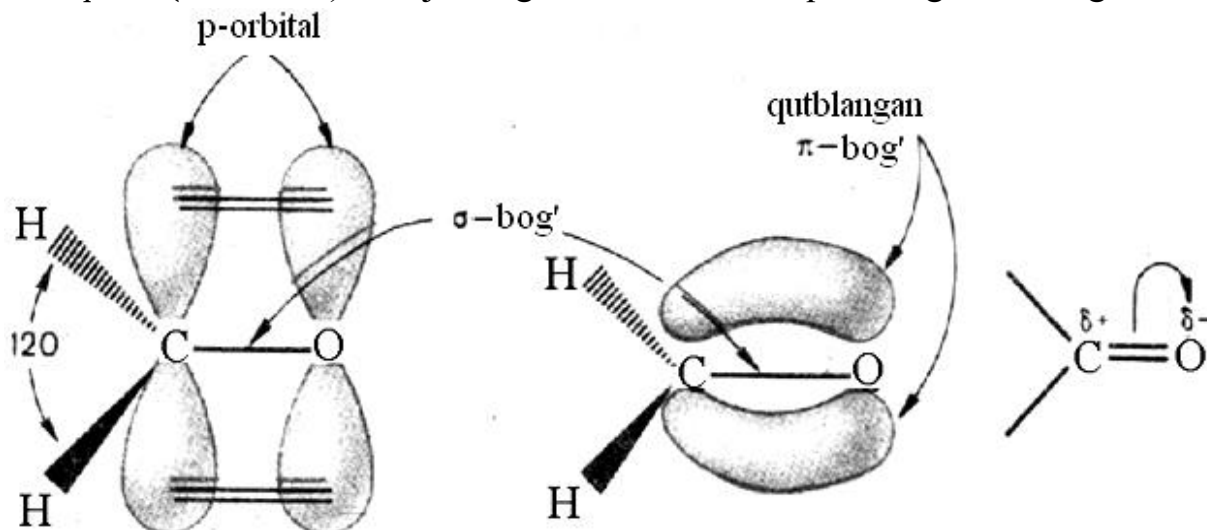
13. Sirka aldegid hozirgi kunda GFR firmasi ishlab chiqqan juda arzon va oddiy Vaker jarayoni bilan olinmoqda. Bu usulda palladiy(II) va mis(II) xloridlarining xlorid kislota eritmasi muhitida etilen kislorod bilan oksidlanadi:



11.3. Karbonil guruhining elektron tuzilishi

Aldegid va ketonlarning fizikaviy xossalari

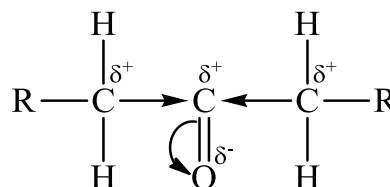
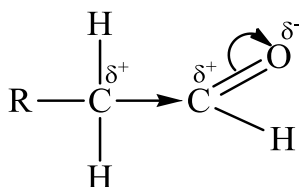
Aldegid va ketonlarning xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karbonil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqamiz. Karbonil guruhining uglerodi uchta boshqa atom bilan σ -bog'lar orqali bog'langan. Bu uchta σ -bog'ni hosil qilish uchun uglerod o'zining uchta valent elektronini uchtasini (bitta s- va ikkita p-elektron) sarflaydi. Kislorod, karbonil guruh uglerodi va bu uglerod bilan bevosita bog'langan ikkita atom, shuningdek, ular o'rtasidagi σ -bog'lar bir tekislikda joylashgan va ular orasidagi burchak 120° ga yaqin. Uglerodning sarf bo'lmagan to'rtinchi elektron buluti gorizontaal tekislikning usti va ostiga qarab perpendikulyar yo'nalgan. Kislorod atomi elektronlarining bulutlari ham bir-biriga nisbatan perpendikulyar holda joylashadi. Bu elektron bulutlaridan biri uglerod atomi bilan σ -bog' hosil qilishda, ikkinchisi oldingi tekislikka perpendikulyar yo'nalishda uglerod atomining p-elektroni buluti bilan bir-birini qoplab, π -bog'ni hosil qiladi (11.1-rasm). Natijada uglerod va kislorod qo'sh bog' bilan bog'lanadi:



11.1-rasm. Chumoli aldegid molekulasining elektron tuzilishi

Kislorod atomi elektronni kuchli tortadi va o'zining atrofida elektron bulut zichligini oshiradi, uglerod atomida esa zichlik kamayadi. Natijada kislorod qisman manfiy va uglerod qisman musbat zaryadlanadi. Demak, aldegid va ketonlardagi uglerod bilan kislorod o'rtasidagi bog' kuchli qutblangandir. Karbonil guruhning qutblanganligi molekuladagi qo'shni C-C va C-H bog'lariga ham ta'sir qiladi. Karbonil guruh qo'shni uglerod atomi bilan bog'langan vodorod

atomlari (α -vodorod atomlari)ning kimyoviy faolligini oshiradi. Chunki qo'shni C–H bog'lar elektron bulutlari zichligining karbonil guruh tomoniga qarab siljishi natijasida karbonil uglerodi bilan unga qo'shni uglerod o'rtasidagi bog' 0,008 nm ga qisqaradi. C–H bog'lar esa zaiflashib, α -vodorodlarning almashinishini osonlashtiradi:



Chumoli aldegid odatdagi sharoitda o'tkir hidli gaz, gomologik qatorning keyingi vakillari o'tkir hidli suyuqliklar, yuqori aldegidlar esa qattiq birikmalardir. Atseton va uning o'rta gomologlari o'ziga xos hidli suyuqliklar, yuqori ketonlar esa qattiq moddalardir. Ayrim aldegid va ketonlarning fizikaviy doimiyliklari 11.1-jadvalda keltirilgan. Aldegid va ketonlarda molekulalararo vodorod bog'lanish yo'qligidan, ular tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydi. Lekin, dipol-dipolli o'zaro ta'sirlashuvlar borligi uchun, ularning qaynash harorati molekulyar massasi yaqin bo'lgan alkenlar va boshqa uglevodorodlarnikidan birmuncha yuqori bo'ladi.

Aldegid va ketonlarning quyi vakillari suvda yaxshi eriydi. Ularning molekulyar massasi oshishi bilan suvda eruvchanligi kamayib boradi. Barcha aldegid va ketonlar organik erituvchilar (spirt, efir va boshqalar)da yaxshi eriydi.

11.1-jadval

Aldegid va ketonlarning fizikaviy doimiyliklari

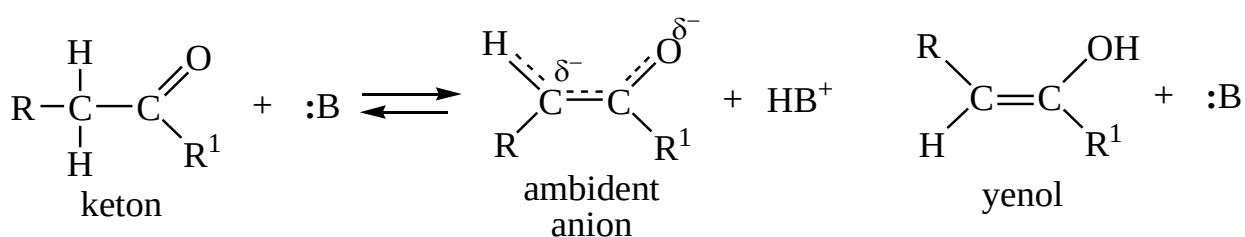
Birikma	Formulasi	Suyuqlanish harorati, $^{\circ}\text{C}$	Qaynash harorati, $^{\circ}\text{C}$	Zichligi, d_4^{20} g/sm ³	Dipol momenti, (20 $^{\circ}\text{C}$ da benzolda)
Chumoli aldegid	H–CHO	-92	-21	0,8150 (-20 $^{\circ}\text{C}$)	2,27
Sirka aldegid	CH ₃ –CHO	-123,5	20,2	0,7800	2,49
Propion aldegid	CH ₃ –CH ₂ –CHO	-81	48,8	0,8070	2,54
<i>n</i> -Moy aldegid	<i>n</i> –C ₃ H ₇ –CHO	-99	74,7	0,8170	2,57
<i>n</i> -Valerian aldegid	<i>n</i> – C ₄ H ₉ – CHO	-91,5	103,4	0,8100	2,57

Palmitin aldegid	$C_{15}H_{31}-CHO$	34	200-202 (38,6kPa)	--	--
Stearin aldegidi	$C_{17}H_{35}-CHO$	55	261 (13,3kPa)	0,792	2,72 (18°C da)
Dimetilketon (atseton)	$CH_3-CO-CH_3$	-95,0	56,5	0,805	2,79 (15°C da)
Etilmetilketon	$CH_3-CO-CH_2-CH_3$	-86,4	79,6	0,816 (19°C)	2,72 (15°C da)
Dietilketon	$C_2H_5-CO-C_2H_5$	-42,0	102,7	--	--
Palmiton	$C_{15}H_{31}-CO-C_{15}H_{31}$	82,2	--	--	--
Stearon	$C_{17}H_{35}-CO-C_{17}H_{35}$	88,4	--	--	--

11.4. Kimyoviy xossalari

Ketonlar va ayniqsa aldegidlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan birikmalardir. Ular uchun birikish, almashinish, polimerlanish, oksidlanish, kondensatlanish va boshqa reaksiyalar xarakterlidir. Harakatchan α -vodorod atomi bo'lmagan, ya'ni yenol hosil qilmaydigan karbonil birikmalar $[H-CHO, R_3C-CHO, R_3C-CO-C(CH_3)_3]$ ba'zi reaksiyalari bilan α -vodorod atomi bor aldegid va ketonlardan farq qiladi.

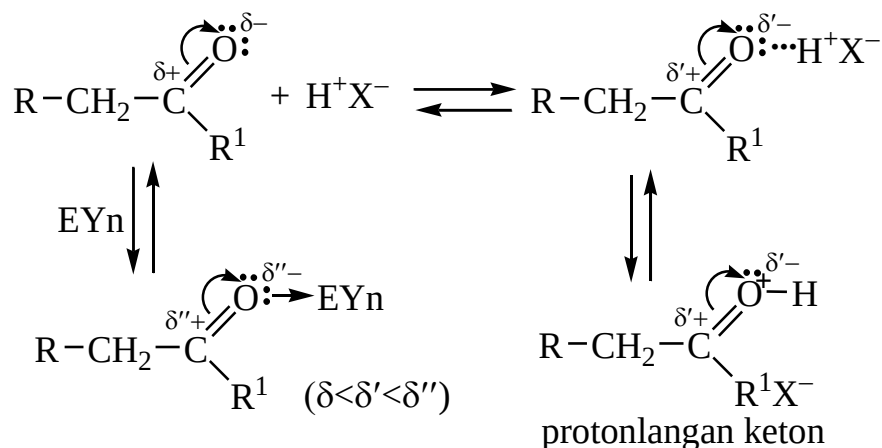
A. Kislotaligi va yenollanishi. α -Vodorod atomlari bor aldegid va ketonlar alkanollardan ham kuchsiz CH -kislotalar ($pK_a \cong 16-20$) bo'lib, yenollanish qobiliyatigi ega:



Bu keto-yenol tautomer tizimda yenol shaklning miqdori juda kam ($10^{-2} - 10^{-6} \%$). Masalan, xona haroratida atsetonning $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ gina yenol shaklda bo'ladi. Shunga qaramasdan uning galogenlash, nitrozirlash va boshqa ayrim reaksiyalari yenol shakl hisobiga boradi.

B. Asos xossalari. Karbonil kislorodidagi umumlashmagan elektron jufti hisobidan aldegid va ketonlar juda kuchsiz asos ($pK_{BH^+} = 6-8$) xossalari namoyon qiladi. Protonli kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda karbonil birikma kislotalaning kuchi va konsentratsiyasiga qarab protonni vodorod bog'lanish yoki O-

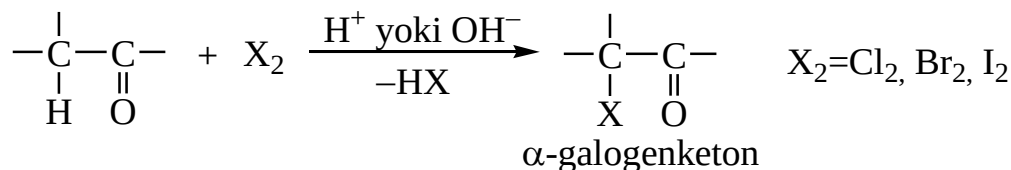
H σ -bog' hosil qilish orqali biriktiradi. Lyuis kislotalari bilan esa donor-akseptor bog' orqali bog'langan birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



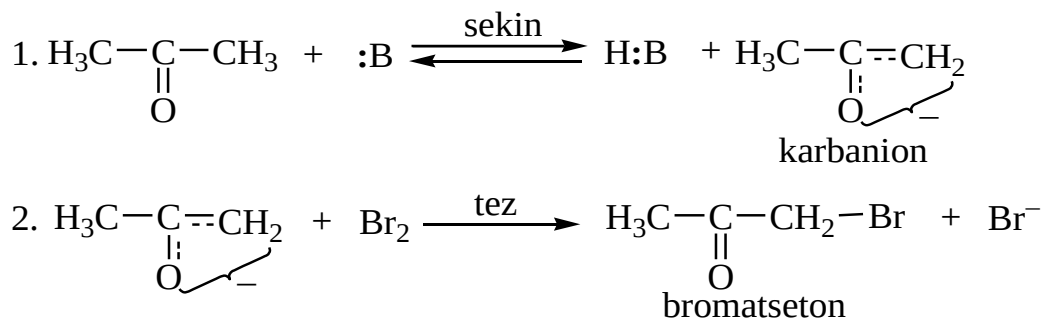
60-80 % li sulfat kislotada protonlangan karbonil birikmaning konsentratsiyasi 0,1-1 %ga yetadi. Hatto vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi ham karbonil guruhining kuchsiz nukleofillar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

D. α -Uglerod atomida boradigan reaksiyalar

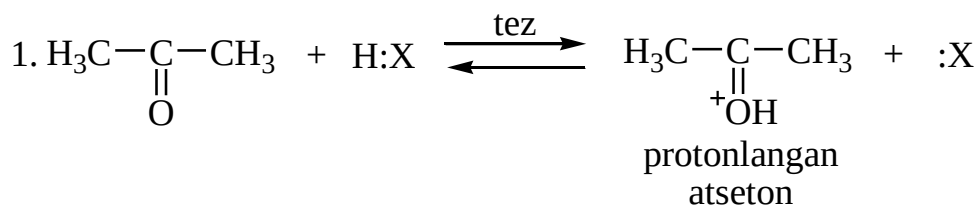
Galogenlash. Galogenlash kislota yoki asos katalizatorligida boradi:

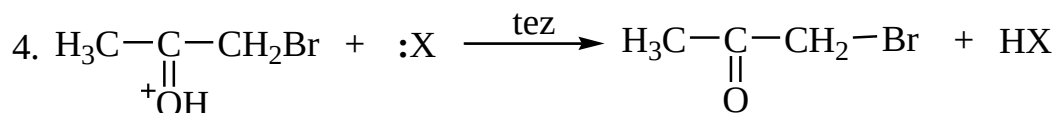
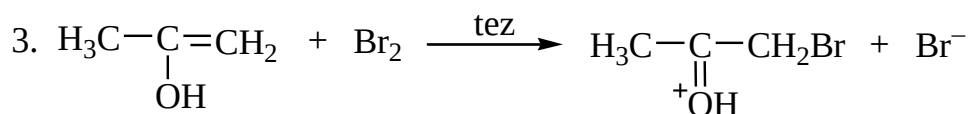
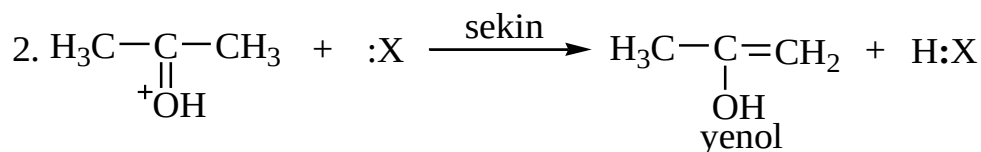


Asos (masalan, gidroksil-ion, atsetat-ion va hokazo) ishtirokida reaksiya ikki bosqichda kechadi:

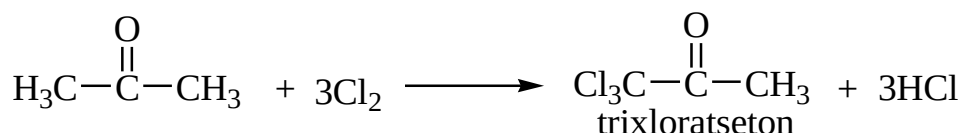
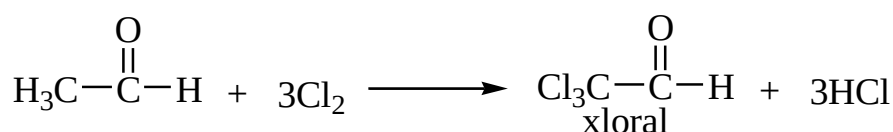


Kislotalar (vodorod ion) katalizatorligida galogenlash yenol hosil bo'lish bosqichi orqali boradi:

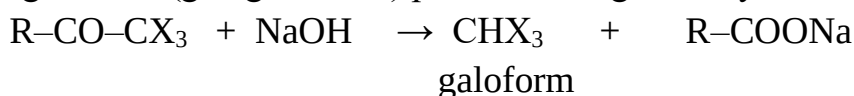




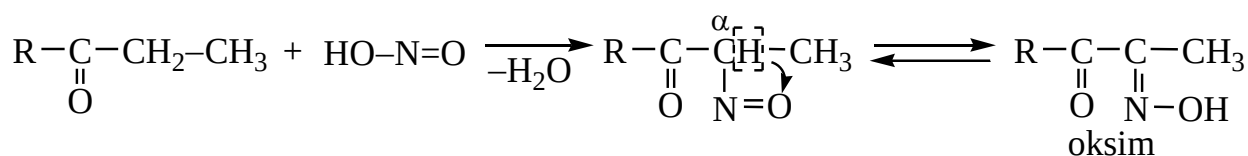
Galogen mo‘l olinsa, oksobirikmadagi barcha α -vodorod atomlari galogenga almashinadi:



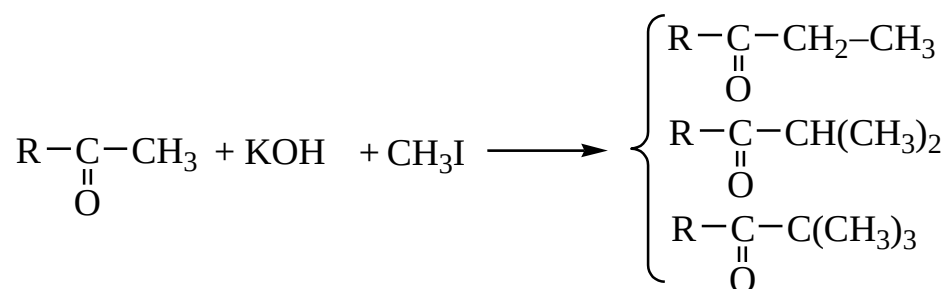
$\text{R}-\text{CO}-\text{CX}_3$ ($\text{R} = \text{H}$ yoki alkil) tipidagi birikmalar ishqor ta‘siriga beqaror bo‘lib, galoform (galogenoform) parchalanishiga uchraydi:



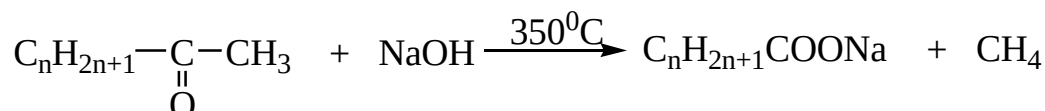
Nitrozirlash. Nitrit kislota ta‘sirida oksobirikmaning α -vodorod atomi nitrozoguruh ($-\text{N}=\text{O}$) ga almashinadi. Hosil bo‘lgan α -nitrozoketondagi ikkinchi α -vodorod atomi karbonil va nitrozoguruh ta‘sirida bo‘ladi. Shu sababdan u karbonil kislorodiga emas, balki undan ko‘ra nukleofilroq (aniqrog‘i, protofilroq) bo‘lgan nitrozoguruh kislorodiga o‘tadi va oksim hosil bo‘ladi:



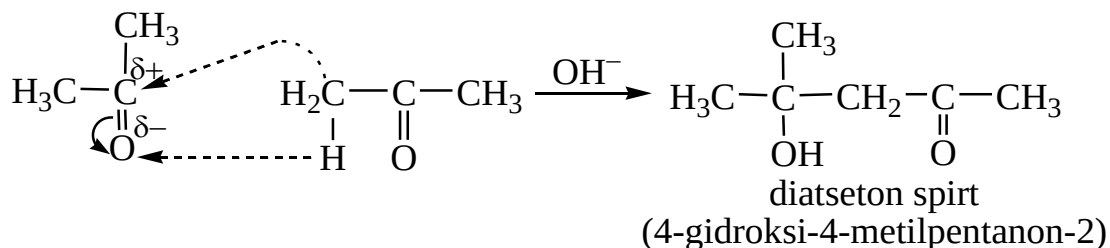
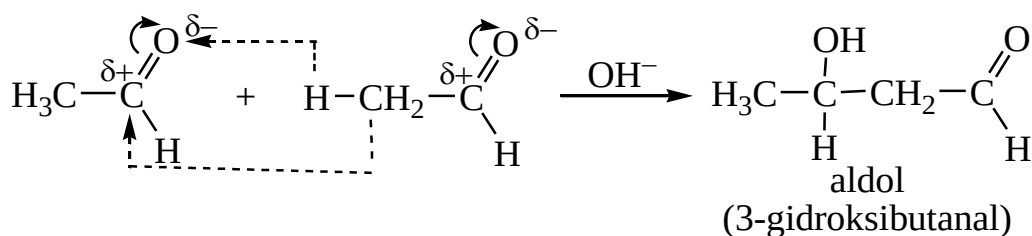
Metillash. Ketonlar aldegidlarga nisbatan ishqorlar ta‘siriga barqaror bo‘lgani uchun, ularni o‘yuvchi kaliy yoki natriy amidi ishtirokida metil iodid bilan metillash mumkin:



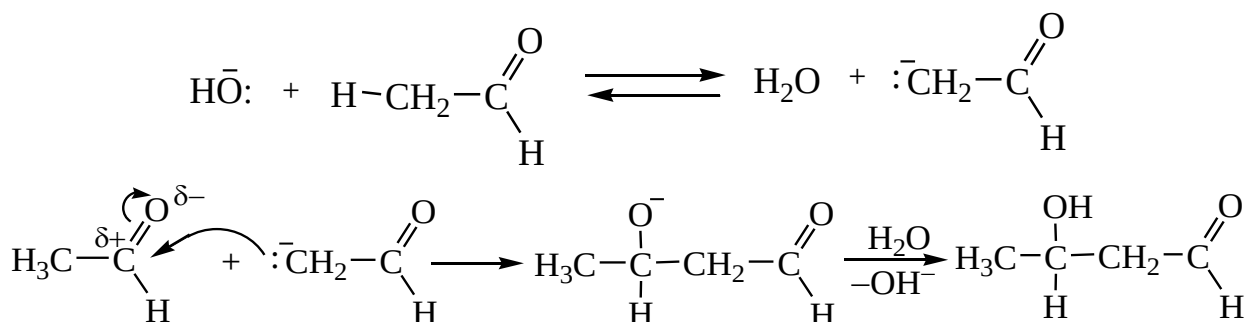
Lekin, quruq ishqor bilan 350°C da qizdirilganda ketonlar karbon kislota tuzi va uglevodorodga parchalanadi:



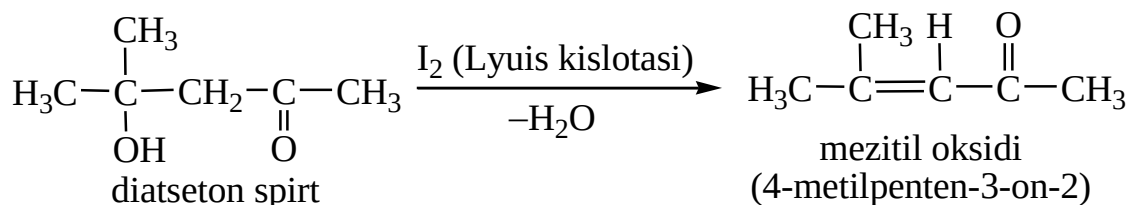
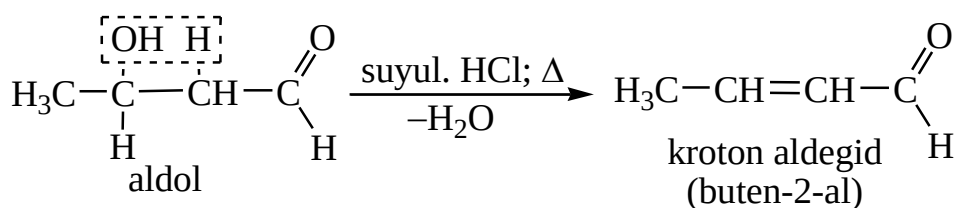
Aldol-krotonkondensatlanishi. Aldegid va ketonlar ishqoriy va kislotali muhitda aldol kondensatlanishga kirishadi:



Ishqor katalizatorligida aldolning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagi mexanizmida boradi:

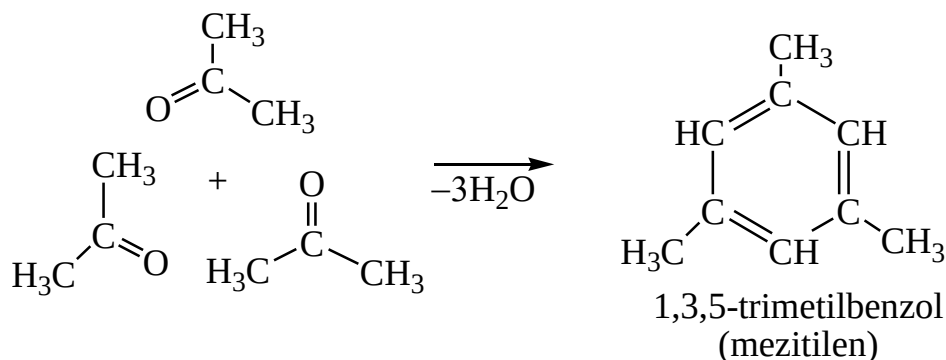
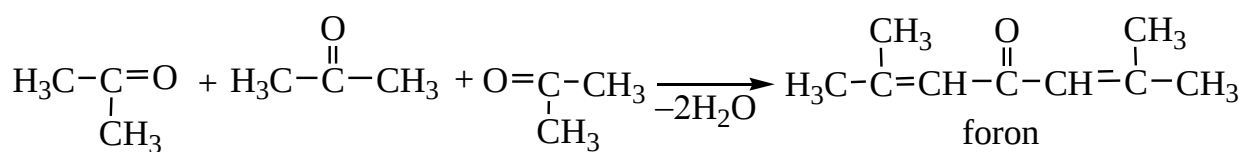
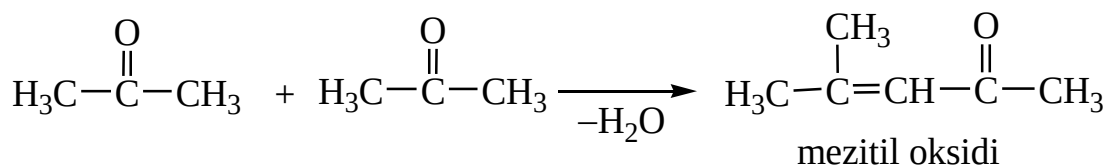


Aldol kondensatlanishi mahsulotlarining yuqori haroratda degitratlanishidan α, β - to'yinmagan oksobirikmalar hosil bo'ladi:

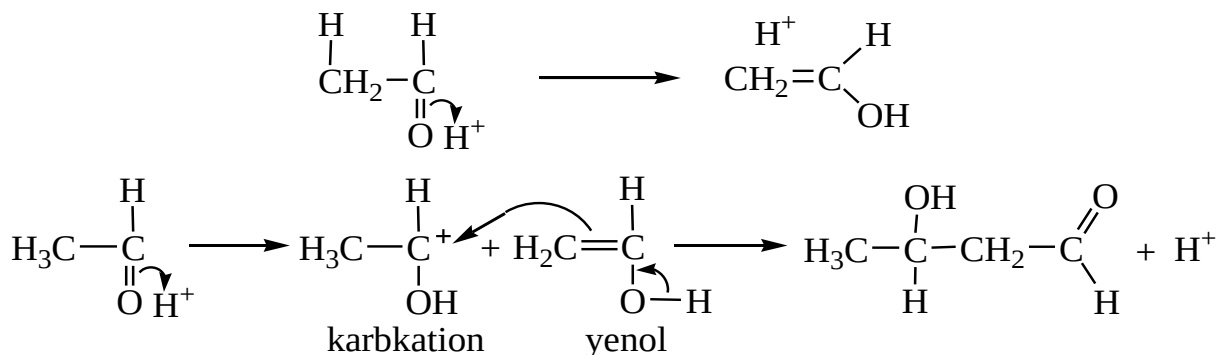


Aldolning olinish reaksiyasi aldol kondensatlanishi, kroton aldegidning hosil bo'lishi esa kroton kondensatlanishi deb yuritiladi.

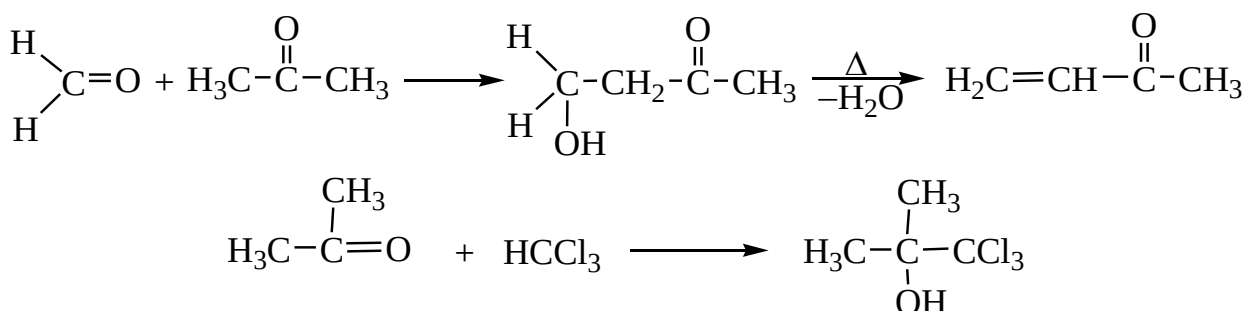
Turli konsentratsiyadagi sulfat kislota ta'sirida atsetonning kondensatlanishi quyidagicha boradi:



Kislotali katalizda vodorod ionlari oksobirikmaning bir molekulasini yengillashtiradi, ikkinchisida nesakarbkatyonni hosil qiladi:

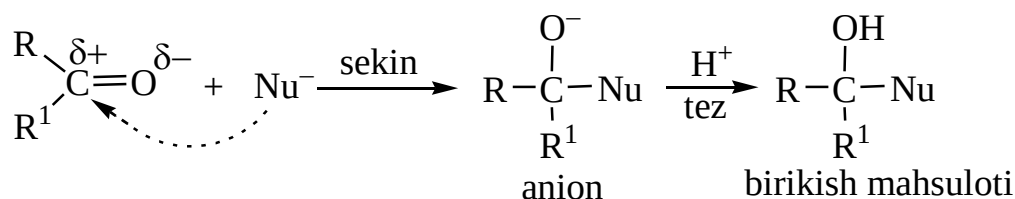


Aldol va kroton kondensatlanishlar turli xil oksobirikmalar, shuningdek oksobirikma bilan $R-CH_2-X$ ($X = -NO_2, -CCl_3, >C=O, >SO_2$) tipidagi birikmalar orasida ham borishi mumkin:

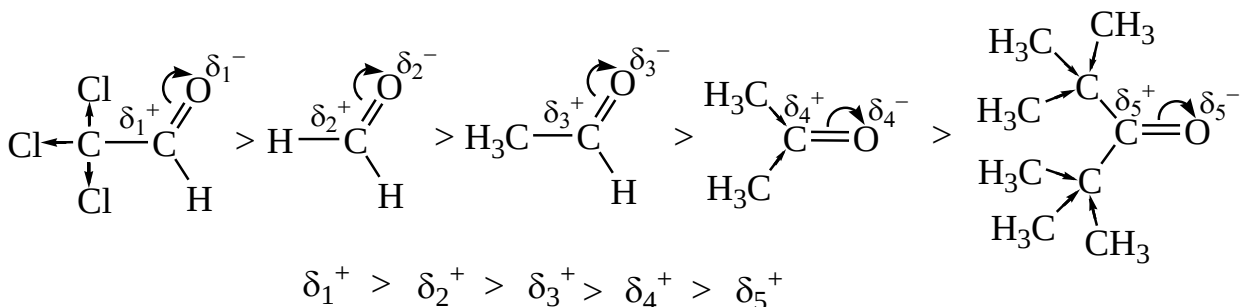


Aldegid va ketonlar faol metilen guruhini tutgan boshqa xil birikmalar bilan ham kondensatlanish (Knyovenagel) reaksiyasiga kirishadi (378-bet).

E. Nukleofil birikish reaksiyalari. Aldegid va ketonlar uchun nukleofil birikish (A_N) mexanizmidan boradigan reaksiyalar xarakterlidir:

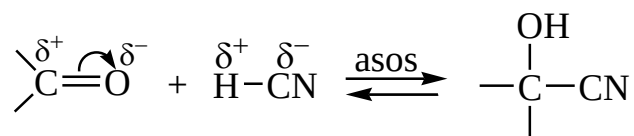


Sekin boradigan birinchi bosqichda nukleofil zarracha (Nu^-)ning karbonil uglerodi (elektrofil markaz) ga birikishidan hosil bo'ladigan anion kuchli asosdir. Shuning uchun u xohlagan, hatto kuchsiz kislota (masalan, suv molekulasini) bilan ham oson reaksiyaga kirishadi. Tez boradigan ikkinchi bosqichda anion reaksiya muhitidan protonni biriktirib, barqaror birikish mahsulotiga aylanadi. Karbonil uglerodidagi qisman musbat zaryadning qiymati qanchalik katta bo'lsa, unga nukleofil shuncha oson hujum qiladi. Elektron donor o'rinbosarlar karbonil uglerodidagi qisman musbat zaryadni kamaytirib, oksobirikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini kuchsizlantiradi. Elektronakseptor o'rinbosarlar esa aksincha karbonil uglerodidagi musbat zaryadni oshiradi va oksobirikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini kuchaytiradi:

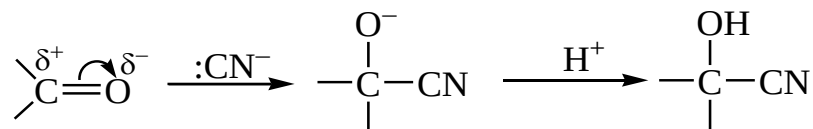


Aldegid va ketonlarning nukleofil birikish reaksiyalarini misollarda ko'rib chiqamiz.

Sianid kislotaning birikishi. Aldegid va ketonlar sianid kislotani biriktirib, gidroksinitril (siangidrin)larni hosil qiladi:

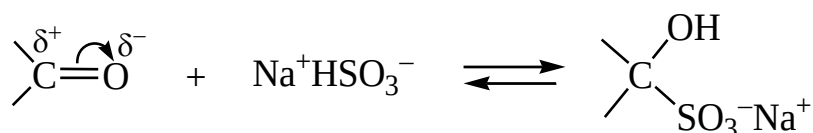


mexanizmi:

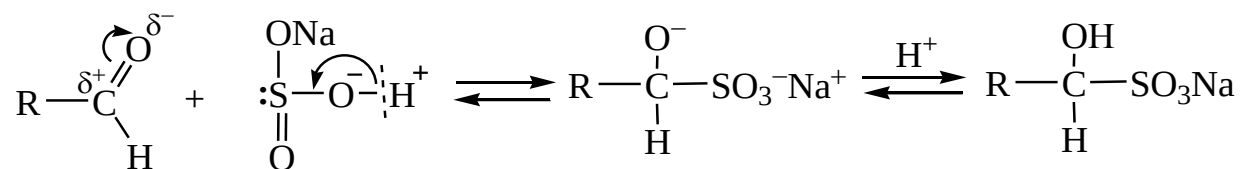


Magniyorganik birikmalarning birikishi .

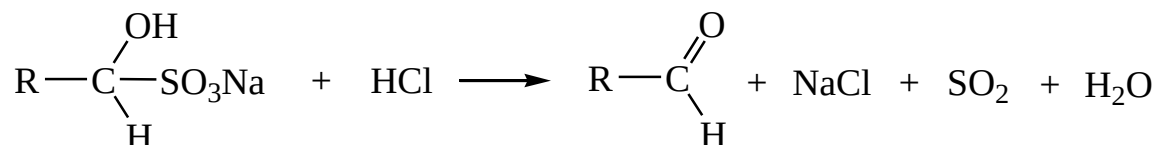
Natriy bisulfitning birikishi. Aldegidlar va metilketonlar natriy bisulfitning suvdagi konsentrlangan eritmasi bilan chayqatilganda bisulfitli hosilalar cho'kmaga tushadi:



Bu reaksiya qaytar bo'lib, muvozanatni o'ngga siljitish, ya'ni olingan aldegid yoki keton bisulfitli hosilaga to'la aylanishi uchun natriy bisulfit eritmasi mo'l miqdorda olinadi. Reaksiya nukleofil zarracha ($:\text{SO}_3\text{H}^-$)ning karbonil uglerodiga hujumi bilan boshlanadi. So'ngra vodorod ioni hosil bo'lgan anionning kislorodiga ko'chadi:

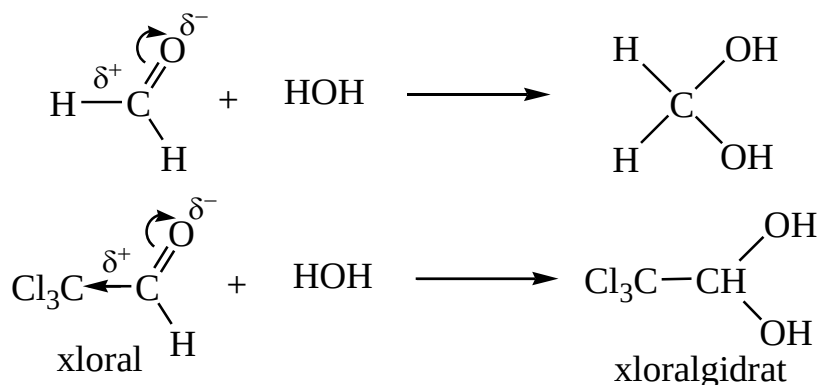


Bisulfitli hosilalarning suvdagi eritmasiga suyultirilgan ma'dan kislotalar yoki soda qo'shib qizdirilganda qaytadan aldegid va ketonlar ajraladi:



Bisulfitli hosilalar aldegid va ketonlarni aralashmalardan ajratish va tozalashda ishlatiladi.

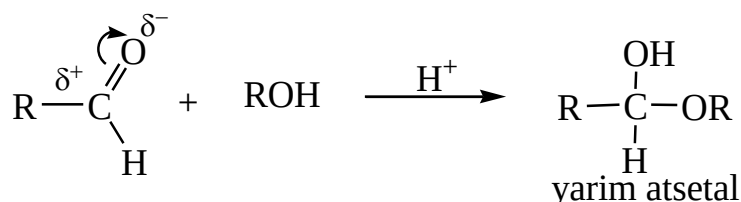
Gidratlanishi. Faqat juda faol oksobirikmalar (chumoli aldegid, galogen almashingan aldegid va ketonlar) suvni biriktirib, gidratlangan shakllar (gem-diollar) ni hosil qiladi:



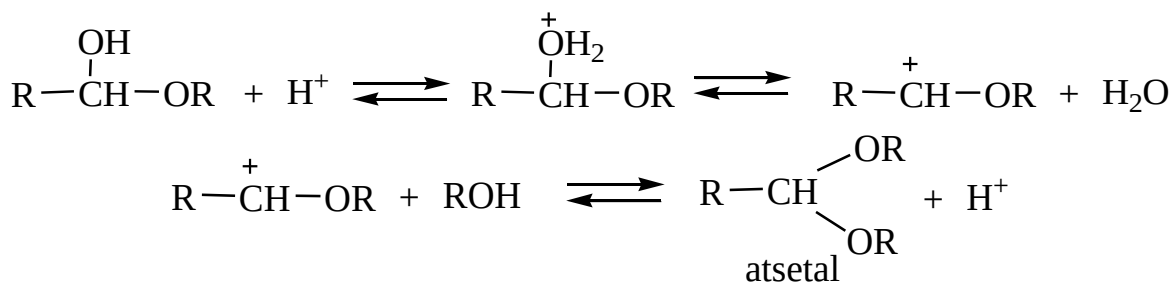
Boshqa aldegidlarning gidratlangan shakllari (gem-diollari) beqaror bo'lganligidan ularni erkin holatda ajratib bo'lmaydi.

α -galogenli aldegid va ketonlar kuchli **lakrimatorlar** (lacrima lotincha “ko'z yoshi”) hisoblanib ular bug'i burun va ko'zni yallig'lantiradi.

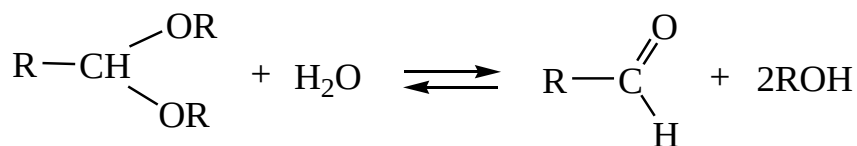
Spirotlarning birikishi. Aldegidlarga spirtlarning birikishidan yarimatsetallar hosil bo'ladi:



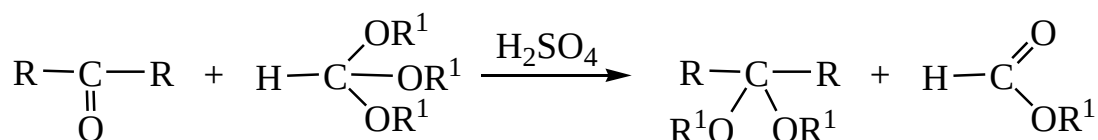
Yarimatsetallar ayni vaqtda ham spirt, ham oddiy efir bo'lib, juda beqarordir. Shuning uchun ularni sof holda ajratib olish qiyin. Ma'dan kislotalar ishtirokida yarimatsetallar spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qiladi:



Atsetallarni yarimatsetallarning oddiy efirlari deb qarash mumkin. Atsetallar suvda yomon eriydigan, xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar bo'lib, suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan qizdirilganda spirt va aldegidlarga gidrolizlanadi:

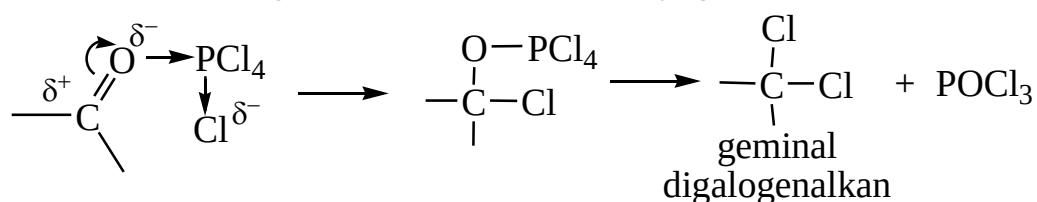


Ketonlarga spirtlarning birikishi (ketallarning hosil bo'lishi) juda qiyin boradi. Shuning uchun ketallar ko'pincha ketonlarga chumoli kislotaning ortoeffirini konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida ta'sir ettirish yo'li bilan olinadi:

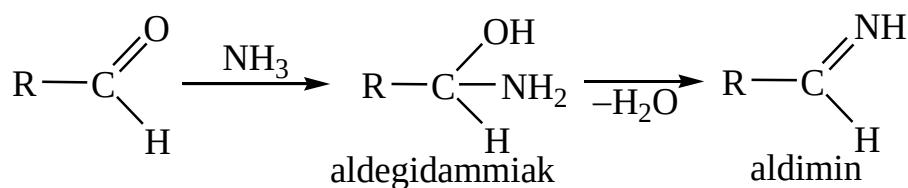


Ketallar atsetallar singari ishqoriy va neytral muhitlarda barqaror moddalardir. Ular suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanib, dastlabki keton va spirtlarni hosil qiladi.

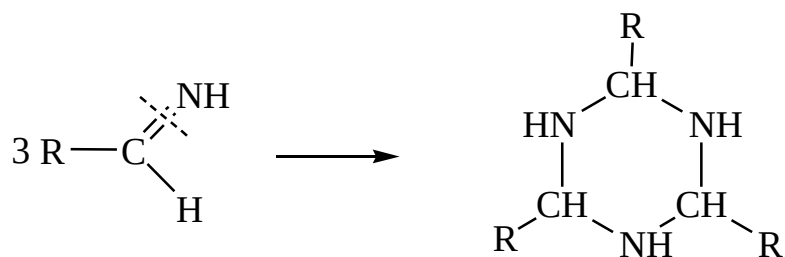
Fosfor(V)-xloridning ta'siri. Aldegid va ketonlar galogenid-ionlar bilan to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi. PCl_5 ta'sirida esa dastlab karbonil birikma faollashadi, so'ngra xlorid-ion bilan reaksiyaga kirishadi:



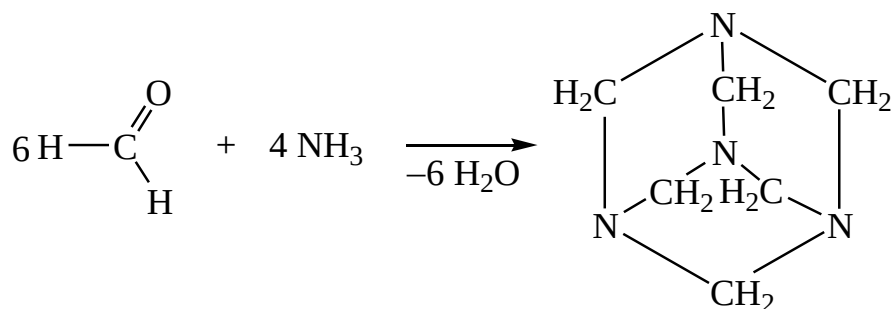
Ammiak va ammiak hosilalarining birikishi. Aldegidlar ammiak ta'sirida aldegidammiak (gidroksiamin)larning hosil bo'lish bosqichi orqali aldiminlarga aylanadi:



Aldiminlarning trimerlanishidan esa geksagidro-1,3,5-triazinlar hosil bo'ladi:



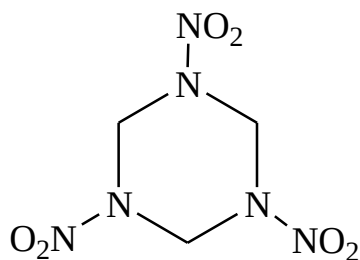
Chumoli aldegid ammiak ta'sirida geksametilentetraamin (urotropin) ga aylanadi (A.M. Butlerov):



Urotropin shirin ta'mli, suvda yaxshi eriydigan, gigroskopik, oq kristall modda. Uning suvdagi eritmasi kislotalar ishtirokida qizdirilganda gidrolizlanib, chumoli aldegid va ammiakni hosil qiladi.

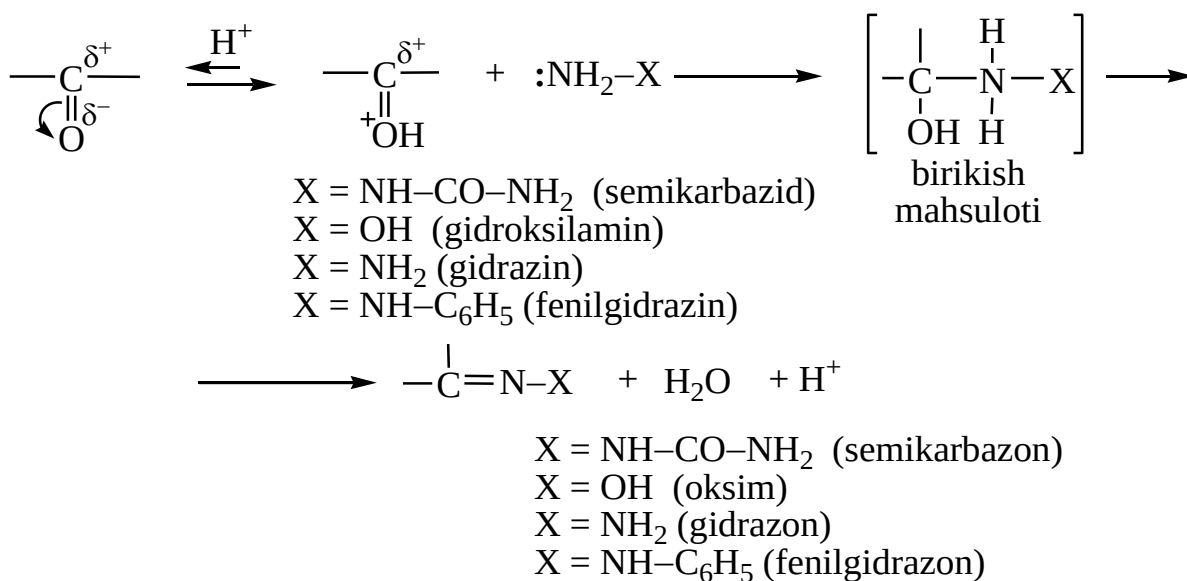
Urotropin tibbiyotda dori sifatida ishlatiladi. Urotropinning ($6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$) CaCl_2 bilan hosil qilgan kompleks tuzi **kaleks –tibbiyotda** gripga qarshi dori hisoblanadi.

nitrat kislota bilan oksidlab geksojen (siklonit) portlovchi moddasini olishda ishlatiladi.

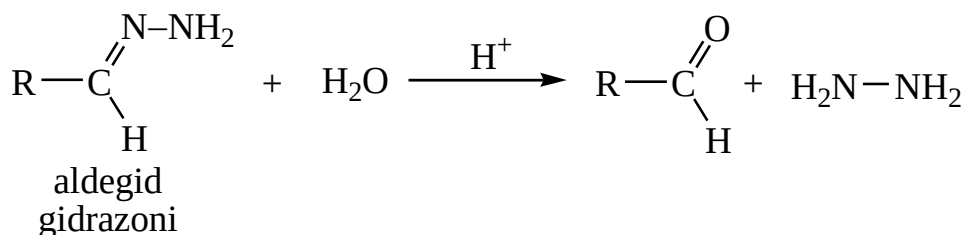


geksojen (siklonit)

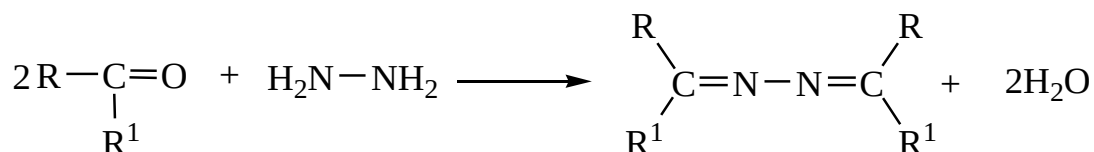
Ketonlar ammiak bilan aldegidlarga qaraganda juda sekin reaksiyaga kirishadi. Aldegid va ketonlar bilan ammiakning ayrim hosilalari (gidroksilamin, gidrazin, fenilgidrazin, semikarbazid) orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar katta ahamiyatga ega. Chunki bu reaksiyalar natijasida qiyin eriydigan kristall moddalar (oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar) hosil bo'lib, ular aldegid va ketonlarni aniqlashda, ularni boshqa sinfga kiruvchi moddalarning aralashmalaridan ajratib olish va tozalashda foydalaniladi. Odatda oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlarning hosil bo'lish reaksiyalari kuchsiz kislotali eritmalarda olib boriladi:



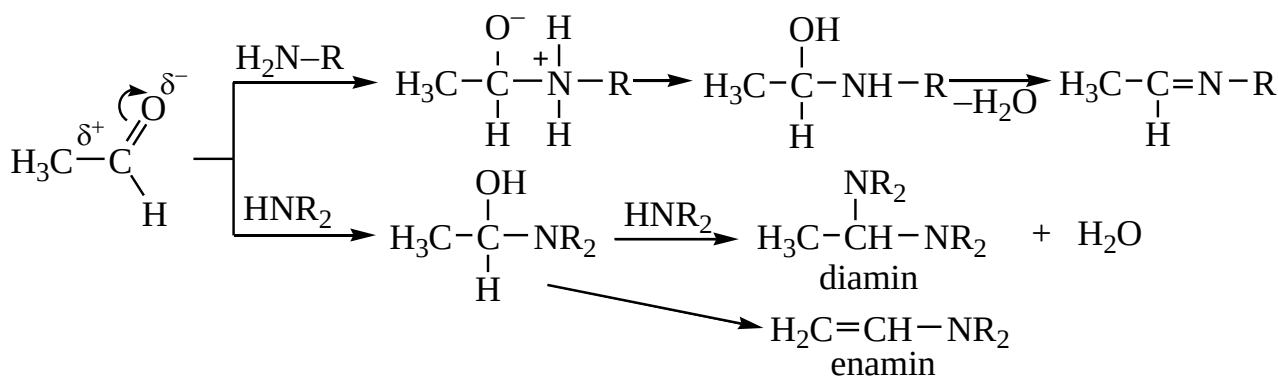
Oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar kislotalarning suvdagi eritmaları ta'sirida gidrolizlanib, dastlabki birikmalarni hosil qiladi:



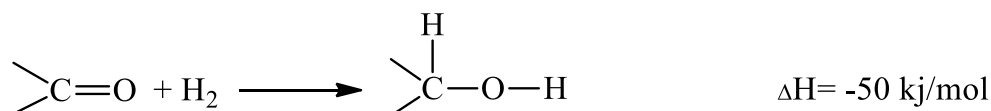
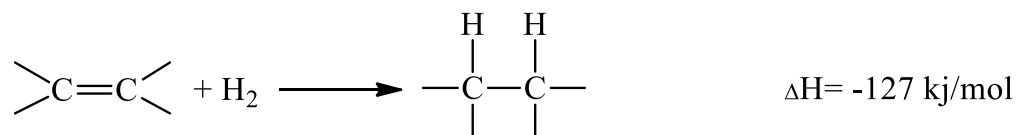
Gidrazin ikki molekula oksobirikma bilan reaksiyaga kirishganda **azinlar** (aldazinlar yoki ketazinlar) hosil bo'ladi:



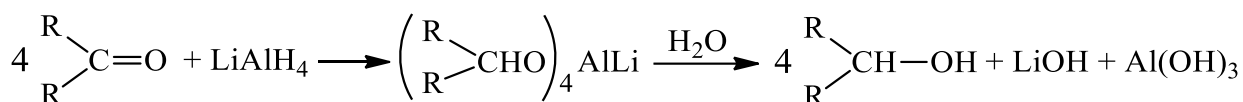
Aldegid va ketonlar birlamchi aminlar ta'sirida azometinlarga, ikkilamchi aminlar ta'sirida esa enammin va diaminlarga (amin mo'l olinganda) aylanadi:



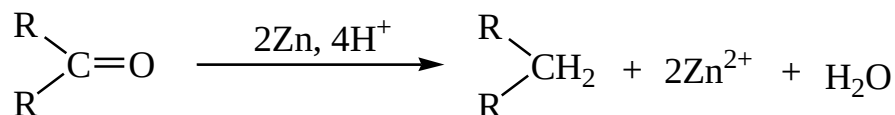
F. Qaytarilish reaksiyalari. Katalitik gidrogenlaganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi (232-bet). Karbonil birikmalarni gidrogenlash alkenlarni gidrogenlashga nisbatan qiyin kechadi. Chunki C=C bog'ga nisbatan C=O bog' qisqa (0,122nm), uning energiyasi (710 kJ/mol) esa kattadir:



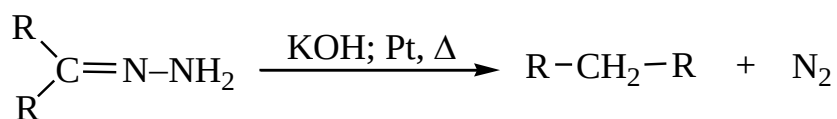
Metallarning gidridlari (LiAlH₄) ta'sirida ham aldegid va ketonlar oson va yuqori unum bilan spirtlarga qaytariladi:



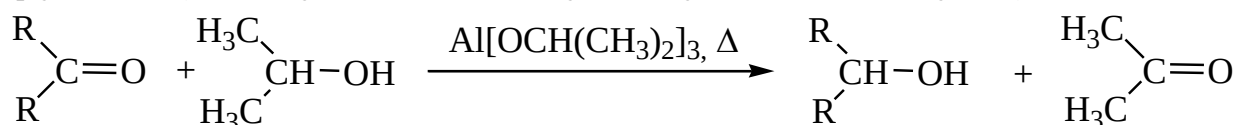
Aldegid va ketonlar rux amalgamasi va konsentrlangan xlorid kislota ta'sirida uglevodorodlarga aylanadi (Klemmensen reaksiyasi, 1913-yil):



Aldegid va ketonlarni Kijner–Volf usuli bilan ham uglevodorodlargacha qaytarish mumkin. Buning uchun ularning gidrazonlari platina ishtirokida qattiq holatdagi o'yuvchi ishqorlar bilan qizdiriladi:

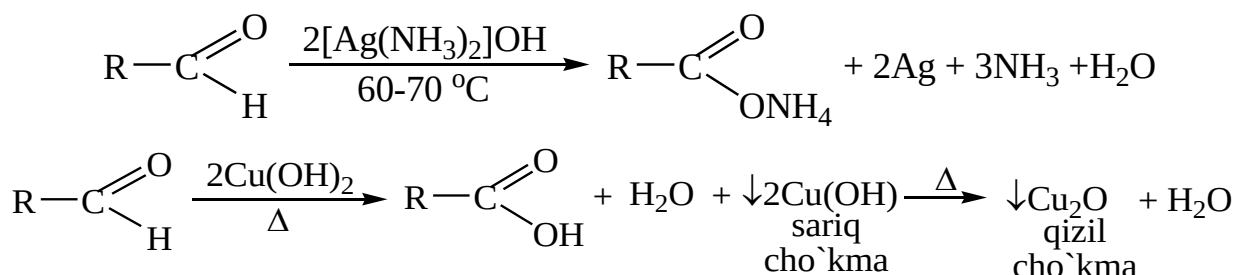


Aldegid va ketonlarni izopropanol eritmasida alyuminiy izopropilat bilan qizdirilganda, ular tegishli ravishda birlamchi va ikkilamchi spirtlargacha qaytariladi (Meerveyn-Pondorf-Verley reaksiyasi, 1925-1926-yillar):



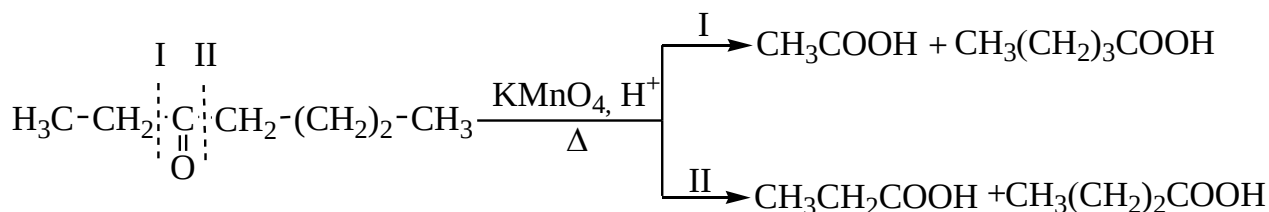
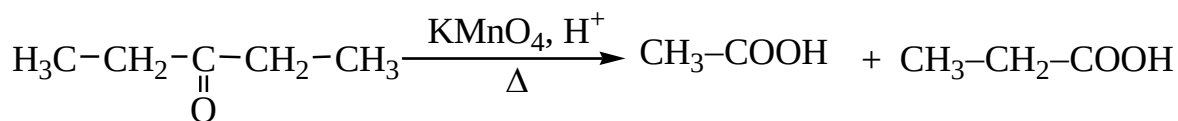
Bunda muvozanat qaror topadi. Reaksiyon aralashmadan atsetonni haydab turish yo'li bilan muvozanatni o'ngga siljitish mumkin.

G. Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar kumush oksidning ammiakdagi eritmasi (Tollens reagenti) va mis(II)-gidroksid singari kuchsiz oksidlovchilar ta'sirida ham oksidlanish qobiliyatiga ega. Tollens reagenti ta'sirida oksidlanganda, ajralgan kumush probirka devorlarida ko'zguga o'xshash qavatni hosil qiladi ("kumush ko'zgu" reaksiyasi):

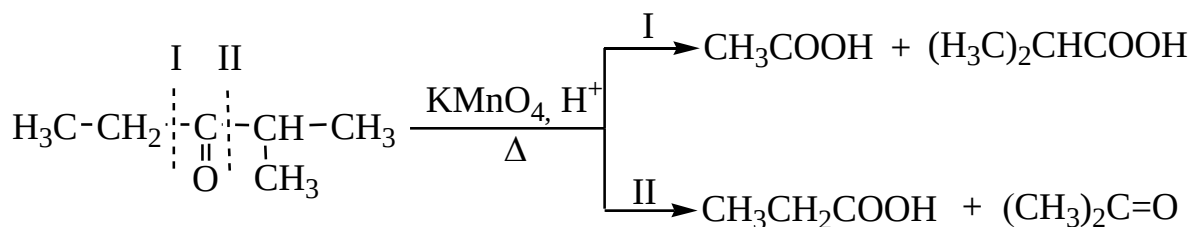


Yuqoridagi bu reaksiyalar aldegidlarga xos bo'lgan sifat reaksiyalaridir. Ketonlar oksidlovchilar ta'siriga, ayniqsa, neytral muhitda chidamlidir. Ular kuchli oksidlovchilar bilan qizdirilgandagina oksidlanishi mumkin. Bunda ketonlarning uglerod zanjiri karbonil guruhining har ikkala tomonidan uzilib, dastlabki ketonlardagiga nisbatan kam sonli uglerod atomlariga ega bo'lgan karbon kislotalar yoki karbon kislota va ketonlar hosil bo'ladi.

Simmetrik ketonlarning oksidlanishidan ikkita, nosimmetrik ketonlarning oksidlanishidan esa to'rtta karbon kislota aralashmasi hosil bo'ladi:

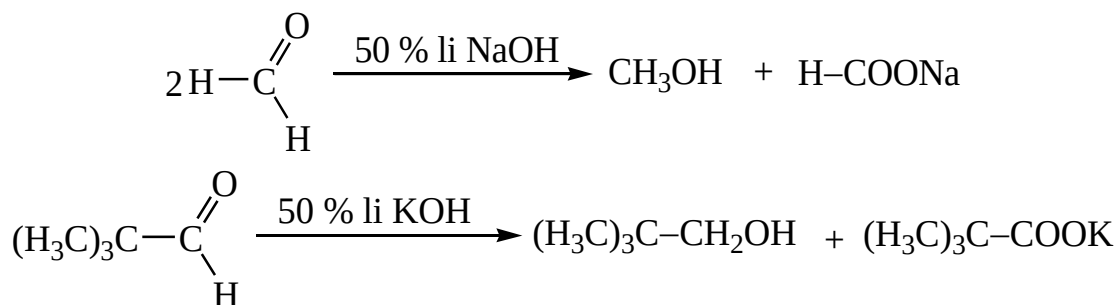


Karbonil guruhiga nisbatan α -holatda uchlamchi uglerod atomi bor ketonning oksidlanishi natijasida uchta karbon kislota va yangi keton hosil bo'ladi. Bu ketonlar reaksiya sharoitiga qarab yana oksidlanishi yoki o'zgarmasdan qolishi mumkin:



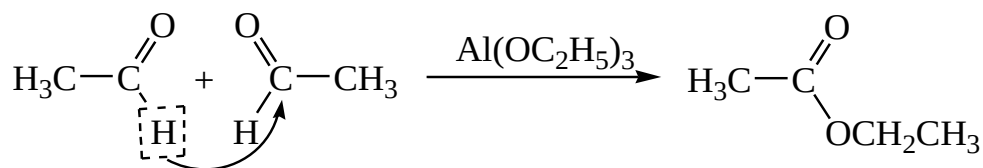
Etilizopropil ketonning oksidlanishida propion kislota va atseton, sirka va izomoy kislotalarga nisbatan ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Chunki karbonil bilan bog'langan ikkita uglerod atomidan qaysi birining vodorodi kam bo'lsa, u shunchalik oson oksidlanadi. A.N. Popov va E.E. Vagner ketonlarning oksidlanish reaksiyalarini o'rganish asosida bir qator qonuniyatlarni yaratdilar. Bu qonuniyatlar ularning nomi bilan Popov-Vagner qoidalari deb yuritiladi.

H. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari. Harakatchan α -vodorodlari yo'q aldegidlar ishqorning suvdagi yoki spirdagi konsentrlangan eritmasi ta'sirida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishib, spirt va karbon kislota tuzining ekvimolekulyar aralashmasini hosil qiladi (Kannitssaro reaksiyasi, 1853-yil):



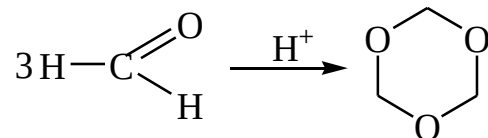
Kannitssaro reaksiyasida aldegidning bir molekulasini spirtgacha qaytariladi, ikkinchi molekulasini esa karbon kislota gacha oksidlanadi.

Aldegidlarga suvsiz muhitda alyuminiy alkogolyat, masalan, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ta'sir ettirilganda shiddatli reaksiya borib, murakkab efirlar hosil bo'ladi (V.I. Tishchenko reaksiyasi, 1906-yil):

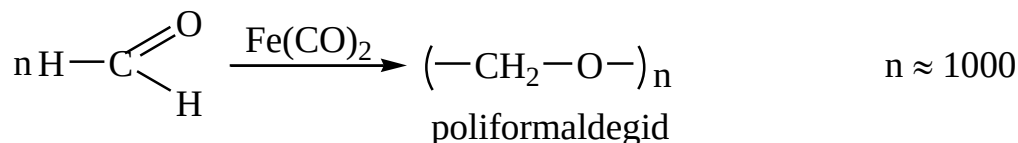


Bu reaksiyada sirka aldegidning qaytarilgan bir molekulasini ikkinchi molekula hisobiga oksidlanadi. Ketonlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

Z. Aldegidlarning siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari. Formaldegid oligomer va polimer, boshqa aldegidlarning esa halqali trimer va tetramerlarni hosil qilish qobiliyatiga ega. Chumoli aldegid suyultirilgan kislotalar ta'sirida trimerlanib, halqali trioksimetilen hosil qiladi:



Trioksimetilen 63°C da suyuqlanadigan kristall modda. Quruq gazsimon formaldegid katalizatorlar (masalan, temir karbonili) ishtirokida polimerlanib, poliformaldegidga aylanadi:

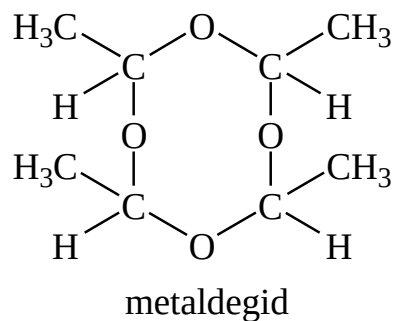
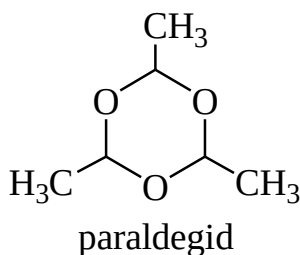


Poliformaldegid 185°C da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, odatdagi sharoitda hech bir erituvchida erimaydi. U sintetik tolalar va turli buyumlar (quvurlar, mashinalarning detallari va hokazo) tayyorlashda keng ishlatiladi. Formaldegidning suvdagi 40 % li eritmasi (formalin) suv hammomida bug'latilganda yoki uzoq vaqt turganda, paraformaldegid (paraform) cho'kmaga tushadi:



Paraform oligomer va polimerlar aralashmasi bo'lib, makromolekulasining uchlarida gidroksil guruhlari bo'ladi. Undan sintezlarda gazsimon formaldegid o'rnida foydalaniladi. Trioksimetilen va paraform suyultirilgan kislotalar ishtirokida qizdirilganda depolimerlanib, formaldegidga aylanadi.

Sirka aldegidning ozroq sulfat yoki xlorid kislota ishtirokida trimerlanishidan $124,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan suyuqlik – paraldegid, 0°C dan past haroratda tetramerlanishidan esa qattiq metaldegid (qattiq yoqilg'i sifatida ishlatiladigan "qattiq spirt") hosil bo'ladi:

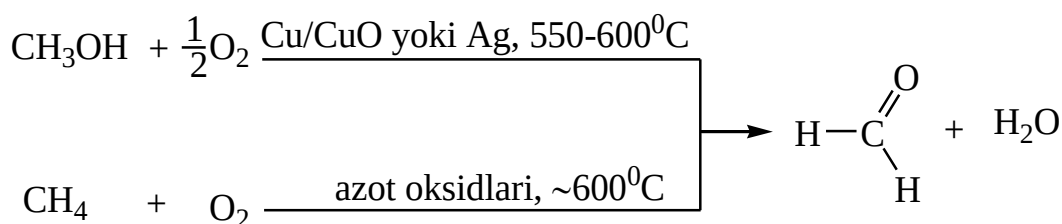


Paraldegid va metaldegidni bir tomchi sulfat kislota bilan qizdirganda oson depolimerlanib, sirka aldegidga aylanadi.

Ketonlar oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishmaydi. Lekin V.A. Kargin atsetonni maxsus sharoitda polimerlab, yuqori molekulali mahsulot olishga muvaffaq bo'lgan.

Muhim vakillari

Chumolialdegid—suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli gaz bo'lib, sanoatda metanolni va metanni havo kislorodi bilan katalitik oksidlab olinadi:



Formaldegid organik sintezda gidroksimetil (HOCH_2), xlormetil (ClCH_2) va aminometil (R_2NCH_2) guruhlarini kiritishda, fenol-formaldegid, karbamid va boshqa sintetik smolalar, bo'yoq, farmatsevtik preparatlar, sintetik kauchuklar, portlovchi moddalar va hokazolarni ishlab chiqarishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Formaldegidning tibbiyotda qo'llanilishi uning **oqsilni ivitish** xossasiga asoslangan. Formaldegid eritmasi bilan tibbiyotda **jarrohlarni qo'li va jarrohlik asboblari** dizenfeksiyalanadi.

Sirka aldegid $20,8^\circ\text{C}$ da qaynaydigan o'ziga xos hidli, suvda va ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik. U sanoatda etilenni PdCl_2 ishtirokida kislorod bilan oksidlash (120-bet), etilenni havo kislorodi bilan katalitik oksidlash va atsetilenni gidratlash (143-bet) bilan olinadi. Sirka aldegid sirka kislota, peroksisirka kislota, butadiyen, pentaeritrit va boshqa muhim birikmalarni olishda qo'llaniladi.

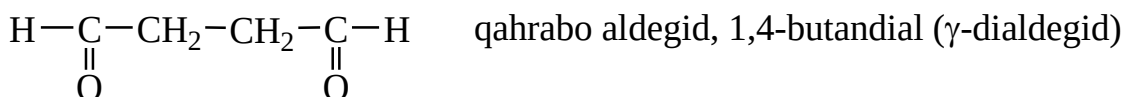
Atseton— suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda propendan olinadi. U erituvchi sifatida (ayniqsa, nitrotsellyuloza, atsetilsellyuloza va atsetilenni eritishda) keng ishlatiladi. Organik sintezda undan keten, izopren, mezitil oksidi va hokazolar olinadi.

12-BOB. DIKARBONIL BIRIKMALAR. α , β -TO'YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR. KETENLAR

12.1. Dikarbonil birikmalar

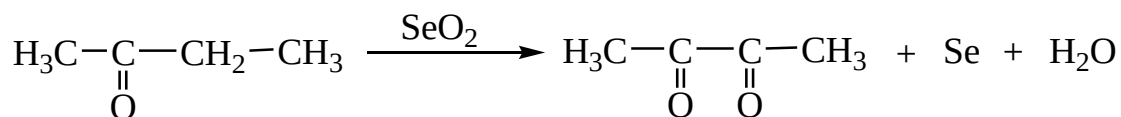
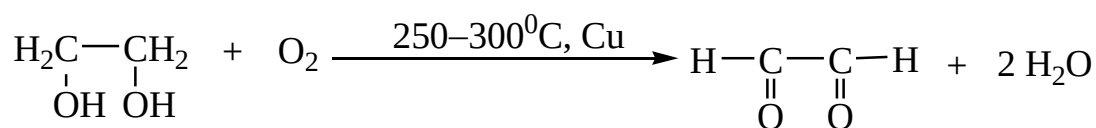
12.1.1. Sinflanishi va nomlanishi

Dikarbonil birikmalar α -, β -, γ - va hokazo dialdegid va diketonlarga bo'linadi. Dialdegid va diketonlar tarixiy va sistematik nomenklaturaga binoan quyidagicha nomlanadi:

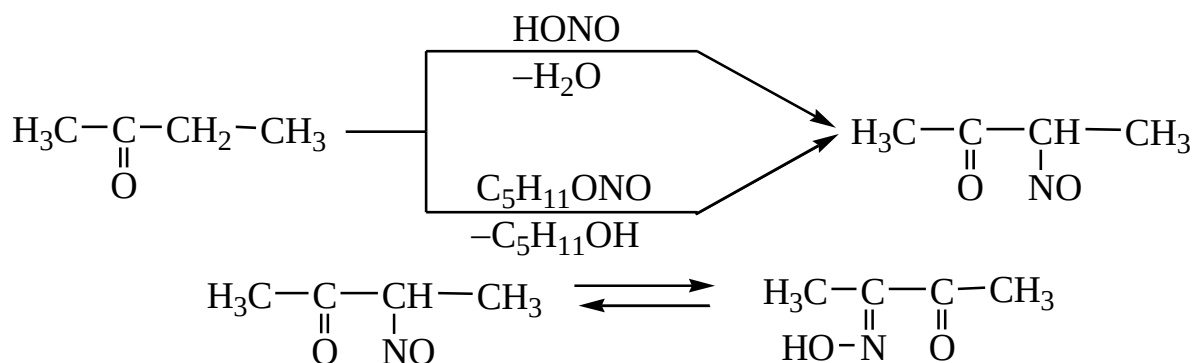


12.1.2. Olinish usullari

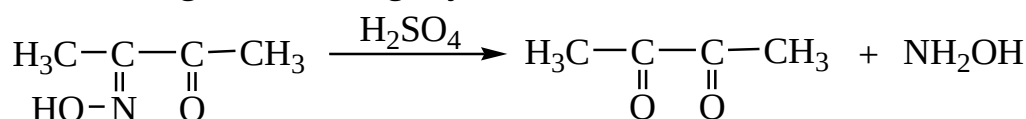
1. Etilenglikol va ketonlarni mis katalizatori ishtirokida havo kislorodi yoki selen dioksidi (SeO_2) bilan oksidlash:



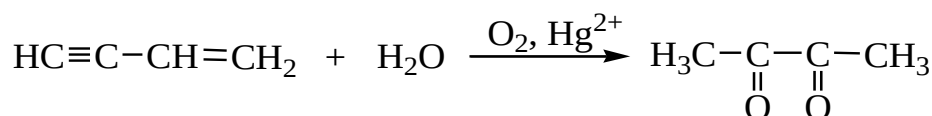
Ketonlarga nitrit kislotasi yoki uning amil efiri bilan ishlov berilganda, dastlab nitrozoketon hosil bo'ladi, so'ngra u diatsetil monooksimiga izomerlanadi:



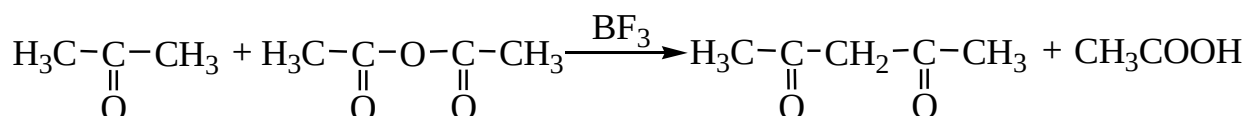
Hosil bo'lgan monooksim suyultirilgan sulfat kislota bilan qaynatilganda diatsetil va gidroksilaminga aylanadi:



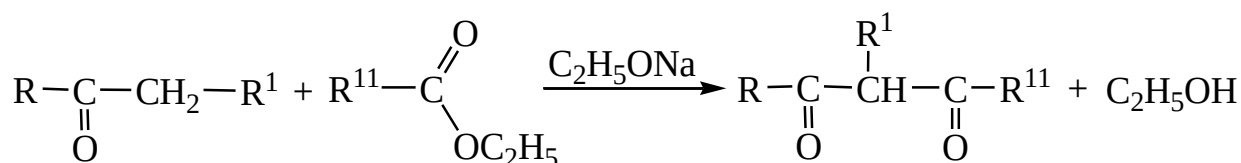
3. Vinilatsetilenni gidratlash va oksidlash:



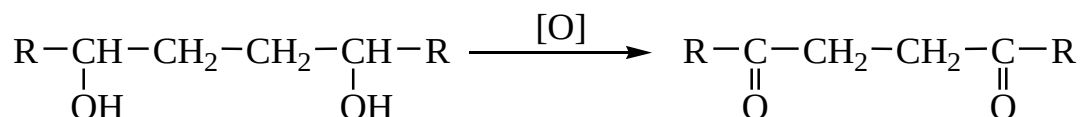
4. β -Dikarbonil birikmalarni olish uchun ketonlar Lyuis kislotalari (BF_3 , AlCl_3) ishtirokida karbon kislotalar angidridlari yoki galogenangidridlari bilan atsillanadi:



5. Ketonlarga murakkab efirlarning ta'siri (Klyayzen kondensatsiyasi). Bu reaksiya suvsiz (absolyut) etil spirti muhitida natriy metali ta'sirida amalga oshiriladi:



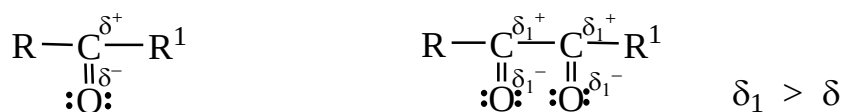
6. γ -dikarbonil birikmalar 1,4-diollarni oksidlash yoki boshqa maxsus usullar bilan olinadi:



12.1.3. Kimyoviy xossalari

α -Dialdegid va α -diketonlar monokarbonil birikmalarga xos reaksiyalarga bir yoki ikkala karbonil guruhi hisobidan kirishishi mumkin. Ikkita karbonil guruhi bir-biriga kuchli ta'sir ko'rsatgani uchun bu karbonil guruhlari uglerod

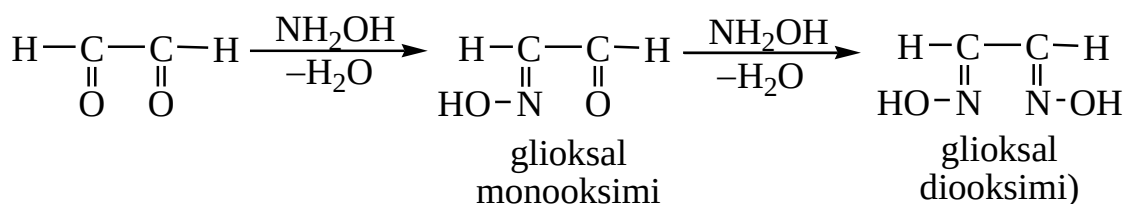
atomlaridagi qisman zaryadning qiymati monokarbonil birikmalarinikiga nisbatan ancha katta:



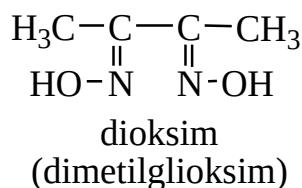
α -Dikarbonil birikmalarning bunday elektron tuzilishi natijasida ular sariq rangga bo'yalgan va -CO-CO-guruhi kuchli xromofor hisoblanadi.

1. Boshqa aldegid va ketonlarning xossalarini namoyon etadi.

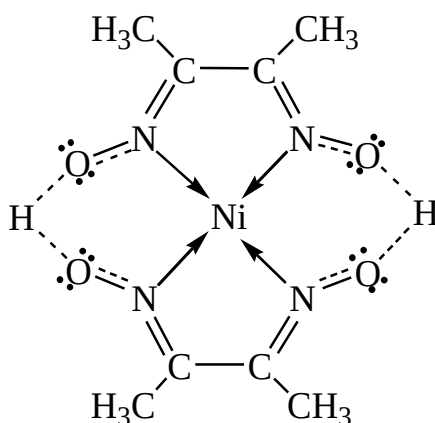
2. α -Dialdegid va α -diketonlarga gidroksilamin ta'sir ettirilganda mono- va dioksimlar hosil bo'ladi:



Dioksimlar orasida diatsetilning gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, hosil qilgan dioksimi (dimetilglioksim) muhim ahamiyatga ega.



Bu birikma Chugayev reaktivi nomi bilan ataladigan juda muhim analitik reagentdir. Dimetilglioksim nikel ioni bilan qizil rangli kristall cho'kma hosil qiladi. Bu ichki kompleks birikma juda barqaror va xelat tuzilishga ega. Uning molekulasidagi to'rtta Ni-N bog'larining uzunligi o'zaro tengdir, shuningdek, N-O bog'larining uzunligi ham bir xil qiymatga ega. Ni^{2+} ioni bilan kompleks birikma hosil qilganda dimetilglioksim monoanion shaklida reaksiyaga kirishadi. Kislorod atomi bilan qo'shni molekula gidroksil guruhi o'zaro vodород bog'lari hosil qilishi natijasida tutashish tizimi vujudga keladi. Rentgenostrukturaviy tahlil natijalariga ko'ra, kompleks birikma molekulasidagi p, π -tutashish natijasida yagona psevdoaromatik tizim hosil bo'ladi:



Muhim vakillari

Glioksal 50,4°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, sariq rangli suyuqlik. U suvda yaxshi eriydi va gidrat hosil qiladi. Eritmada asta-sekin polimerlanadi. Glioksal bo'yoqlar olishda, teri va qog'ozga shimdirishda, geterotsiklik birikmalar va boshqa organik moddalar sintezida keng ishlatiladi.

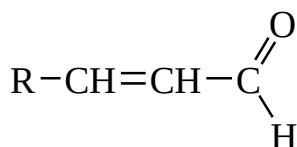
Diatsetil 88°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, sariq suyuqlik. Ko'pgina tabiiy birikmalar va ularni qayta ishlab olingan mahsulotlar (efir moylari, sariyog', pishloq) tarkibida uchraydi, hamda ularning xushbo'y hidi va yoqimli ta'mini belgilaydi. Margarin, pishloq va kremlarning organoleptik (xushbo'y hid va kishi og'ziga yoqimli ta'mga ega bo'lish xossalari) sifatini yaxshilashda keng ishlatiladi.

Atsetilatseton 140,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda 12,5 foizgacha, xloroform, efir, atseton, benzol va karbon kislotalarda esa yaxshi eriydi, selluloza atsetati uchun juda yaxshi erituvchi hisoblanadi. U metallarni ekstraksiya usuli bilan ajratishda keng qo'llaniladi. Fe(III), Co(III), U(VI), Cr(III), Mn(II) ionlarini fotometrik aniqlashda reagent sifatida ishlatiladi. Atsetilatsetonning bu usulda hosil qilgan xelat kompleks birikmalari qaytarish usuli bilan o'ta toza metallarni ajratib olish uchun ishlatiladi. Bir qator metallar (Fe, Co, Ni, Cr) ning ionlari bilan hosil qilgan xelat tuzilishli kompleks birikmalari turli sintezlarda katalizator sifatida ishlatiladi.

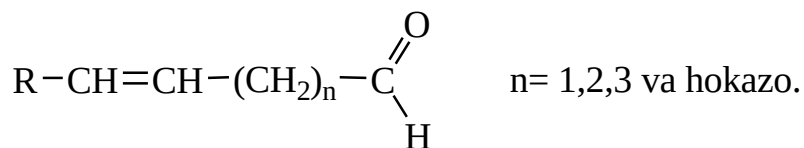
12.2. To'yinmagan aldegid va ketonlar

12.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi

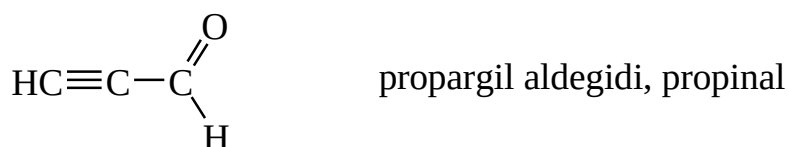
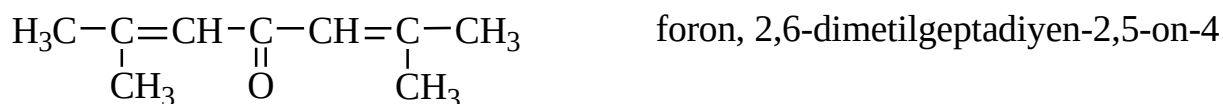
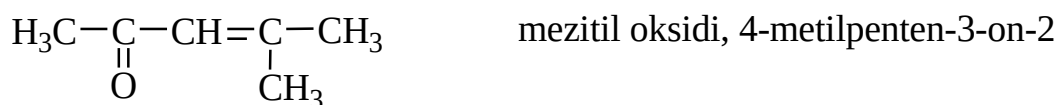
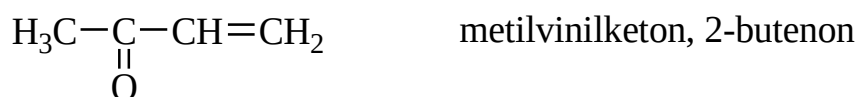
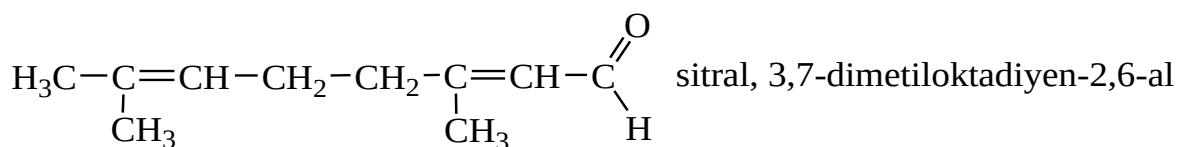
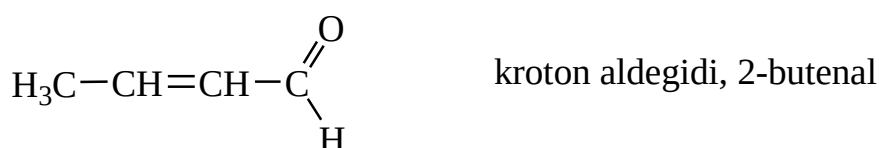
To'yinmagan aldegid va ketonlarda karbonil guruhi to'yinmagan radikallar bilan bog'langan. α,β -To'yinmagan aldegid va ketonlarda karbonil guruhi qo'sh bog' tutgan uglerod bilan bevosita bog'langan bo'ladi:



Qo'sh bog' karbonildan bir yoki bir nechta metilen guruhi bilan ajratilgan vakillari ham bor:



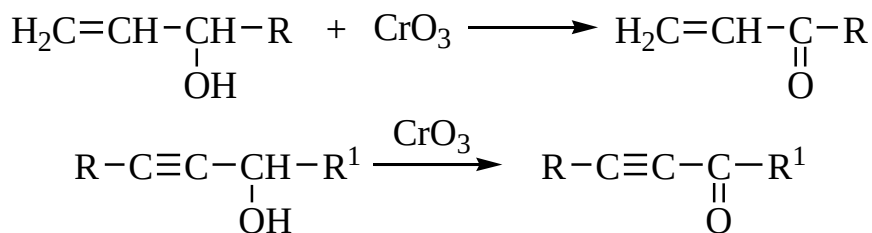
To'yinmagan aldegid va ketonlar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:



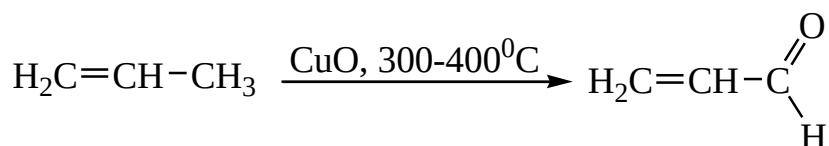
To'yinmagan aldegid va ketonlarning tuzilish izomeriyasi, uglerod skeletining tuzilishi va qo'sh bog'larning holatiga bog'liq. Molekula tarkibidagi qo'sh bog'lar karbonilga nisbatan va bir-biriga nisbatan turli holatlarni egallashi mumkin.

12.2.2. Olinish usullari

1. Oksidlash reaksiyalari. Alkenol va alkinollarni qo'sh bog' yoki uch bog'ga ta'sir etmaydigan oksidlovchilar bilan oksidlash:

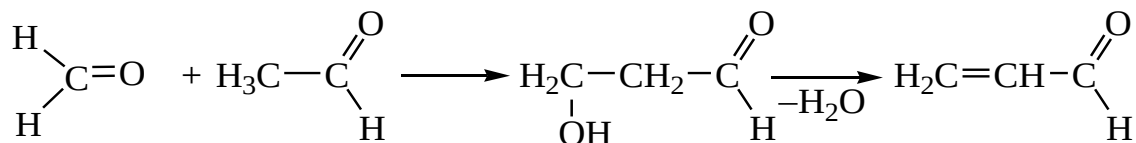


Propilenni maxsus katalizator ishtirokida va yuqori haroratda oksidlaganda akrolein hosil bo'ladi:



2. Glitserinni suv tortib oluvchi vositalar (KHSO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4) ishtirokida qizdirganda ham akrolein olinadi.

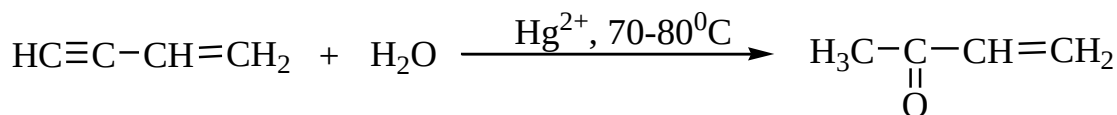
3. Chumoli va sirka aldegidlari o'zaro kondensatlanganda akrolein hosil bo'ladi.



Ikki molekula sirka aldegidining aldol-kroton kondensatlanishi natijasida 2-butenal hosil bo'ladi.

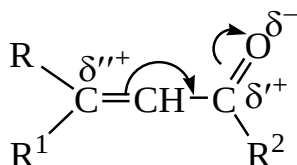
Chumoli aldegid bilan atseton kuchsiz ishqoriy muhitda ($\text{pH}=8,5$) kondensatlanishidan metilvinilketon hosil bo'ladi.

Metilvinilketonni Kucherov reaksiyasi bilan vinilatsetilendan ham olish mumkin:



12.2.3. To'ynmagan karbonil birikmalarning elektron tuzilishi

α,β -To'ynmagan karbonil birikmalar qutblangan tutashish tizimga ega. Karbonil guruhining kuchli $-I$ - va $-M$ -effektlari ta'sirida molekulaning qo'sh bog'i qutblanadi va katta dipol momentiga ega bo'ladi. Akroleinning π,π -tutashish tizimi 1,3-butadiyenni eslatadi. U 1,2- va 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

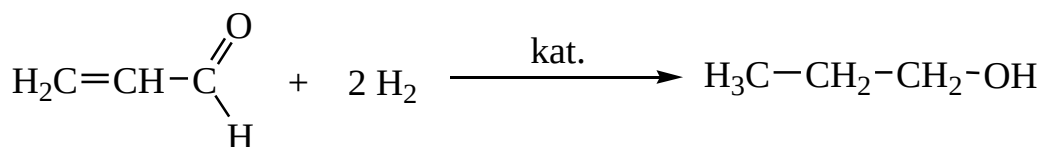


α,β -To'yinmagan karbonil birikmalarning molekulasida ikkita elektrofil reaksiya markaz (karbonil guruhining uglerodi va β -uglerod atomi) vujudga keladi. Shuning uchun ham ulardan ikki xil reaksiya mahsuloti olinishi mumkin va bu reaksiyalar organik sintezda keng qo'llaniladi.

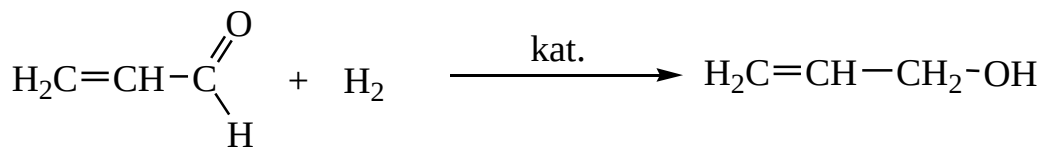
12.2.4. Kimyoviy xossalari

To'yinmagan karbonil birikmalar $>C=O$ guruhi va $>C=C<$ bog'iga xos reaksiyalarga kirishadi.

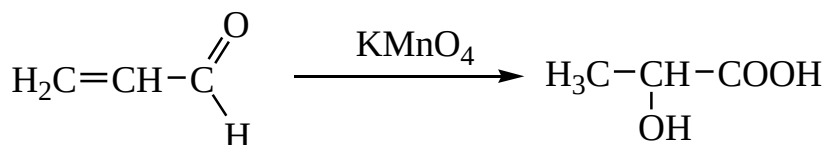
1. Vodorod ta'sirida ularning har ikkala qo'sh bog'i ham qaytariladi:



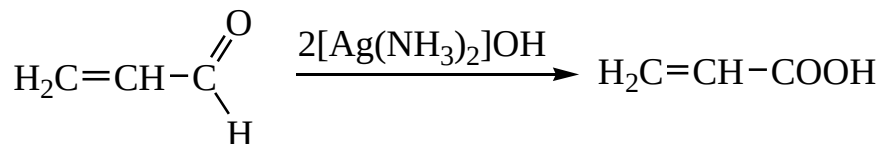
Sekin qaytarib, oraliq mahsulot – allil spirtni ham ajratib olish mumkin:



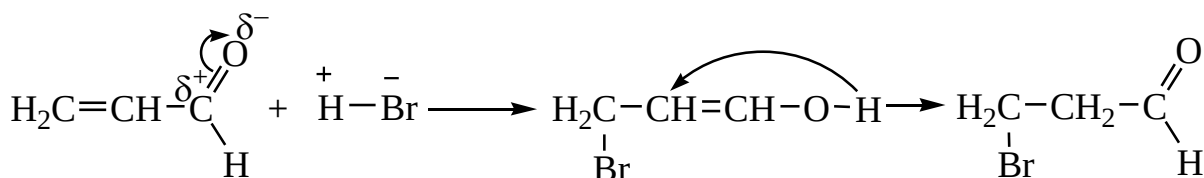
2. To'yinmagan aldegidlar $KMnO_4$ eritmasi ta'sirida oksidlanib gidroksikislotalarni hosil qiladi:



Kumush oksidning ammiakdagi eritmasi ta'sir ettirilganda, faqat karbonil guruhi selektiv oksidlanadi:

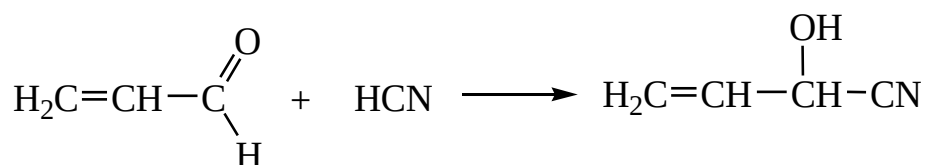


3. Vodorod bromidning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:

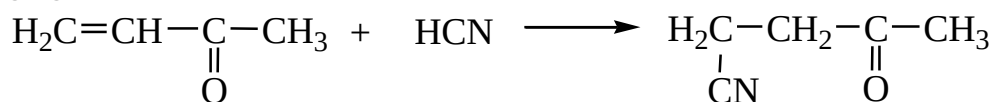


Beqaror yenol shakli barqaror birikma (3-brompropanal)ga izomerlanadi.

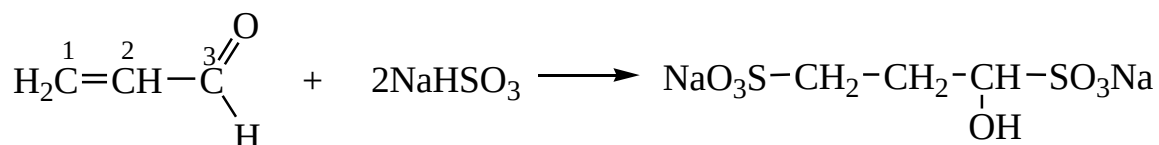
Sianid kislotasi akroleinning $C=O$ guruhiga birikadi:



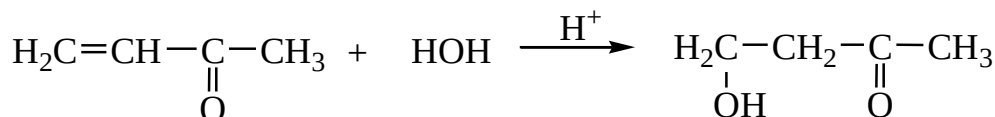
Akroleindan farqli ravishda metilvinilketon sianid kislotasini faqat C=C qo'sh bog'iga biriktiradi:



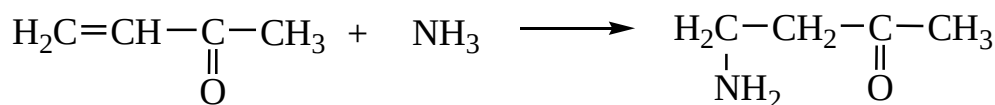
Natriy gidrosulfiti akroleinning >C = C< va >C = O bog'lariga birikadi:



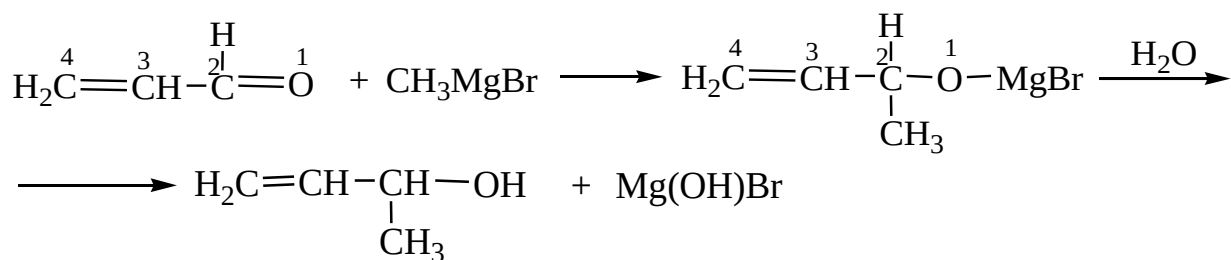
Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi ravishda osonlik bilan amalga oshadi:



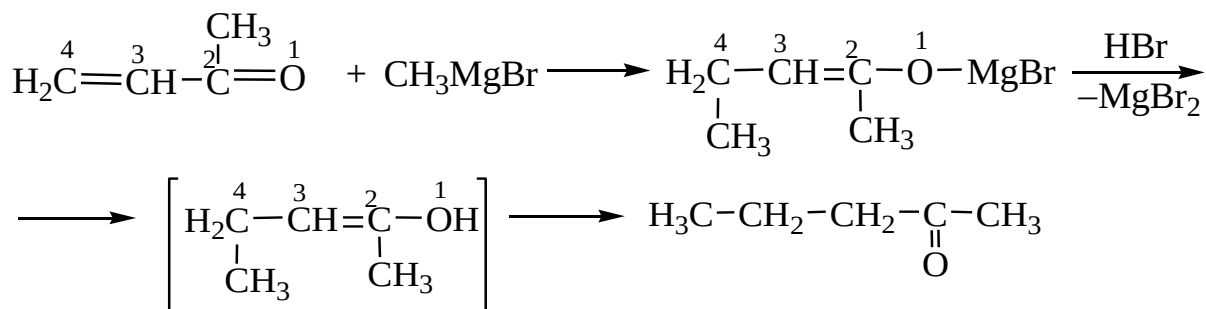
Ammiak to'yinmagan ketonlarning >C = C< bog'iga birikadi:



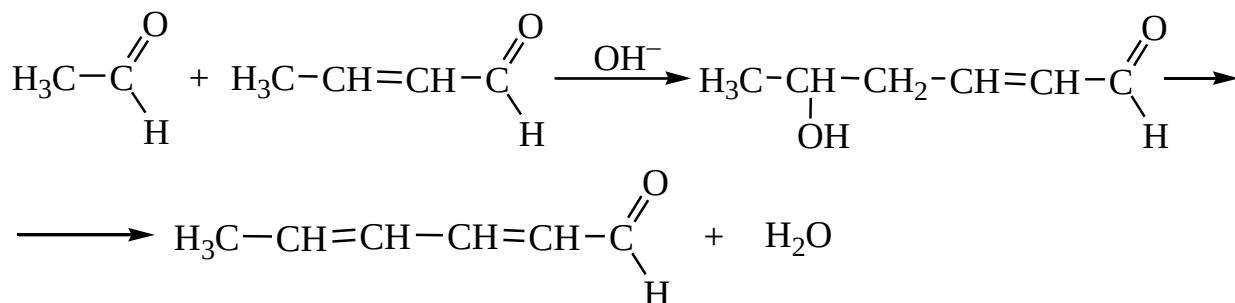
To'yinmagan aldegid va ketonlarning magniyorganik birikmalar bilan reaksiyalari ikki xil amalga oshadi. To'yinmagan aldegidlar xuddi to'yingan aldegidlardek C=O-guruhi hisobiga reaksiyaga kirishadi (1,2-birikish):



To'yinmagan ketonlardan 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi:



Karbonil o'zidan qo'sh bog' orqali ajratilgan CH₃-guruhi vodorod atomlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatini ham faollashtira oladi. Masalan, krotonaldegidi tarkibidagi metal guruhi ham sirka aldegididek boshqa aldegid molekulasi bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi:

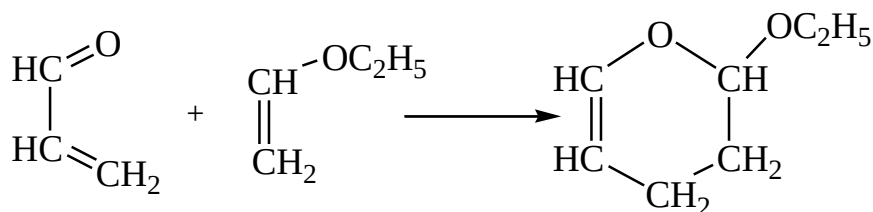


Karbonil guruhi elektron effektining qo'sh bog' orqali beriladigan bunday bilvosita ta'siriga **vinilogiya hodisasi** deyiladi.

Muhim vakillari

Akrolein 52,5°C da qaynaydigan rangsiz, o'tkir hidli ko'zni yoshlantiruvchi (lakrimator) suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda eriydi. Allil spirti, glitserin, metionin olish uchun xomashyo sifatida ishlatiladi. U yuqori mustahkamlikka ega plastmassalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Pentaeritrit bilan kondensatlanib oddiy shishaga o'xshagan polimer material hosil qiladi.

Akrolein diyen sintezlarida faqatgina faol diyenofil bo'lmasdan diyen sifatida ham qatnashadi:

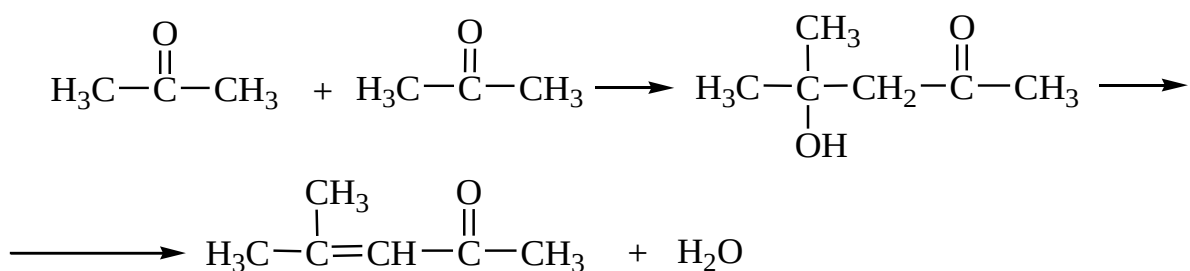


Kroton aldegidi 105°C da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlik. Moy aldegidi, butanol, moy kislota va malein angidridi sintezida ishlatiladi.

Sitral 228°C da qaynaydigan limon hidini eslatuvchi, sariq moysimon suyuqlik, tarkibida ikkita qo'sh bog' tutgan to'yinmagan aldegid. U asosan efir moylari tarkibida uchrab, xushbo'y modda sifatida, shuningdek, A vitamini va boshqa moddalar sintezida ishlatiladi.

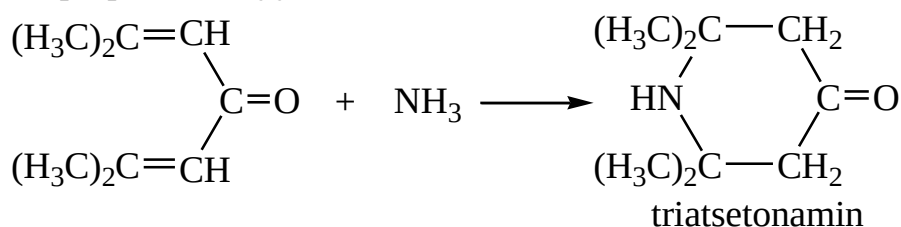
Metilvinilketon 81°C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Osonlik bilan polimerlanib, shishasimon shaffof massaga aylanadi.

Mezitol oksidi 128°C da qaynaydigan rangsiz o'tkir hidli suyuqlik, asosan atsetondan olinadi. Atseton vodorod xloridiga to'yintirilib, uzoq qoldirilsa, quyidagi reaksiya amalga oshadi:



Mezitol oksidi ayrim polimerlarning erituvchisi va organik sintezlar uchun dastlabki modda sifatida qo'llaniladi.

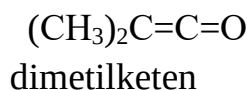
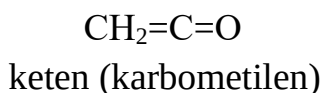
Foron mezitiloksid olish jarayonida uch molekula atseton kondensatlanishidan hosil bo'ladi. Foron ammiak bilan reaksiyaga kirishib, katta amaliy ahamiyatga ega geterotsiklik birikma – triatsetometanni hosil qiladi, undan asosan dorivor preparatlar tayyorlanadi.



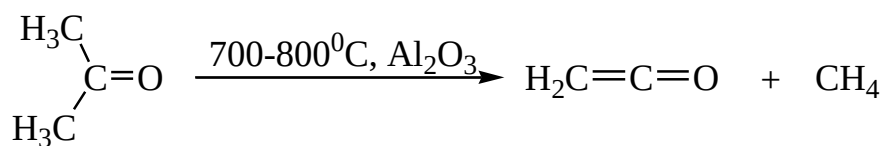
To'yinmagan aldegidlar organik sintezni asosini tashkil etadi.

12.3. Ketenlar

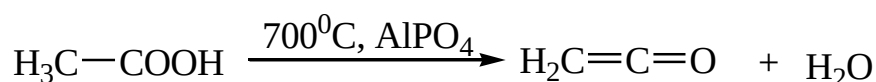
Kumulirlangan qo'sh bog'lar tizimiga ega to'yinmagan ketonlarga **ketenlar** deyiladi.



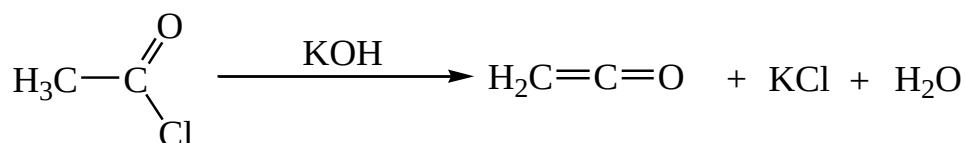
Oddiy ketenlar keton yoki karbon kislotalarini alyuminiy fosfati ishtirokida pirolitik parchalab olinadi. Atseton qizdirilgan alyuminiy oksidi ustidan o'tkazilganda ham keten hosil bo'ladi:



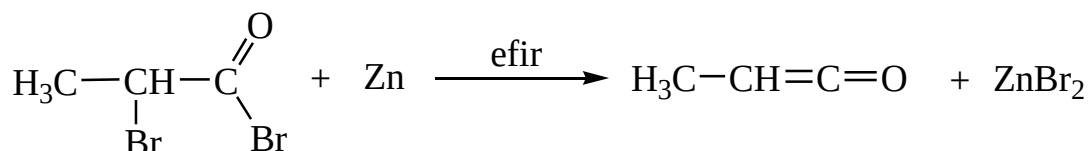
Sanoatda keten sirka kislota bug'ini qizdirilgan alyuminiy fosfati ustidan o'tkazib olinadi:



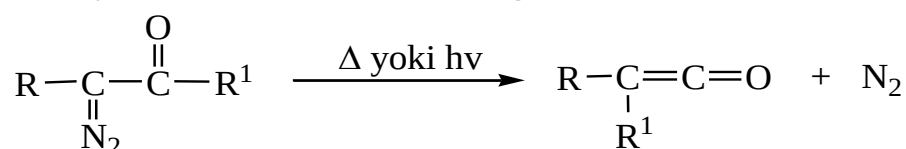
Kislota xlorangidridining bug'i quruq ishqor ustidan o'tkazilganda ham keten hosil bo'ladi:



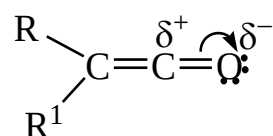
Alkilketenlar α -bromkislotalarning galogenangidridlariga rux kukunini ta'sir ettirib olinadi. Havo kislorodi xalaqit bermasligi uchun reaksiya inert muhitda yoki vakuumda o'tkaziladi:



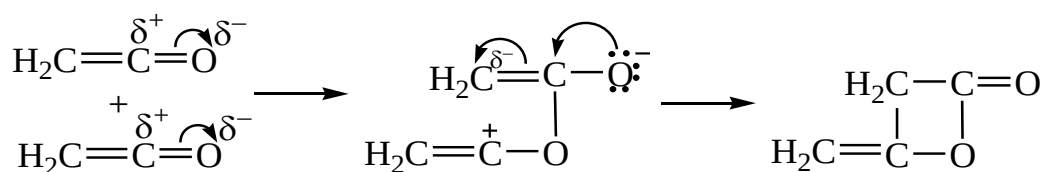
α -Diazoketonlarning termik yoki fotokimyoviy parchalanib, qayta guruhlanish reaksiyasi dialkilketenlar olishning maxsus usuli hisoblanadi:



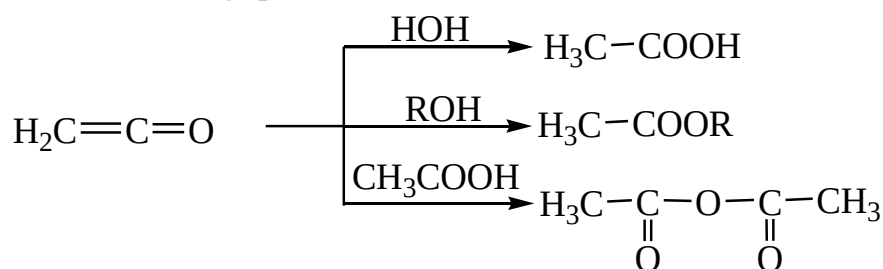
Ketenlar – odatdagi sharoitda beqaror gazsimon yoki sarg'ish tusli, o'tkir hidli suyuqliklar. Keten molekulasidagi uglerod atomlari sp^2 - va sp -gibridlangan holatda bo'lgani uchun elektrofil reagent hisoblanadi va nukleofillar bilan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Bulardan eng muhimi dimerlanish va siklobirikish reaksiyalidir.



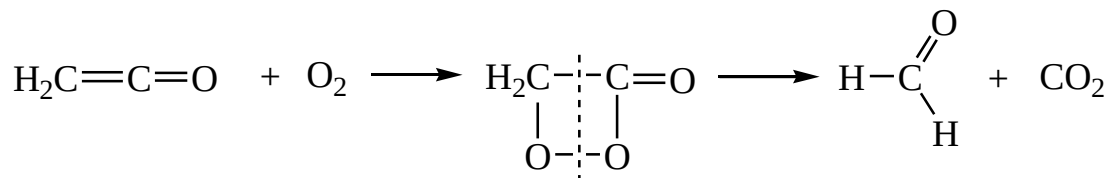
Suyuq holatdagi keten oson dimerlanib diketenga aylanadi:



Bu reaksiya faol qo'sh bog' tutgan ketenning siklobirikish reaksiyasidir. Sanoatda gaz holatdagi keten diketen, sirka kislota va uning murakkab efiri hamda sirka angidridi olishda keng qo'llaniladi:



Yuqorida biz havo kislorodi ketenlarning reaksiyasiga xalaqit beradi degan edik, chunki ketenlar past haroratda ham o'z-o'zidan oksidlanib, beqaror portlovchi peroksidlar hosil qiladi. Bu peroksidlar sekin qizdirilganda karbonilli birikma va karbonat angidridiga parchalanadi:



13-BOB. TO'YINGAN MONOKARBON KISLOTALAR

Molekulasida bir yoki bir nechta karboksil **-COOH** guruhini tutgan uglevodorodlarning hosilalariga **karbon kislotalar** deyiladi. Karbon kislotalar karboksil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra to'yingan va to'yinmagan, molekulasidagi karboksil guruhining soniga qarab esa bir, ikki va ko'p asosli bo'ladi. Bir asosli to'yingan karbon kislotalarning umumiy formulasi **C_nH_{2n+1}COOH**.

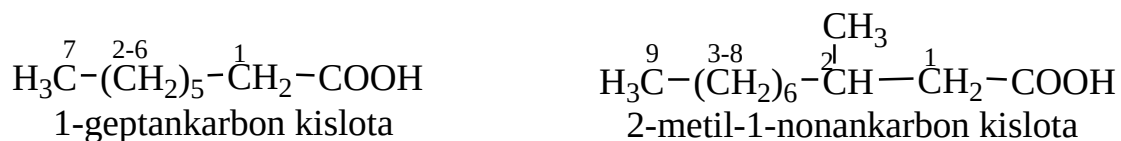
13.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

To'yingan monokarbon kislotalarning tarixiy nomlari (birinchi marta ajratib olingan tabiiy manbaning nomi berilgan) keng qo'llaniladi. Masalan, chumoli kislota qizil chumolidan, sirka kislota sirkadan, *n*-moy kislota sigir moyidan, valerian kislota valerian o'simligining ildizidan, kapron kislota (**kapra** - *echki*) echki yog'idan ajratib olingan.

Sistematik nomenklaturaga muvofiq to'yingan monokarbon kislotalarning nomlari tegishli alkanlarning nomiga kislota so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Bosh zanjirni raqamlash karboksil tomondan boshlanadi:



To'yingan monokarbon kislotalarni nomlashda karboksil guruhini mustaqil o'rinbosar deb hisoblash ham mumkin. Bunday qilinganda bosh uglevodorod zanjirining nomiga karbon kislota so'zi qo'shiladi. Raqamlash karboksil bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi:



To'yingan monokarbon kislotalarning izomeriyasi aldegidlar izomeriyasiga o'xshash bo'lib, karboksil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq.

Gomologik qatorning birinchi uchta vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar)ning izomeri yo'q. Moy kislotalarning ikkita (moy va izomoy), valerian kislotalarning esa to'rtta (pentan, 2-metilbutan, 3-metilbutan va 2,2-dimetilpropan kislotalar) izomeri bor. Ularning tarixiy nomlari fizik xossalaridagi jadvalda keltirilgan

13.2. Olinish usullari

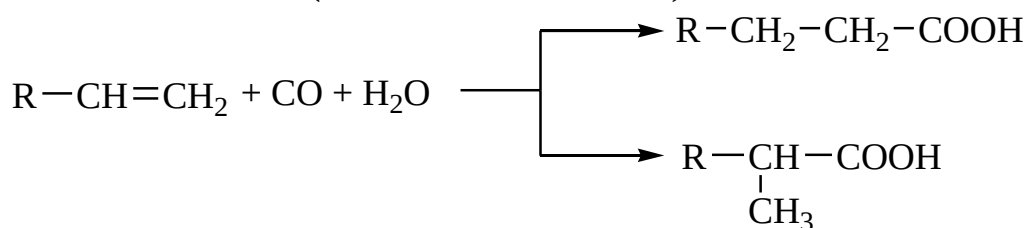
To'yingan monokarbon kislotalar va ularning ko'p sonli hosilalari (ayniqsa murakkab efirlari) tabiatda keng tarqalgan bo'lib, muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Masalan **Chumoli kislota** chumolida, achitqi o't (krapiva)da, igna bargli archada, **moy kislota** (propan kislota) achigan moyda, **valerian** (butan k-ta) valerian o'simligi ildizida, **oksalat kislotalarning** nordon tuzi shovul, ravoch o'simligida, **kalsiyli tuzi** ($\text{Ca}(\text{HCOO})_2$) ko'p o'simliklarda va g'o'za bargida, **malon kislota** sholg'om sharbatida, **qahrabo kislota** qahrabo tarkibida uchraydi.

Shunga qaramay ular asosan sintetik usullar bilan olinadi.

1. *Oksidlanish reaksiyalari.* Ko'pchilik organik moddalar (alkanlar, alkenlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar) oksidlanishining oxirgi mahsuloti karbon kislotalar hisoblanadi. **Ketonlar oksidlanganda** zanjir karbonil guruhning har **ikkala** tomonidan uzulib **karbon kislotalarni** hosil qilishi (A.N.Papov aniqlaganligi tufayli **papov** qoidasi) natijasida **4 ta karbon** kislota hosil bo'ladi.

Bu reaksiyalar bilan siz oldingi mavzularda tanishdingiz.

2. *Oksosintez (alkenlarni karbonillash)*

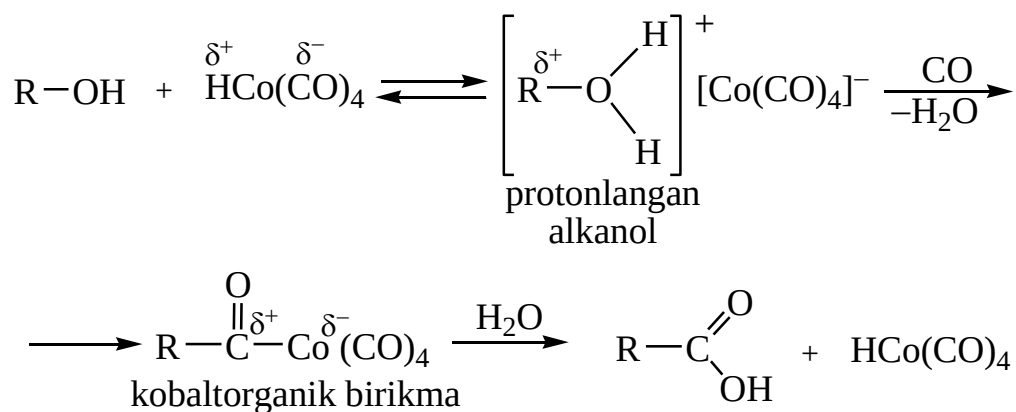


Bu sanoat usuli yuqori harorat va bosimda, katalizator [kons. H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$] ishtirokida olib boriladi.

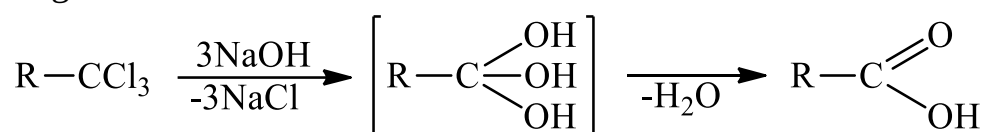
3. *Alkanollarni karbonillash:*



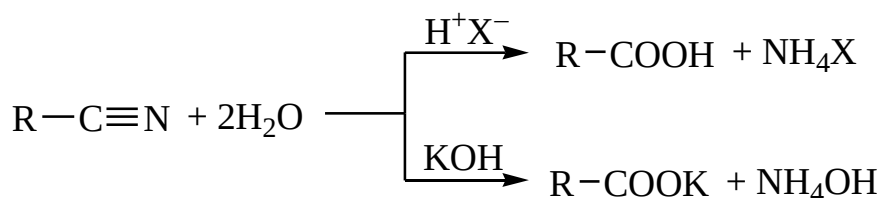
Faol katalizator hisoblangan kobalt tetrakarbonilgidridi kuchli kislota xossasiga ega bo'lib, sanoat ahamiyatiga molik bu reaksiyani quyidagicha tezlashtiradi:



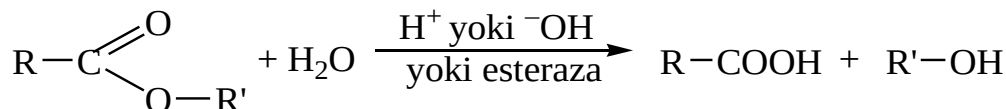
4. Uchta galoid atomi bitta uglerod atomi bilan bog'langan alkanlarning hosilalarini gidrolizlash:



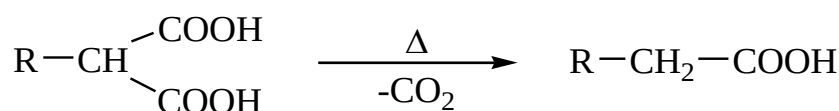
3. Nitrillarni gidrolizlash:



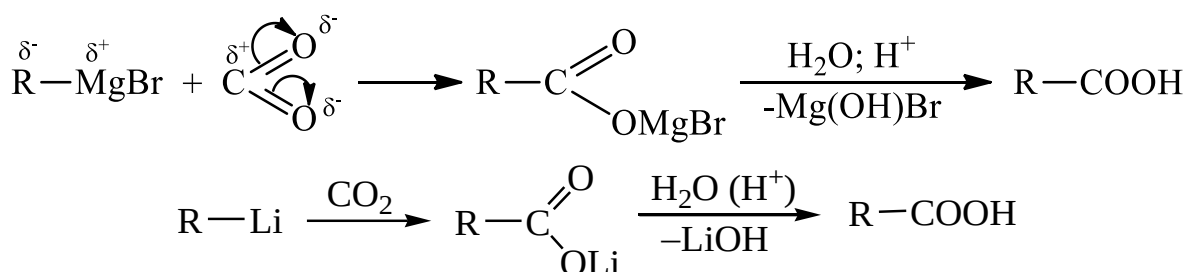
4. Murakkab efirlarni gidrolizlash:



7. Ikkala karboksil guruhi bitta uglerod atomi bilan bog'langan dikarbon kislotalarini dekarboksillash:



8. Grinyar reaktivlari va boshqa metallorganik birikmalarni karboksillash:



Yuqorida ko'rib chiqilgan umumiy usullardan tashqari, muhim monokarbon kislotalar maxsus usullar bilan ham olinadi.

13.3. Fizikaviy xossalari

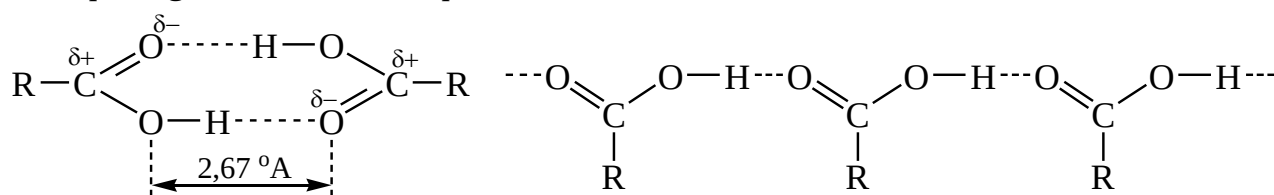
To'yingan monokarbon kislotalar gomologik qatorining uchta quyi vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar) suv bilan har qanday nisbatda aralashadigan, o'tkir hidli suyuqliklardir. Molekulasidagi uglerod atomlari soni to'rttadan o'ntagacha bo'lgan kislotalar suvda yomon eriydigan, badbo'y moysimon suyuqliklar. Yuqori kislotalar (C_{10} dan keyingilari) esa hidsiz, suvda erimaydigan qattiq moddalardir. Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyligi 13.1-jadvalda keltirilgan.

13.1-jadval

Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyligi

Kislota	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20} , g/sm ³ ,
Chumoli	HCOOH	8,4	100,7	1,22
Sirka	CH ₃ COOH	16,6	118,1	1,049
Propion	C ₂ H ₅ COOH	-22,4	141,1	0,992
Moy	<i>n</i> -C ₃ H ₇ COOH	-7,9	163,5	0,959
Izomoy	(CH ₃) ₂ CHCOOH	-47	154,4	0,949
Valerian	C ₄ H ₉ COOH	-34,5	187	0,942
Kapron	C ₅ H ₁₁ COOH	-1,5	205,3	0,922
Enant	C ₆ H ₁₃ COOH	-10,0	223,5	0,918
Kapril	C ₇ H ₁₅ COOH	16,2	237,7	0,910
Perargon	C ₈ H ₁₇ COOH	12	254	0,90
Kaprin	C ₉ H ₁₉ COOH	31,5	269	0,88
Undekan	C ₁₀ H ₂₁ COOH	28,5	280	
Laurin	C ₁₁ H ₂₃ COOH	44	299	
Palmitin	C ₁₅ H ₃₁ COOH	64	271(100mm.sim.ust)	0,853(62°C)
Stearin	C ₁₇ H ₃₅ COOH	69,4	287(100mm.sim.ust)	0,847(69°C)

To'yingan monokarbon kislotalar molekulasidagi uglerod atomlari soni teng bo'lgan tegishli spirt va aldegidlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Chunki ularning molekulari vodorod bog'lar hisobiga assotsilanib, halqali dimer va chiziqli oligomerlarni hosil qiladi:

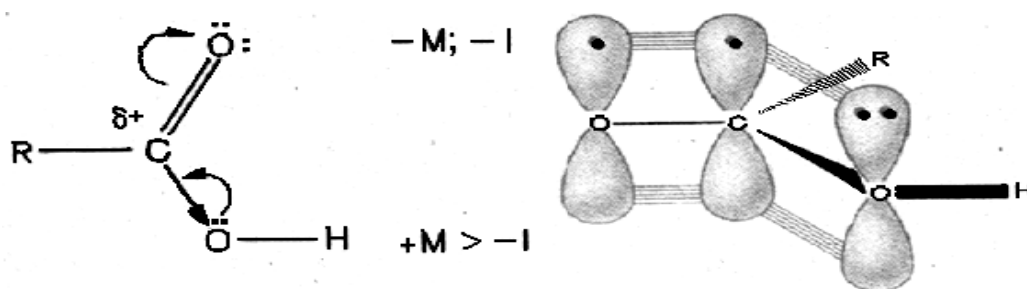


Karbon kislotalardagi vodorod bog'lanish energiyasi (29,3 kJ/mol)

spirtlardagiga (12,5 kJ/mol) nisbatan mustahkamroqdir. Kislotalarning dimer tuzilishi barcha agregat holatlarida saqlanadi. Faqat yuqori harorat (masalan, sirka kislota 250°C dan yuqori haroratda) ta'sirida assotsiatlar alohida molekulalarga parchalanadi.

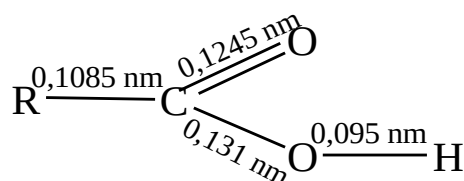
13.4. Kimyoviy xossalari

To'yingan monokarbon kislotalarning kimyoviy xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karboksil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqaylik. Karboksil guruhining o'zida p, π -tutashish bor. Bu tutashish gidroksil kislorodi p -orbitali bilan karbonil uglerodi p -orbitalining o'zaro qoplanishi hisobidan amalga oshadi. Natijada gidroksil guruhi kislorodining erkin elektronlar jufti va karbonil guruhi π -bog'i elektronlarining delokallanishi, ya'ni p, π -tutashish sodir bo'ladi (13.1-rasm). Karbonil guruhi gidroksil guruhga nisbatan elektronakseptor, va aksincha OH-guruhi esa $+M$ -effekt hisobidan elektrondonor rolini o'ynaydi, ya'ni elektron zichligini karbonil uglerodi tomon siljitadi. Elektron zichlik karbonil guruhining elektromanfiy kislorod atomi tomon siljigan. Karbonil kislorodining umumlashmagan elektron juftlari tutashishda ishtirok qila olmaydi. Bunday elektron tuzilish natijasida $O \leftarrow H$ bog' spirtlardagi $O-H$ bog'iga nisbatan kuchli qutblanadi va karboksil guruhda OH-kislotali markaz paydo bo'ladi. Karboksil guruhidagi kuchli musbat qutblangan uglerod va vodorod atomlari elektrofil markazlar, ikkala kislorod atomlaridagi erkin elektron juftlari esa nukleofil markazlardir:



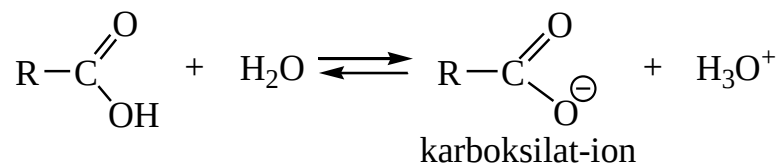
13.1-rasm. Karboksil guruhining elektron tuzilishi va p, π -tutashish.

Karbon kislotalardagi $C=O$ bog' ketonlardagi $C=O$ bog'ga nisbatan uzun, $C-O$ bog' esa spirtlardagi $C-O$ bog'ga nisbatan qisqa. Karboksil uglerodidagi musbat zaryad, karbonil birikmalar uglerod atomidagi musbat zaryadga nisbatan kamaygan.

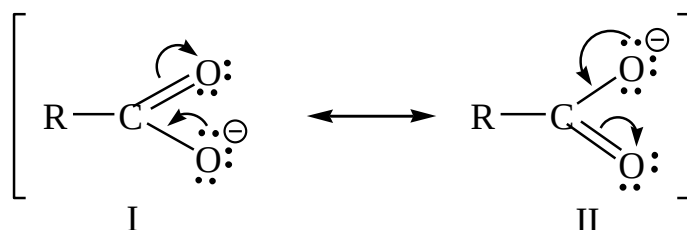


Karboksil guruhi elektronakseptor o‘rinbosar bo‘lib, o‘zi bilan bog‘langan (α -holatdagi) metil va metilen guruhlaridagi vodorod atomlarining kimyoviy faolligini oshiradi.

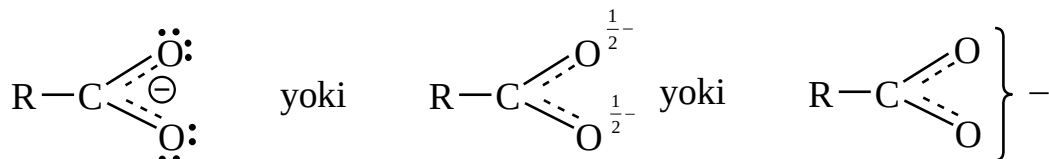
Kislota xossalari. Barcha karbon kislotalar kislota xossalariga ega bo‘lib, ko‘k lakmusni qizartiradi. Ular suvdagi eritmalarida quyidagicha dissotsilanadi:



Karboksilat-ionda manfiy zaryad bitta kislorod atomida lokallashmagan. Rezonans nazariyasiga ko‘ra karboksilat-ion barqarorligi bir xil bo‘lgan ikkita (I va II) rezonans strukturalar gibrididir:



Manfiy zaryad ikkala kislorod atomi orasida teng taqsimlangan. Shuning uchun karboksilat-ionning tuzilishi quyidagi mezomer struktura bilan tasvirlanadi:



Mezomer struktura alohida olingan I va II rezonans strukturalarga qaraganda energetik qulay. Karboksilat-ionda manfiy zaryad to‘liq delokallashganligi tufayli u karbon kislotaning o‘ziga nisbatan barqaror. Karboksilat-ionda manfiy zaryad kislorod atomlari orasida teng taqsimlanganligini bog‘lar uzunligidan bilsa bo‘ladi. Masalan, chumoli kislotada bitta C=O qo‘sh bog‘i va bitta C–O oddiy bog‘i bor. Shuning uchun bu bog‘larning uzunligi ham har xil. Natriy formiatda esa ikkita o‘zaro ekvivalent uglerod-kislorod bog‘larining uzunligi bir xil:



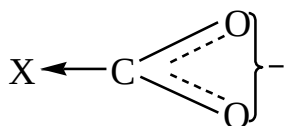
Karboksilat-ionning bunday tuzilishi rentgenstrukturaviy tahlil yordamida isbotlangan.

To‘yingan monokarbon kislotalarning kuchi karboksil guruhi bilan bog‘langan o‘rinbosarlarning tabiatiga bog‘liq. Elektronakseptor o‘rinbosarlar

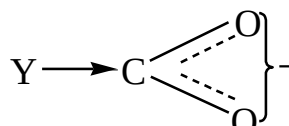
kislota kuchini oshiradi, elektrondonor o‘rinbosarlar esa kislota kuchini kamaytiradi.

–I-effekt namoyon qilib, kislota kuchini oshiradigan o‘rinbosarlar:

$-\text{NR}_2 < -\text{OR} < -\text{F}$; $-\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{F}$; $-\text{CR}=\text{CR}_2 < -\text{C}_6\text{H}_5 < -\text{C}\equiv\text{CR}$



X - elektronlarni tortadi va anionni barqaror qiladi, kislota kuchini oshiradi



Y - elektronlarni beradi va anionni beqaror qiladi, kislota kuchini kamaytiradi

+ I-effekt namoyon qilib kislota kuchini kamaytiradigan guruhlar:

$-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2-\text{CH}_3 < -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Kislota radikalida C atomlari sonining ortishi bilan kislota kuchi kamayib boradi. Masalan, sirka kislota chumoli kislota nisbatan ~10 marta kuchsiz, moy kislota esa sirka kislota ham kuchsiz.

Kislotalarning dissotsilanish qobiliyatini ko‘rsatish uchun dissotsilanish konstantasi K_a (a–inglizcha acid – kislota) o‘rnida uning manfiy logarifmi $\text{p}K_a$ dan foydalanish qulay:

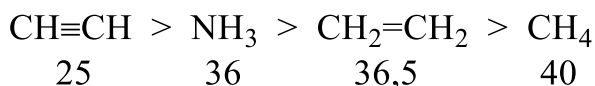
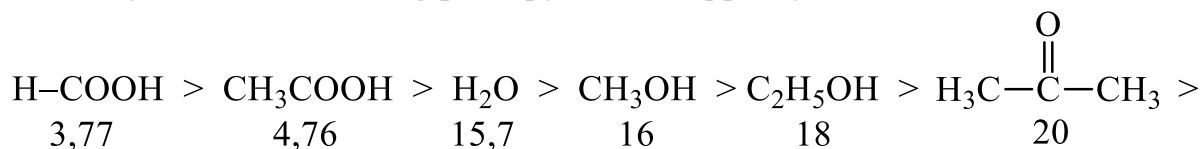
	$\text{p}K_a$	
$\text{H}-\text{COOH}$	3,75	
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	4,75	
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2,86	
$\text{Cl}-\text{CH}-\text{COOH}$	1,29	
↓ Cl		
Cl		
↑ Cl		
$\text{Cl}-\text{C}-\text{COOH}$	0,9	
↓ Cl		

Xlor atomlarining –I-effekti ta'sirida kislota kuchi oshib boradi

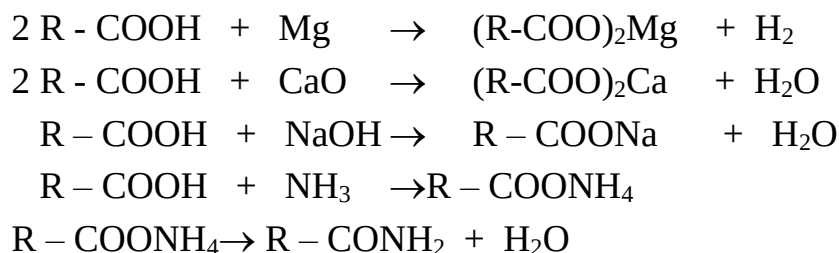
Galogen atomlari karboksil guruhidan uzoqlashgan sari ularning ta'siri kuchsizlanadi va kislota kuchi kamayadi:

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <i>n</i> -moy kislota	pK_a 4,82	$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{\uparrow}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ β -xlormoy kislota	pK_a 4,05
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\uparrow}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ α -xlormoy kislota	2,86	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ γ -xlormoy kislota	4,52

Ayrim birikmalarning pK_a qiymatini taqqoslaylik

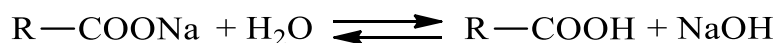


Tuzlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalar faol metallar, ularning oksidlari va gidroksidlari, karbonatlar va ammiak bilan reaksiyaga kirishib, tuzlarni hosil qiladi:

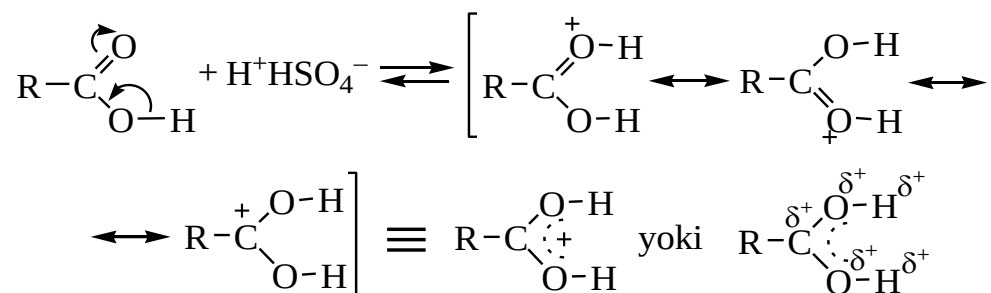


Sanoatda amidlar shu reaksiya orqali olinadi.

Karbon kislotalarning tuzlari suvdagi eritmalarida oson gidrolizlanadi:



Asoslik xossalari. Karbon kislotalar suvdagi eritmalarida, shuningdek, ko'pchilik organik erituvchilardagi eritmalarida kislotalik xossani, sulfat kislota va boshqa kuchli kislotalar eritmalarida ($\text{pH} < 3$ bo'lganda) esa asoslik xossasini namoyon qiladi, ya'ni protonlanadi. Proton karbonil guruhi kislorodiga birikadi:

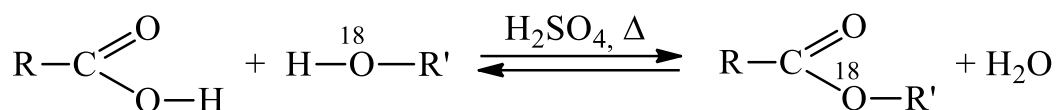


Sulfat kislotaning 70 % li eritmasida karbon kislotaning 50 foizga yaqini, 1M eritmasida esa 0,001 foizi protonlangan shaklda bo'ladi.

Karbonil uglerodi ishtirokida boradigan reaksiyalar

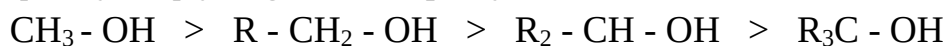
Karboksil guruhi uglerod atomining elektrofillik xossasi aldegid va ketonlarning karbonil guruhidagi uglerod atomiga nisbatan ancha kuchsiz. Karbon kislotalarning karbonil guruhiga nukleofil biriktirib olish reaksiyalariga moyilligi aldegid va ketonlarga nisbatan kamroq. Shuning uchun karbon kislotalar kuchli asoslar hisoblangan nukleofillar bilangina tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz nukleofillar bilan esa odatda faqat kuchli kislotalar ishtirokida reaksiyaga kirishadi. Chunki karbonil kislородining protonlanishi karboksil uglerodining elektrofilligini oshiradi.

Eterifikatsiya. Eterifikatsiya reaksiyasining kinetikasini **N.A.Menshutkin** va uning shogirdlari tomonidan o'rganilgan. Karbon kislotalar kuchli ma'dan kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, murakkab efirlar hosil qiladi:

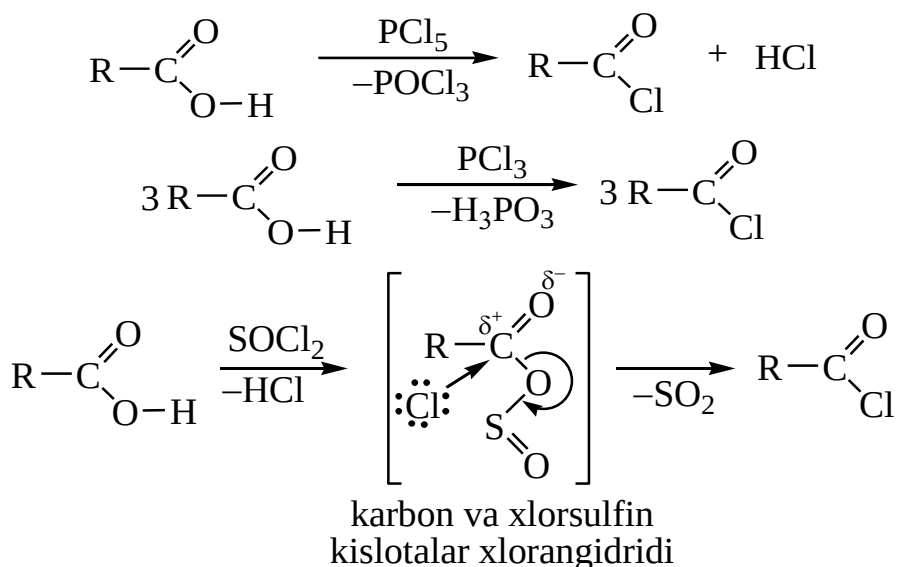


Reagentlardan birini odatda spirtni mo'l olish yoki hosil bo'lgan suvni haydash yo'li bilan muvozanatni o'ngga siljitish mumkin.

Spirtlar va karbon kislotalarining eterifikatsiya reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi :

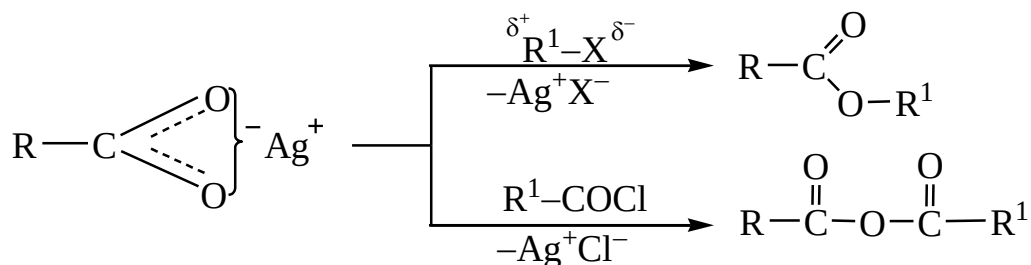


Atsilxloridlarning hosil bo'lishi. Karbon kislotalar PCl_5 , PCl_3 va SOCl_2 bilan reaksiyaga kirishib atsilxloridlar (xlorangidridlar) ni hosil qiladi:

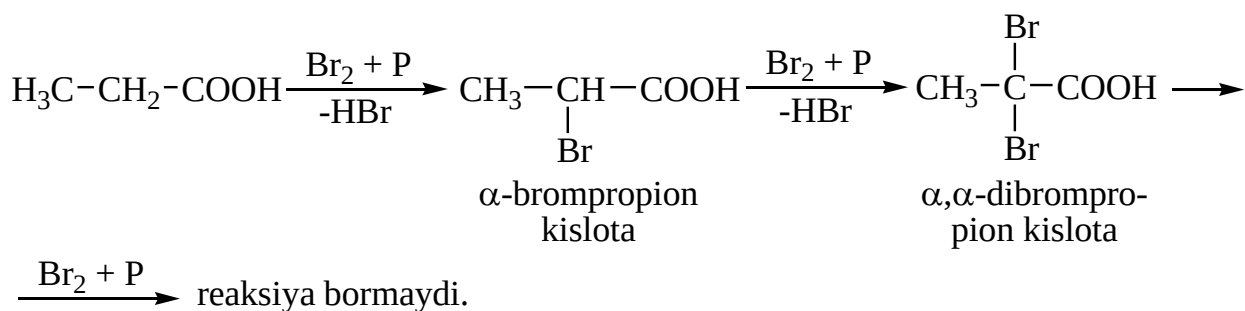


Alkillash va atsillash. Karbon kislotalar behad kuchsiz nukleofillar bo'lgani uchun faqat juda kuchli elektrofil reagentlar bilangina reaksiyaga kirishadi.

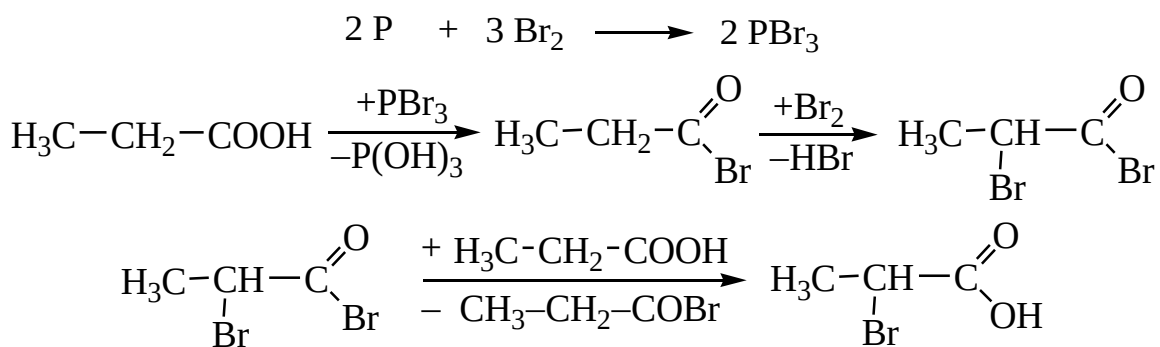
Kuchsiz elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish uchun karboksil guruhini faollashtirish, ya'ni uni karboksilat-ionga aylantirish lozim. Shuning uchun ham alkillash, atsillash va boshqa elektrofil almashinish reaksiyalariga ularning tuzlari kiritiladi:



α -Vodorod atomlarining almashinishi. Oz miqdordagi fosfor ishtirokida karbon kislotalar brom va xlor bilan reaksiyaga oson kirishib, α -galogenkarbon kislotalarni hosil qiladi (Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasi):



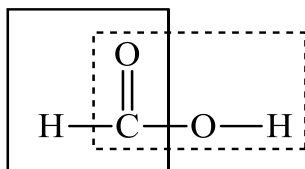
Bu reaksiya fosfor ishtirok etmaganda sekin boradi. Fosfor brom bilan reaksiyaga kirishib, PBr_3 ni hosil qiladi. PBr_3 karbon kislotani uning bromangidridiga aylantiradi. Bromangidridagi α -vodorodlar esa bromga oson almashinadi:



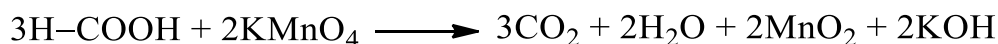
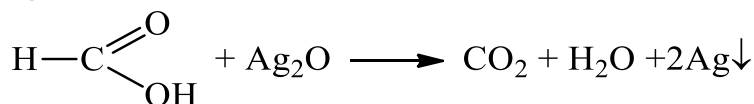
Ajralib chiqqan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COBr}$ jarayonni davom ettiradi. Brom mo'1 olinsa, α,α -dibrompropion kislota hosil bo'ladi.

Xlorlash ham bromlashdek boradi. Lekin elektrofil xlorlash bilan bir vaqtda radikal xlorlash ham borishi mumkin :

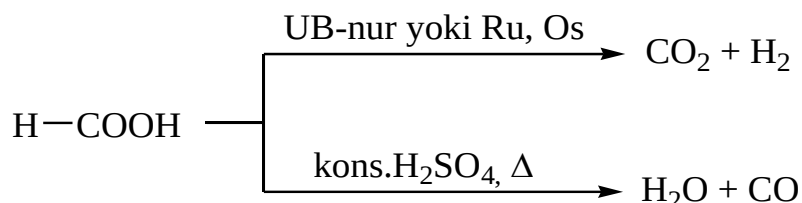
230



Shuning uchun u aldegidlardek kuchli qaytaruvchi bo‘lib, kumush oksid yoki kaliy permanganat ta’sirida oson oksidlanadi:



Chumoli kislota UB-nur yoki katalizator (Ru, Os) ishtirokida dekarboksillanish, konsentrlangan sulfat kislota bilan qizdirilganda esa degidratlanish reaksiyalariga kirishadi:

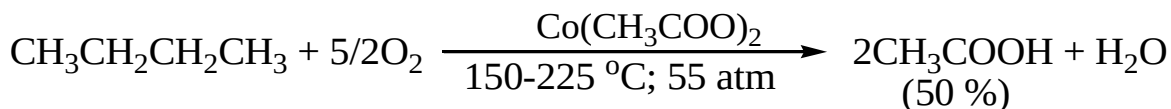


Chumoli kislota to‘qimachilik va ko‘nchilik sanoatida, tibbiyotda, organik sintezda (formamid, dimetilformamid, shovul kislota olishda) va boshqa sohalarda ishlatiladi. **Chumoli kislota** – dizenfeksiyalovchi, konservalovchi, tabiiy kauchukni qayta ishlashda koagullovi (cho‘kishni tezlashtiruvchi) vosita sifatida ishlatiladi. Chumoli kislota – **bod** kasalligini davolashda ishlatiladi.

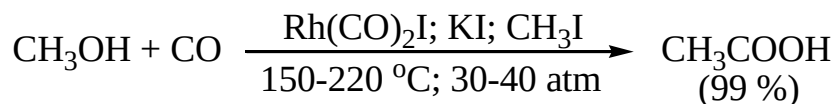
Sirka (etan) kislota. Odatdagi haroratda o‘tkir hidli, nordon ta’mli rangsiz suyuqlik. 16,6°C da muzlaydigan suvsiz sirka kislota kristallari tashqi ko‘rinishidan muzga o‘xshagani uchun uni muz sirka kislota deb yuritiladi. Uning suvdagi 70-80 % li eritmasiga sirka essensiyasi, 3-5 % li eritmasiga esa oshxona sirkasi deyiladi.

Sintetik sirka kislota sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

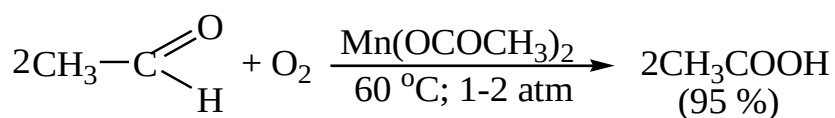
1. Butanni kobalt (II) atsetat ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash:



2. Metanolni karbonillash. 1970 –yilda “Monsanto” firmasi ishlab chiqqan bu usul, rodii komplekslari katalizatorligida, promotorlar (CH₃I va KI) ishtirokida selektivlik, yuqori tezlik va unum (99 %) bilan boradi:



3. Sirka aldegidni oksidlash:



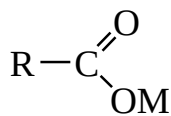
Sirka kislota erituvchi sifatida, sun'iy tolalar (atsetat ipak), bo'yoqlar, murakkab efirlar, dori-darmonlar, xlorcirka kislota, sirka angidridi, tuzlar ishlab chiqarishda, oziq-ovqat sanoatida, organik sintezda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi. Sirka kislotadan **CH₃COOPb(OH)**, **aspirin** dorilari tayyorlanadi

Palmitin kislota. Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari tabiatda keng tarqalgan. Palmitin kislota yog'larni ishqor bilan gidrolizlab (sovunlanish reaksiyasi) olinadi. Palmitin kislota va uning hosilalari sirt-faol moddalar sifatida ishlatiladi.

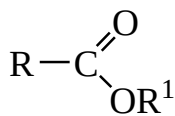
Stearin kislota. Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari yog'lar tarkibiga kiradi. Yog'larni sovunlaganda stearin va palmitin kislotalarning aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashma shamlar tayyorlashda, stearin kislota esa organik sintezda, boshqa sirt-faol moddalarni olishda ishlatiladi.

14-BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI

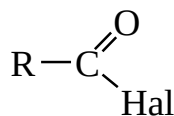
Karbon kislotalarning funksional hosilalarini karbon kislota karboksilidagi vodorod atomi, gidroksil guruhi yoki gidroksil guruhi va karbonil kislorodini boshqa atom yoki guruhga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin. Karbon kislotalarning funksional hosilalariga ularning tuzlari (I), murakkab efirlari (II), galogenangidridlari (III), angidridlari (IV), amidlari (V), gidrazidlari (VI), azidlari (VII), gidroksam kislotalar (VIII), nitrillari (IX), izonitrillari (X), amidinlari (XI) va hokazolar kiradi :



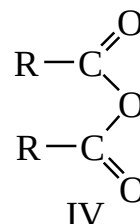
I



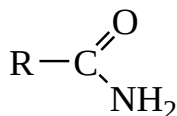
II



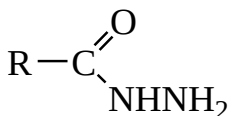
III



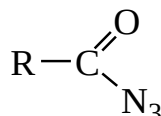
IV



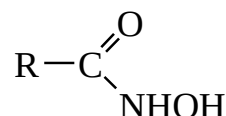
V



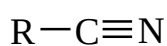
VI



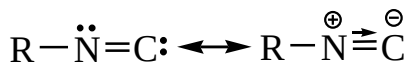
VII



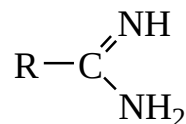
VIII



IX



X



XI

Xosilalarning olinishi oldingi mavzularda aytib o'tildi. Shuning uchun ularning xossalriga to'xtalamiz.

14.1. Karbon kislotalarning tuzlari

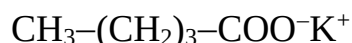
Karbon kislotalarning tuzlari tarixiy va sistematik nomenklaturalarda quyidagicha nomlanadi:



natriy formiat,



natriy atsetat,



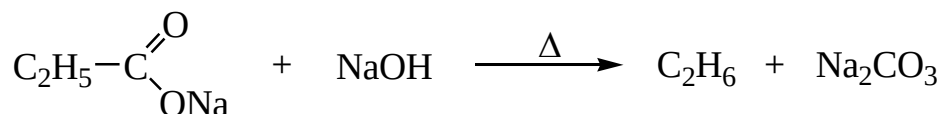
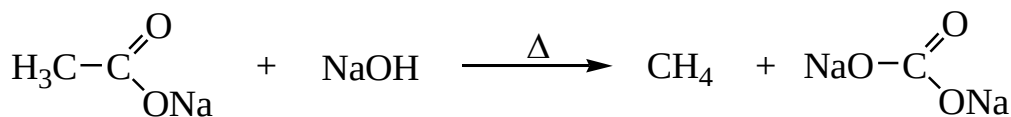
kaliy valerat,

natriy metanoat

natriy etanoat

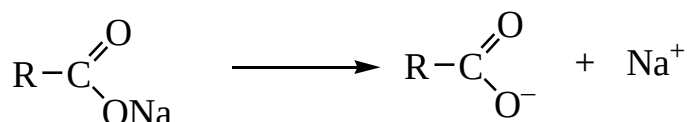
kaliy pentanoat

Dekarboksillanishi. Ishqoriy metallar tuzlarining ishqor bilan aralashmasi piroliz qilinganda dekarboksillanadi va alkanlar hosil bo'ladi:

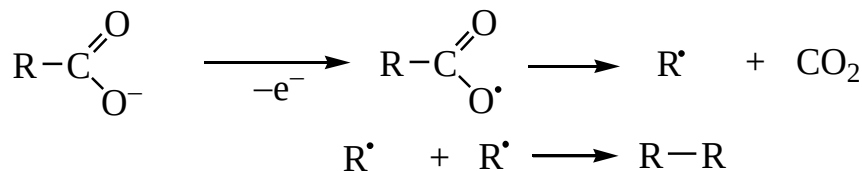


Gomolitik dekarboksillanish reaksiylarining yana ikki xili bilan tanishamiz.

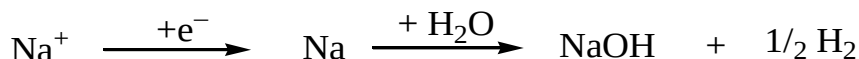
1. *Kolbe reaksiyasi (yoki elektrosintezi, 1849-yil).* Karbon kislotalar natriyli yoki kaliyli tuzlarining suvdagi eritmaları elektroliz qilinganda, anodda karboksilat-radikal dekarboksillanadi:



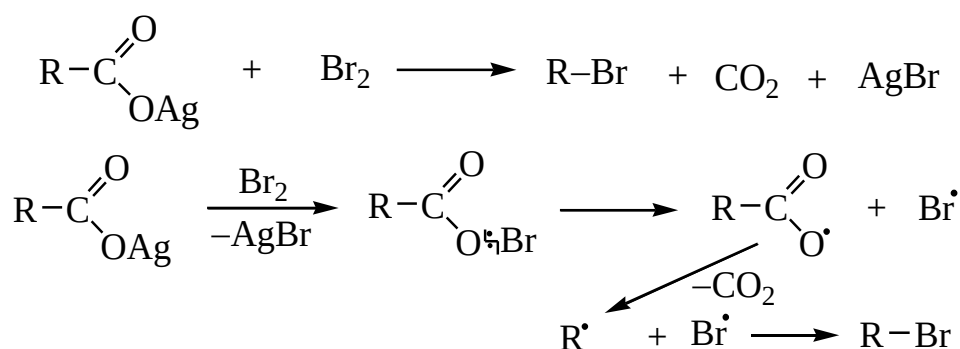
Anodda:



Katodda:



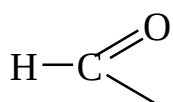
2. *Xunsdikker-Borodin reaksiyasi.* Karbon kislotalar kumushli tuzlarining brom yoki xlor ishtirokida dekarboksillanishidan alkilgalogenidlar hosil bo'ladi:



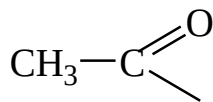
Natriy, alyuminiy, xrom, temir, mis, qo'rg'oshin va boshqa atsetatlar katta amaliy ahamiyatga ega.

14.2. Karbon kislotalarning xlorangidridlari

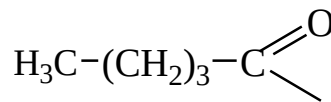
Karbon kislotalarning galogenangidridlaridan xlorangidridlar (atsilxloridlar) bilan tanishamiz. Galogenangidridlardagi galogen bilan bog'langan bir valentli qoldiq kislota radikali yoki atsil deyiladi. Atsillarning amalda qo'llaniladigan tarixiy nomlari tegishli kislotalarning lotincha nomidan olingan bo'lib, **-il** qo'shimchaga ega. Sistematik nomenklaturaga binoan esa bu radikallarning nomlari kislotalarning sistematik nomlaridan kislota so'zini **-oil** qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi:



formil
metanoil

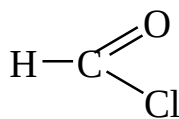


atsetil,
etanoil

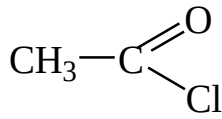


vareril,
pentanoil

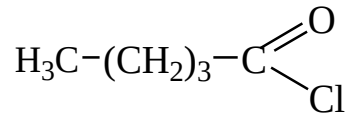
Xlorangidridlarning nomlari kislota radikallari (atsillar) nomiga xlorid so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi :



formil xlorid,
metanoil xlorid



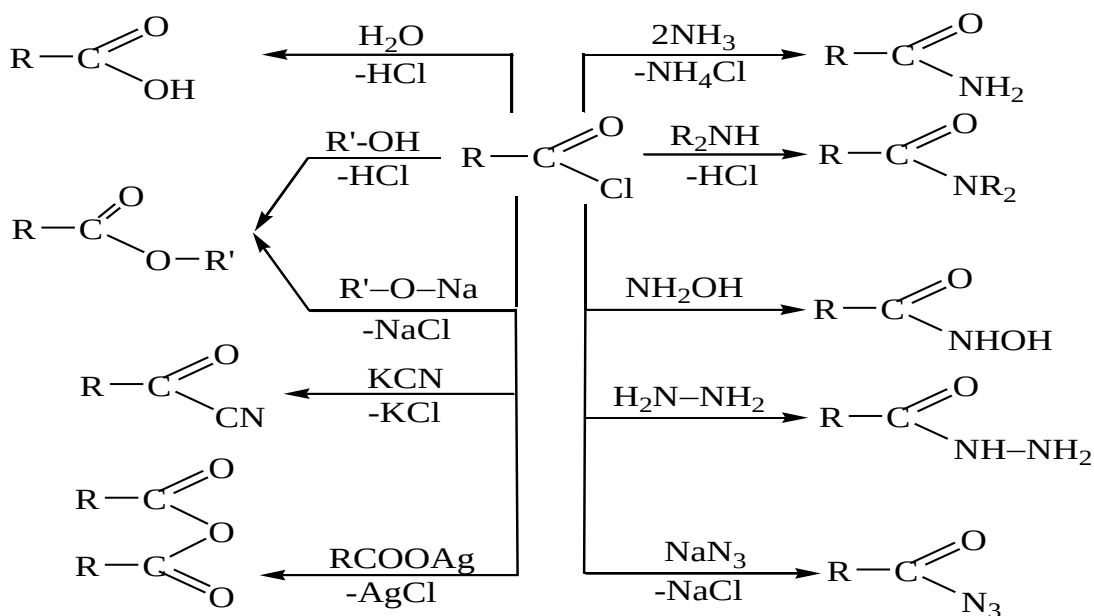
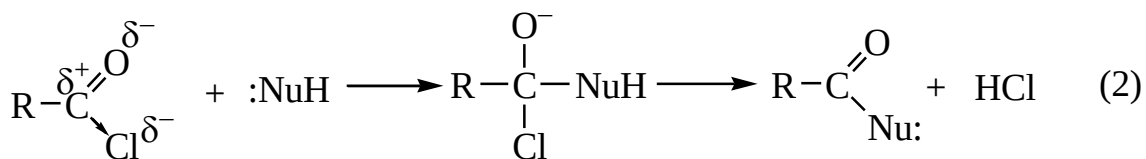
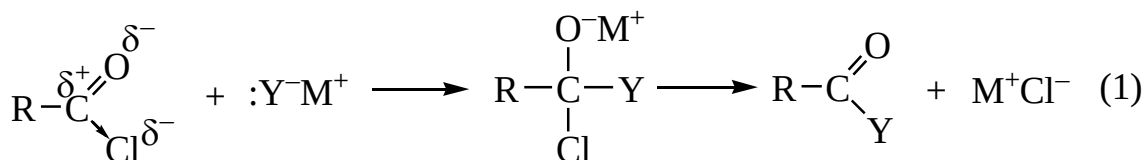
atsetil xlorid,
etanoil xlorid



valeril xlorid,
pentanoil xlorid

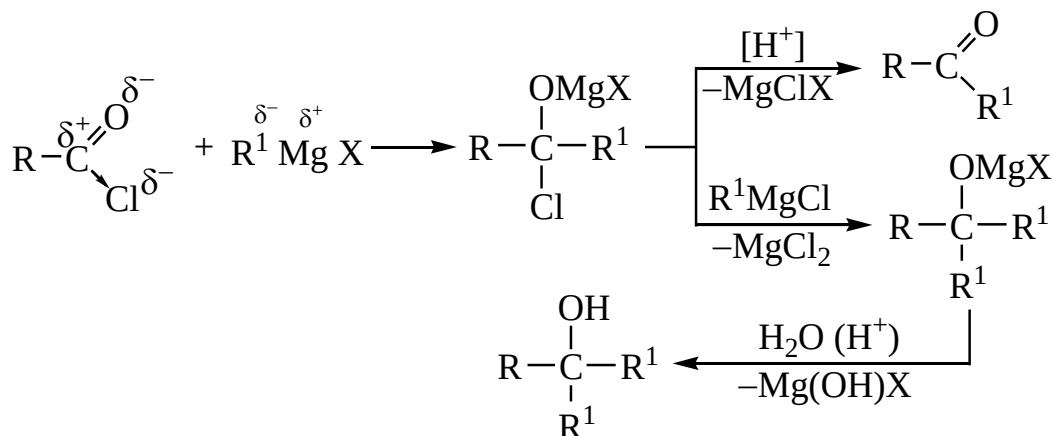
14.2.1. Olinishi

Xlorangidridlar karbon kislotalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan hosilalaridandir. Ular uchun nukleofil almashinish reaksiyalari xos. Nukleofil birikish bosqichi orqali boradigan bu reaksiyalarda xlorangidridlardagi xlor atomi xlorid-ion [(1)-reaksiya] yoki vodorod xlorid [(2)-reaksiya] holida ajraladi va uning o'rnini boshqa atom yoki guruh egallaydi:

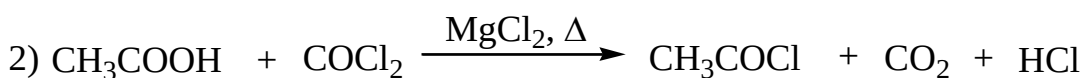
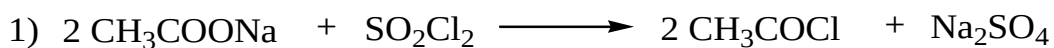


Bu nukleofil almashinish reaksiyalarida spirt, alkogolyat, ammiak, aminlar, gidrazin, gidroksilamin kabi nukleofil reagentlar molekulasida tarkibiga atsil guruhi kiritiladi. Shuning uchun xlorangidridlar atsillanish reaksiyalarida faol atsillovchi reagentlar sifatida ishlatiladi.

Magniyorganik birikmalar bilan reaksiyalari. Ekvimolyar miqdorda olingan xlorangidrid va Grinyar reaktividan asosiy mahsulot sifatida ketonlar, qo'shimcha mahsulot sifatida esa uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

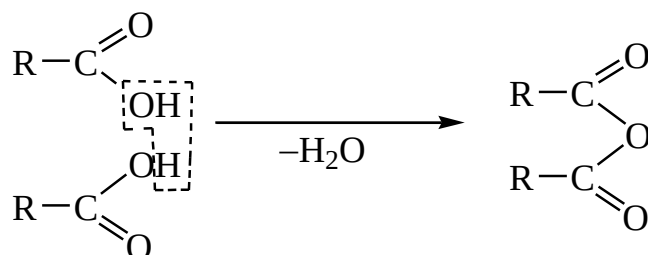


Xlorangidridlarning muhim vakili *atsetilxloriddir*. U 51,8°C da qaynaydigan, havoda tutaydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, quyidagicha olinadi:

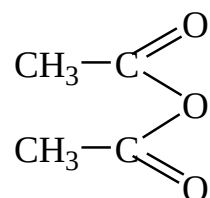


14.3. Karbon kislotalarning angidridlari

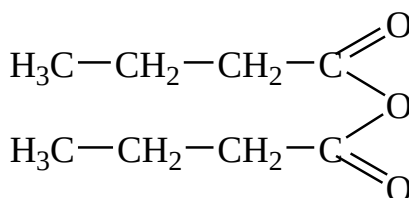
Karbon kislotalar angidridlarini ikki molekula kislolaning molekulalararo dehidratlanish mahsulotlari deb qarash mumkin:



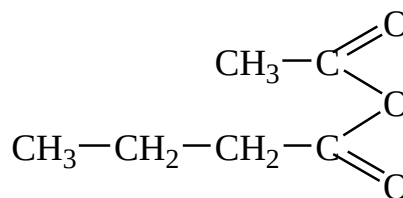
Karbon kislotalar angidridlarini nomlashda tegishli kislotalarning tarixiy va sistematik nomlaridagi kislota soʻzi angidrid bilan almashtiriladi:



sirka angidridi,
etan angidrid



n-moy angidrid,
butan angidrid

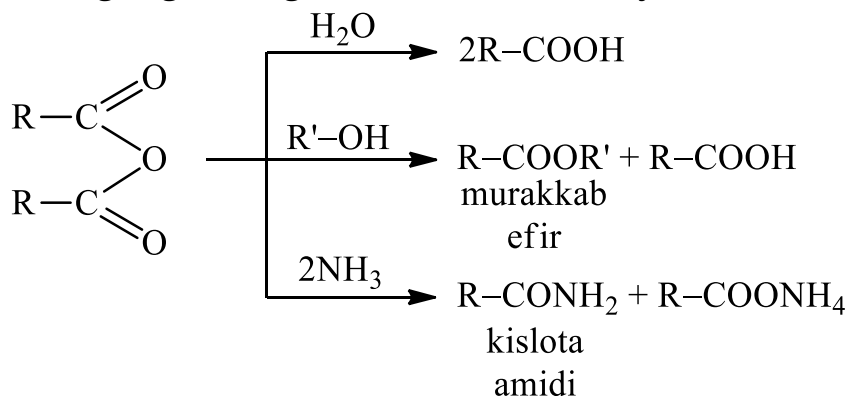


sirka-moy angidrid

Sirka va *n*-moy angidridlar sof, sirka-moy angidrid esa aralash angidrididir.

14.3.1. Kimyoviy xossalari

Karbon kislotalarning angidridlari elektrondonor (nukleofil) reagentlarni karbon kislotalar, ularning tuzlari, amidlari va murakkab efirlariga nisbatan samarali, lekin atsilgalogenidlarga nisbatan sekin atsillaydi:

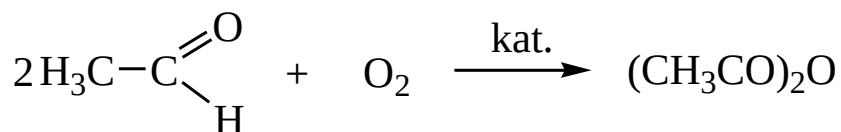


Karbon kislotalar angidridlarining muhim vakili sirka angidrididir. U 139°C da qaynaydigan, oʻtkir hidli, rangsiz suyuqlik boʻlib, sanoatda quyidagicha olinadi.

Keten va sirka kislotalardan:



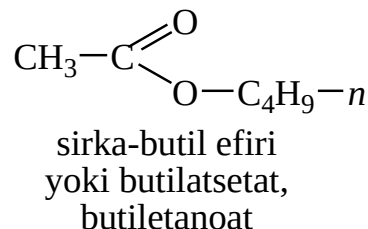
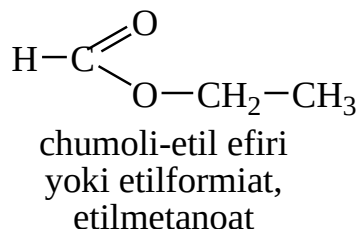
2. Sirka aldegidni kobalt va mis atsetatlari ishtirokida katalitik oksidlash:



Sirka angidrid atsillash reaksiyalarida atsetillovchi reagent, ba'zi kondensatlanish reaksiyalarida esa erituvchi sifatida ishlatiladi.

14.4. Karbon kislotalarning murakkab efirlari

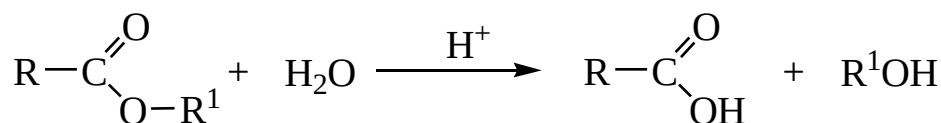
Karbon kislotalar murakkab efirlarining tarixiy nomlari ularni hosil bo'lishida qatnashgan spirt va kislotaning nomidan olinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda esa spirt radikali nomiga kislotaning nomi va **-oat** qo'shimchasi qo'shiladi:



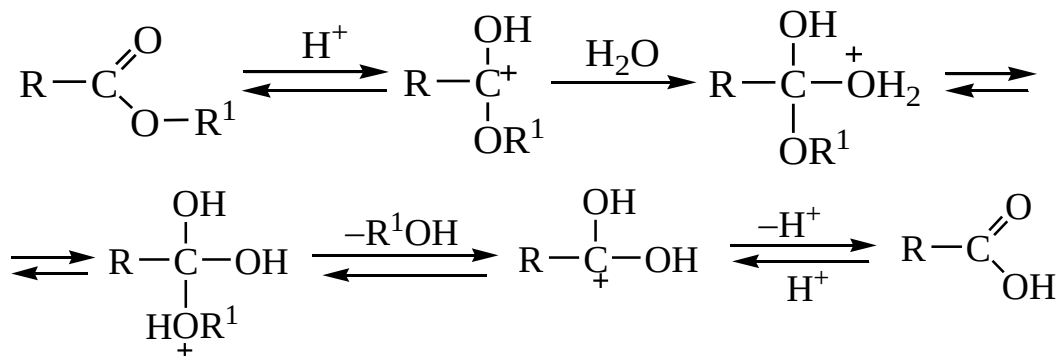
14.4.1. Kimyoviy xossalari

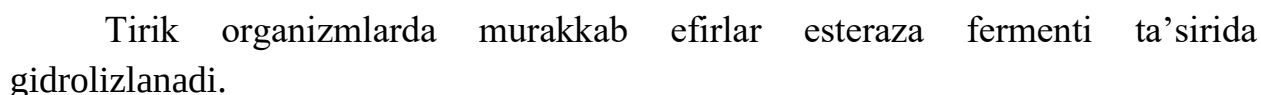
Nukleofil almashinish reaksiyalari. Murakkab efirlar turli nukleofillar bilan reaksiyaga kirishadi. Bulardan gidrolizlanish reaksiyalarini ko'rib chiqamiz. Gidroliz reaksiyalari kislotali va ishqoriy muhitda tezlashadi.

Kislotali gidroliz:



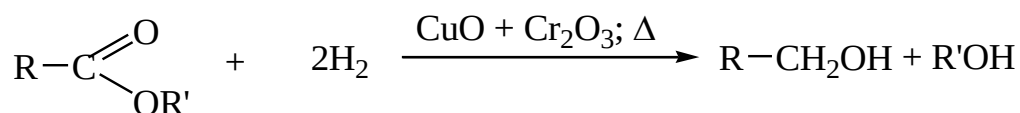
Reaksiya mexanizmi :



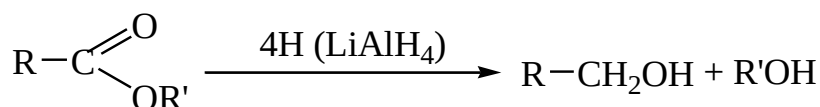
$$\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{R}^1 \end{matrix} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{R}^1\text{OH}$$

$$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+, \Delta} \text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{O-C}_4\text{H}_9\text{-}n \end{array} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Murakkab efirlarni qaytarish. Murakkab efirlar qaytarilganda birlamchi spirtlar hosil bo‘ladi. Reaksiyani quyidagi usullar bilan o‘tkazish mumkin:

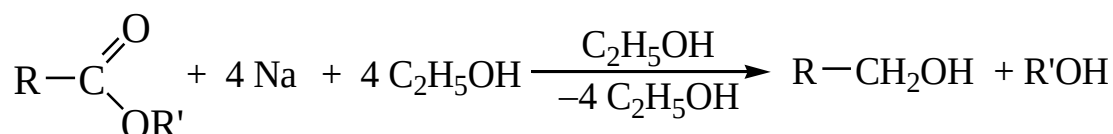
238



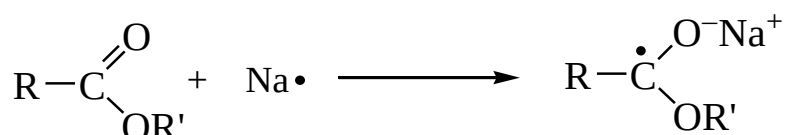
B. $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$ bilan qaytarish:



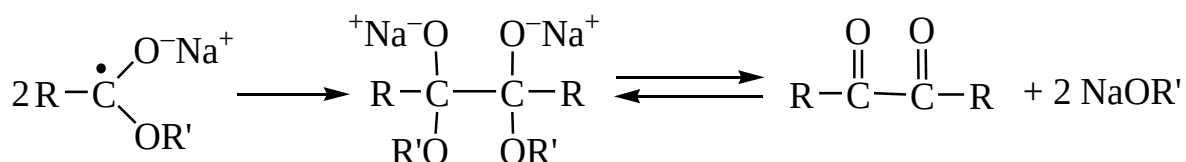
D. Natriy metalini etanolda ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan vodorod bilan qaytarish (Buvo-Blan reaksiyasi, 1903-yil):



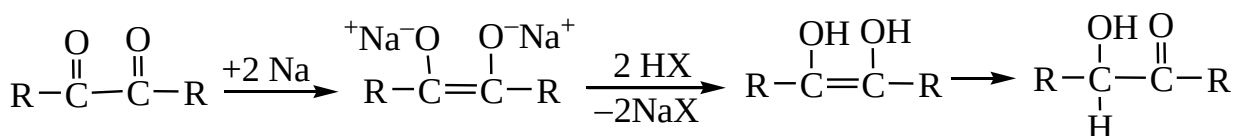
Atsiloin kondensatlanishi. Inert atmosferada murakkab efirlar natriy bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishib, atsiloin (α -gidroksiketon)larni hosil qiladi. Dastlab anion-radikal hosil bo'ladi:



Anion-radikallarning dimerlanishi natijasida oraliq mahsulot sifatida α -diketonlar hosil bo'ladi:



α -Diketonlar natriy bilan atsiloinlarga qaytariladi:



Muhim vakillari

Etilformiat (etilmetanoat). 55°C da qaynaydigan rom hidli suyuqlik. U oziq-ovqat sanoatida rom essensiyasi sifatida ishlatiladi.

Etilatsetat (etiletanoat). 78°C da qaynaydigan, xushbo'y hidli, rangsiz suyuqlik. U turli kimyoviy preparatlarni sintez qilishda, oziq-ovqat sanoati va parfyumeriyada, shuningdek, erituvchi sifatida ishlatiladi.

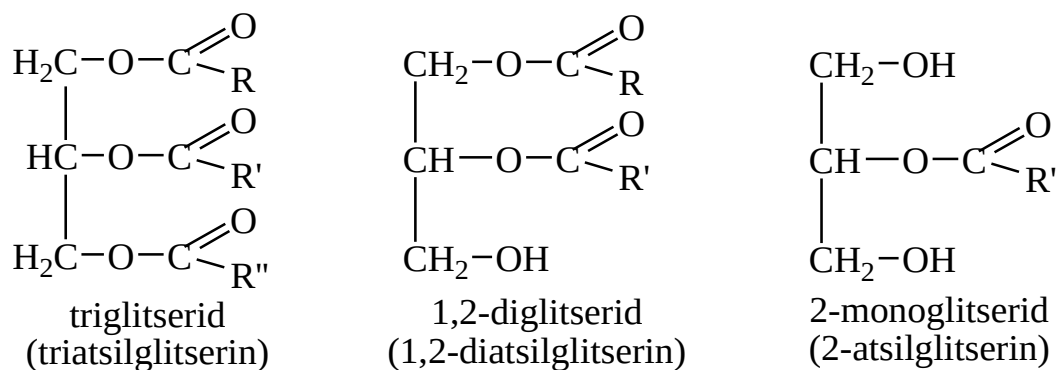
Etilbutirat (etilbutanoat). 121°C da qaynaydigan, ananas hidli, tiniq suyuqlik bo'lib, ananas essensiyasi sifatida ishlatiladi.

Izoamilatsetat (izoamiletanoat). 139°C da qaynaydigan nok hidli suyuqlik. Oziq-ovqat sanoatida (nok essensiyasi), nitrotsellyuloza va boshqa polimer moddalarning erituvchisi sifatida ishlatiladi.

Benzilasetat ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) **jasmin**, Chumoli kislota bilan feniletill spirtidan hosil bo'lgan **chumolifeniletill** efirdan **xrizantema**, **chumoli-amill** efirdan **olcha**, **sirka-amill** efirdan **banan**, **moy-etill** efirdan **o'rik**, **izovalerian izoamil (Izovalerian etill)** efirdan **olma** hidi keladi. Ushbu merakkab efirlar parfumeriya va oziq ovqat sanoatida ishlatiladi.

14.5. Yog'lar

Yog'lar glitserid (atsilglitserin)larning, ya'ni glitserin bilan yuqori molekulyar karbon kislotalarning murakkab efirlari aralashmasidir. Ularning tarkibiga asosan triglitseridlar, juda oz miqdorda di- va monoglitseridlar kiradi:



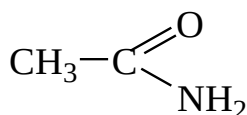
Yog'lar tarkibida 400 dan ortiq har xil tuzilishli karbon kislotalar borligi aniqlangan. Lekin ularning ko'pchiligi juda oz miqdorda uchraydi. Yog'larning asosiy karbon (yog') kislotalariga laurin, miristin, palmitin, stearin, olein, linol va linolen kislotalari kiradi. Tabiiy yog'lar asosan aralash (turli kislota qoldiqlarini tutgan) triglitseridlardan iborat. Tabiiy o'simlik triglitseridlarining 1- va 3-holatlarida asosan to'yingan kislotalarning, 2-holatida esa to'yinmagan kislotalarning qoldiqlari bo'ladi.

Qattiq yog'larning suyuq moylarga nisbatan qator afzalliklari bor. Masalan, ovqatga ishlatish qulay, qattiq yog'lardan ishlab chiqarilgan sovunlar qimmatli texnikaviy xossalarga ega. Qattiq yog'lar kam buziladi, suyuq moylar esa molekulasida qo'sh bog' bo'lgani uchun oson oksidlanadi (taxirlanib ketadi). Suyuq moylarning qattiq yog'lardan farqi shundaki, ularning tarkibida to'yinmagan (olein, linol, linolen) kislota qoldiqlari ko'p bo'ladi. Suyuq moylarni qattiq yog'larga aylantirish uchun ular gidrogenlanadi. Gidrogenlanish jarayoni maydalangan nikel katalizatorligida, 175-190°C haroratda, bir oz yuqoriroq bosim ostida boradi. Gidrogenlangan qattiq yog'lar texnik maqsadlar uchun (sovun

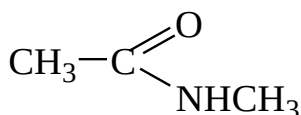
pishirishda) va margarin ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Yog' va moylar sovuq emulgatorlar ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

14.6. Karbon kislotalarning amidlari

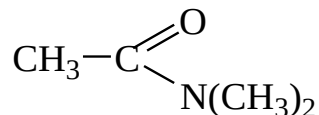
Kislota amidlarining tarixiy va sistematik nomlari tegishli karbon kislotalarning tarixiy va sistematik nomlaridan kislota so'zini **-amid** qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:



atsetamid,
etanamid



N-metilatsetamid,
N-metiletanamid

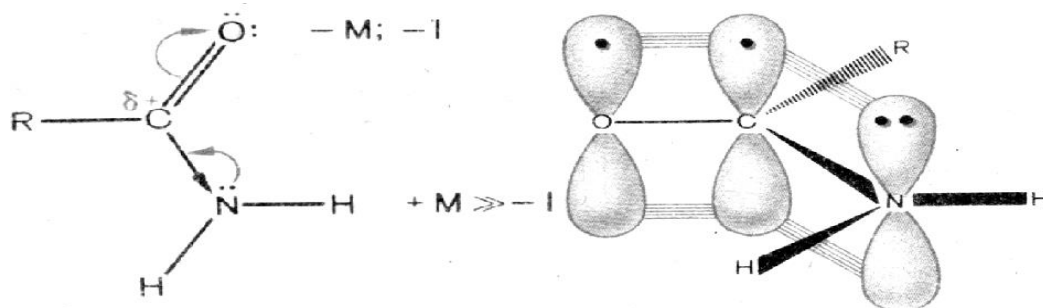


N,N-dimetilatsetamid,
N,N-dimetiletanamid

Fizikaviy va kimyoviy xossalari.

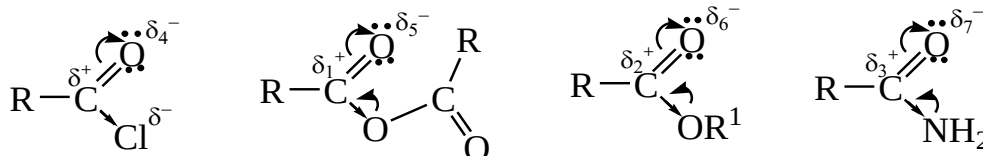
Amidlar organik erituvchilarda eriydigan rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir. Molekulasida N-H bog'lari bor amidlar molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qiladi. Shuning uchun amidlarning qaynash harorati tegishli karbon kislotalarga nisbatan yuqoriroq qiymatga ega.

Amid guruhi ($-\text{CONH}_2$) – p,π-tutashgan tizim bo'lib, uning elektron tuzilishi ko'p jihatdan karboksil guruhining tuzilishiga o'xshaydi. Amidlarda azot atomining erkin elektronlar jufti karbonil guruhining π-elektronlari bilan p,π-tutashgan (14.1-rasm).



14.1-rasm. Amid guruhining elektron tuzilishi va p,π-tutashish.

Aminoguruhning kuchli +M-effekti ta'sirida amidlar karbonilining uglerod atomidagi qisman musbat zaryad galogenangidridlar, anhidridlar va murakkab efirlardagi karbonil uglerodining musbat zaryadiga nisbatan kamaygan:



Cl, OOCR, OR^I , NH_2 qatorida bu guruhlarning:

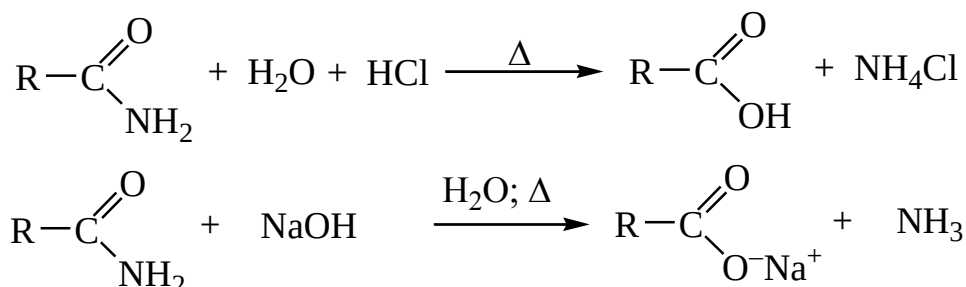
–I-effekti kamayib

$$(\delta^+ > \delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+);$$

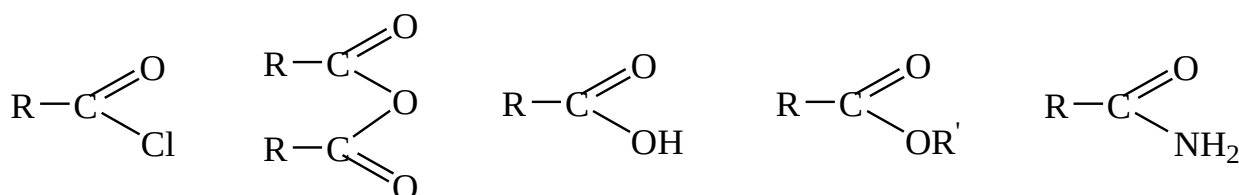
+M-effekti esa ortib boradi

$$(\delta_4^- < \delta_5^- < \delta_6^- < \delta_7^-).$$

Bunday elektron tuzilish amidlarning atsillash qobiliyatini pasaytiradi. Ular amalda atsillash reaksiyalariga kirishmaydi, karbon kislotalarning boshqa hosilalariga nisbatan qiyin gidrolizlanadi. Amidlarning gidrolizi kislota va asoslar ishtirokida olib boriladi:

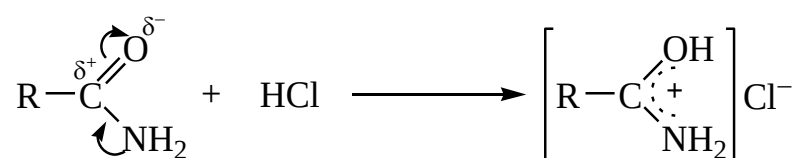


Endi karbon kislotalar va ularning hosilalari (xlorangidridlari, angidridlari, murakkab efirlari, amidlari)ning nukleofil almashinish (atsillash) reaksiyalariga kirishish qobiliyatini taqqoslaylik. Ajraladigan guruh qanchalik barqaror bo'lsa, atsillash reaksiyalari shunchalik oson boradi. Xlorangidrid va angidridlar bilan atsillashda barqaror anionlar [xlorid-ion (Cl^-) va karboksilat-ion (RCOO^-)] ajraladi. Shuning uchun ham ularning atsillash faolligi yuqori. Karbon kislota, murakkab efir va ayniqsa amidlarning atsillash reaksiyalariga kirishish qobiliyati past, chunki ajraladigan gidroksid, alkoksid va amid ionlarning barqarorligi kichik:

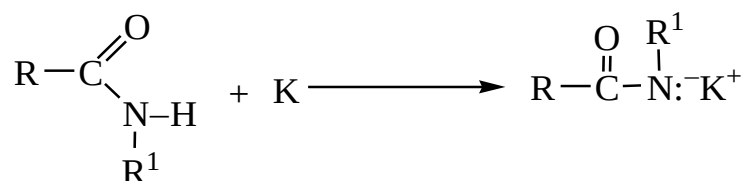


$\text{Cl}^- > \text{R}-\text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{OR}^- > \text{NH}_2^-$ qatorida birikmalarning atsillash qobiliyati pasayib, ajraladigan ionning barqarorligi kamayib boradi.

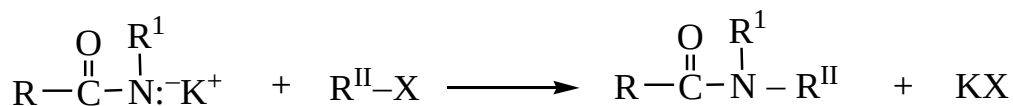
Kislota-asoslik xossasi. Amidlar aminlarga nisbatan kuchsiz asoslardir. Chunki p,π-tutashish amidlarning azot atomida elektron zichligini kamaytiradi, bu atomning asoslik xossasini yo'qotadi. Shuning uchun amidlar faqat kuchli kislotalar bilangina tuzlar hosil qiladi. Bu reaksiyalarda kislorod atomi protonlanadi:



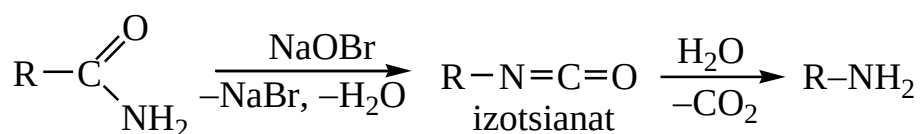
N–H bog'i bor amidlar kuchsiz NH-kislota ($\text{pK} = 25$) xossalarini namoyon qiladi. Aminoguruh vodorodini metallga almashinishidan tuzlar hosil bo'ladi:



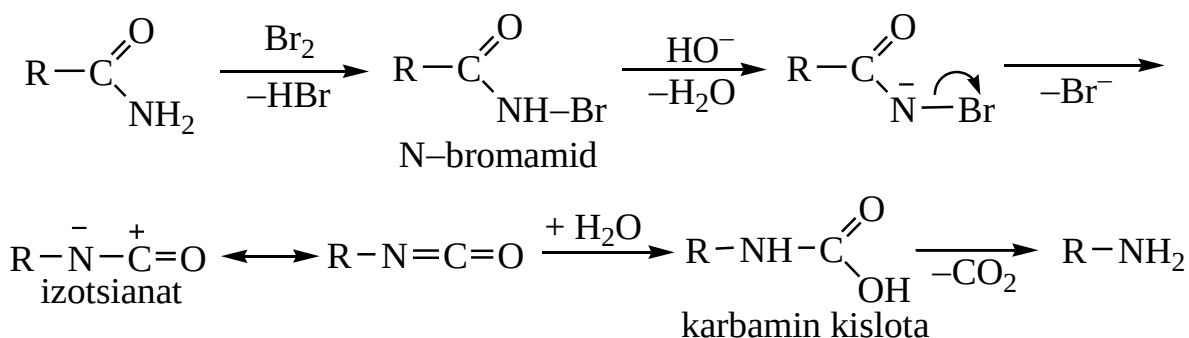
Bu tuzlarni alkillash mumkin:



Gofman qayta guruhlanishi (1881-yil). Azot atomidagi vodorodlari almashinmagan amidlar natriy gipobromit (yoki o'yuvchi natriy eritmasida brom) bilan reaksiyaga kirishganida bir atom kam uglerod tutgan aminlarga qayta guruhlanadi:



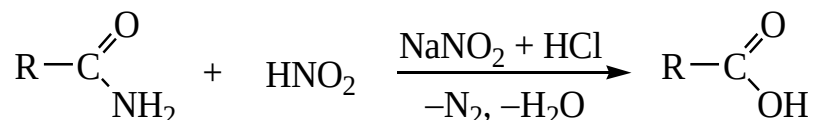
Reaksiyaning mexanizmi (Rayt, 1968-yil):

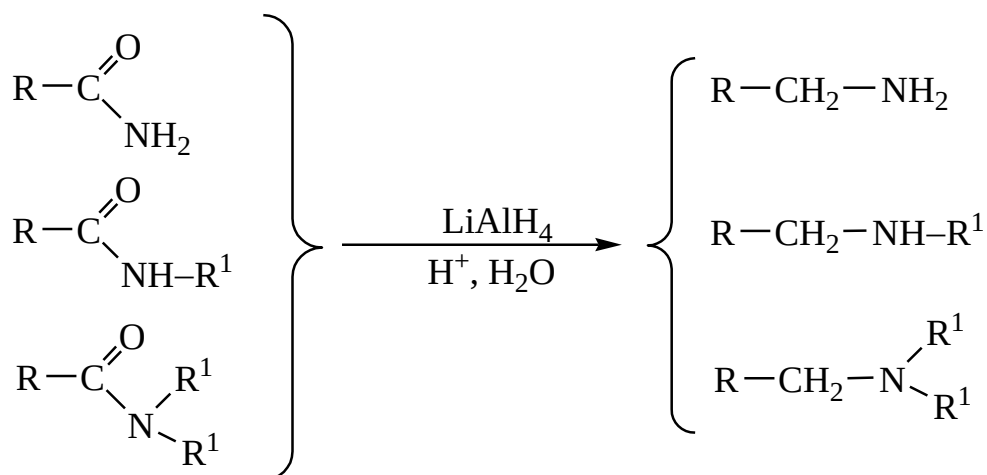


Karbon kislotalar uglerod skeletini bir uglerod atomiga qisqartirish uchun bu usuldan foydalaniladi.

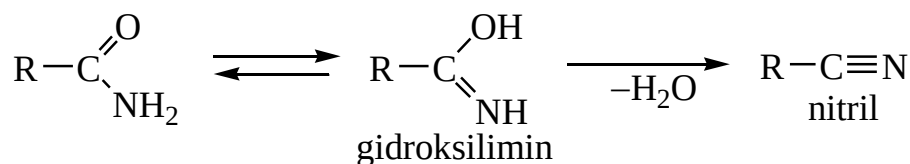
Qaytarilishi. Amidlarni litiyalyuminiygidrid yoki etanolda natriy bilan qaytarganda, shuningdek, katalitik gidrogenlaganda birlamchi aminlar, N-almashingan amidlar qaytarilganda esa ikkilamchi va uchlamchi aminlar hosil bo'ladi:

Nitrit kislota bilan reaksiyasi. Amidlarga nitrit kislota ta'sir ettirilganda dezaminlanadi va azotni ajratib, karbon kislotalarga aylanadi:





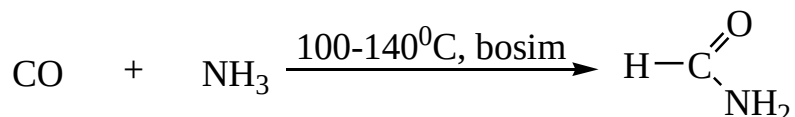
Degidratlanishi. Amidlarni fosfat angidridi bilan qizdirilganda nitrillar hosil bo'ladi:



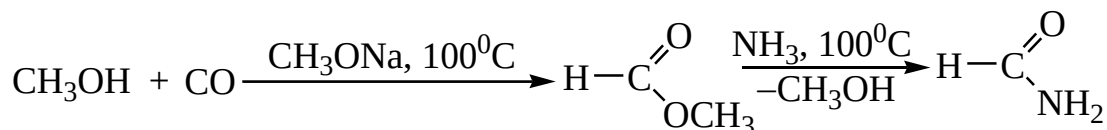
Muhim vakillari

Formamid (metanamid). 210°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda quyidagicha olinadi:

1. Ammiakni karbonillash:



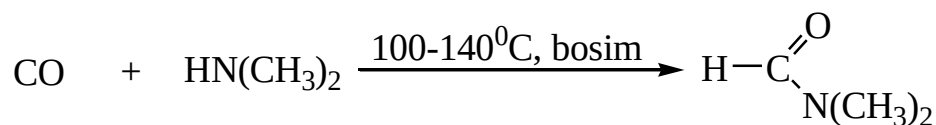
2. Metilformiat va ammiakdan olish:



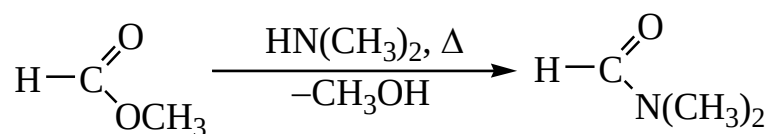
Formamidni 300°C da degidratlab, sanoatda sianid kislota olinadi. Formamid erituvchi va organik sintezda xomashyo sifatida ishlatiladi.

N,N-dimetilformamid (DMFA) 153°C da qaynaydigan, suv va organik erituvchilar bilan aralashadigan, kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik. DMFA sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi.

1. Uglerod monooksidi va dimetilamindan:



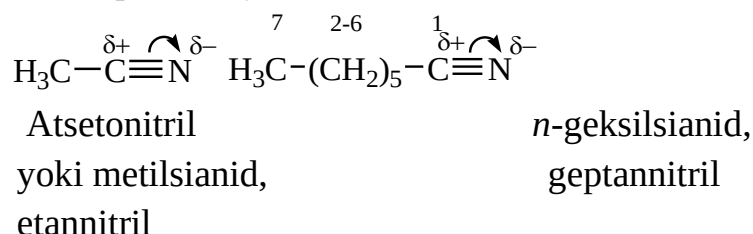
2. Dimetilamin va metilformiatdan:



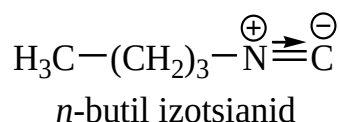
DMFA ilmiy tadqiqotlarda va sanoatda keng qo'llaniladigan qimmatbaho biqutbli aproton erituvchidir. U, shuningdek, formillash reaksiyalarida (formil guruhini kiritishda) reagent sifatida ishlatiladi.

14.7. Nitrillar (sianidlar)

Nitrillarning tarixiy nomlari uglevodorod radikallari nomiga sianid so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sian guruhining uglerod atomi o'rinbosarning bir qismi hisoblanadi va u uglerod skeleti tarkibiga kirmaydi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda sian guruhining uglerodi umumiy skeletga kiritiladi va raqamlash shu atomdan boshlanadi. Tegishli uglevodorodning nomiga nitril so'zini qo'shib aytiladi:

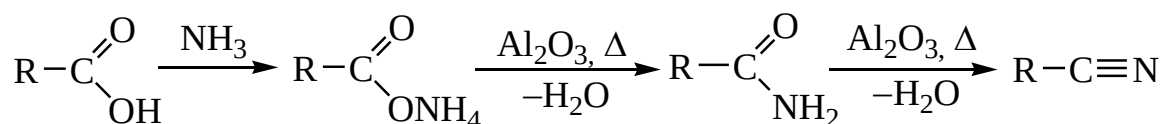


Izonitrillarni nomlashda uglevodorod radikali nomiga izotsianid so'zini qo'shib aytiladi:

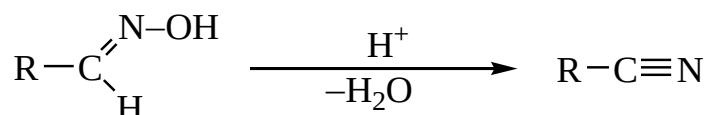


14.7.1. Olinish usullari

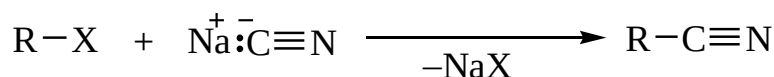
Nitrillar sanoatda karbon kislota va ammiak aralashmasini 300-400°C da katalizator (Al₂O₃) ustidan o'tkazib olinadi. Bu reaksiyada oraliq mahsulot sifatida amid hosil bo'ladi, so'ngra u degidratlanib nitrilga aylanadi:



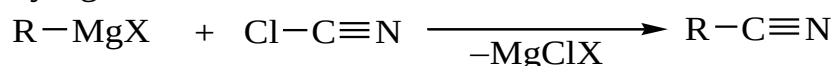
2. Aldoksimlarni kislotalar ishtirokida degidratlash:



3. Sianid kislota tuzlari (NaCN yoki KCN) ni alkillash (Kolbe):

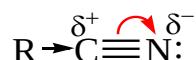


4. Magniyorganik birikma va xloriandan:

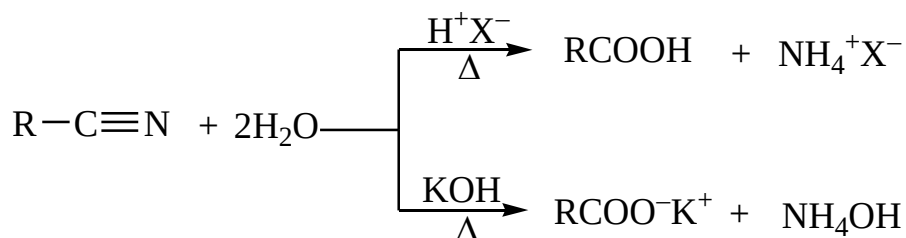


14.7.2. Xossalari

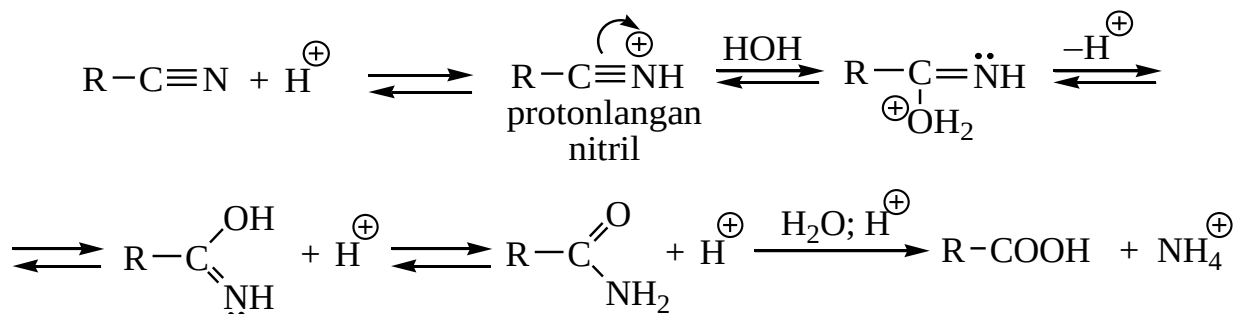
Nitrillar o'ziga xos hidli, suvda eriydigan, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Elektronakseptor sian ($-\text{C}\equiv\text{N}$) guruhidagi har ikkala atom sp-gibridlangan bo'lib, bu guruh nitroguruhga nisbatan birmuncha kuchsiz $-I$ - va $-M$ -effektlarni namoyon qiladi:



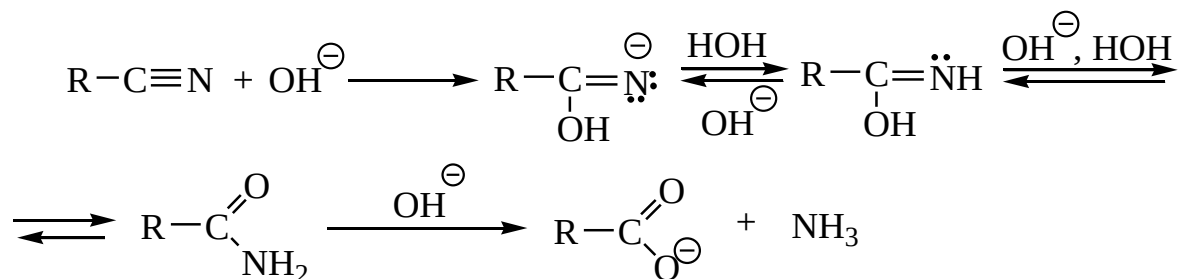
Nitrillar amidlardan ham kuchsiz N-asoslar bo'lib, $\text{C}\equiv\text{N}$ -bog'ga nukleofil birikish nitrillarning asosiy reaksiyalaridir. Mineral kislota va ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan qizdirilganda nitrillar gidrolizlanadi (sovunlanadi):



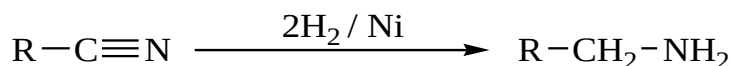
Kislotali gidroliz mexanizmi:



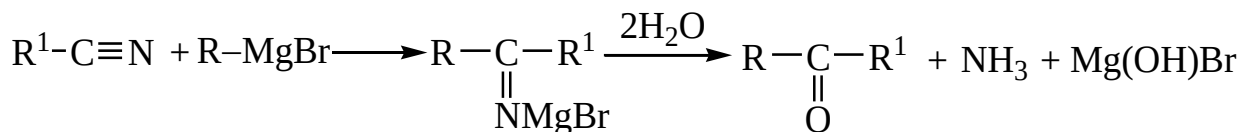
Ishqoriy gidrolizda gidroksid-ion siano-guruh uglerodiga birikib, oksiimin hosil bo'ladi. Oksiimin amidga izomerlanadi. Amidning gidrolizidan karbon kislota va ammiak hosil bo'ladi:



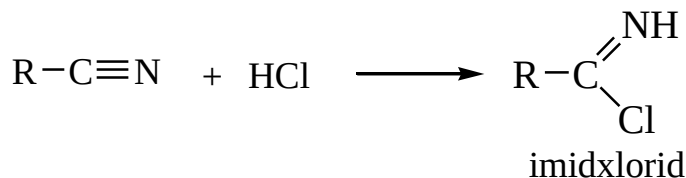
Nitrillar litiyaluminiygidrid, spirtida natriy bilan yoki katalitik qaytarilganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



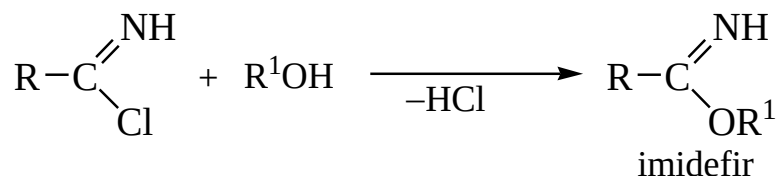
Nitrillarga magniyorganik birikmalar ta'sir ettirib, ketonlar olish mumkin:



Nitrillar HCl ni biriktirib, imidxloridlarni hosil qiladi:

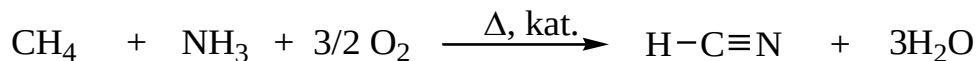


Imidxloridlar xlorangidridlarning analoglari bo'lib, spirtlar bilan reaksiyaga kirishganda imidefirlar hosil bo'ladi:



Muhim vakillari

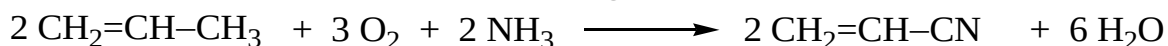
Vodorod sianid (sianid kislota, formonitril)ni chumoli kislotaning nitrili deb qarash mumkin. U sanoatda quyidagicha olinadi:



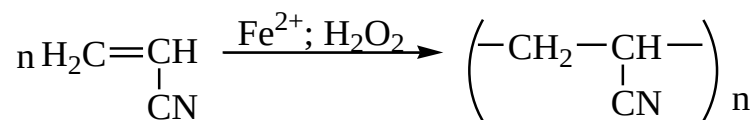
Vodorod sianid 25,6°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, juda zaharli, rangsiz suyuqlik. U suvdagi eritmalarida sekin gidrolizlanib, formamid va ammoniy formiatga aylanadi.

Atsetonitril (etannitril).82°C da qaynaydigan, kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, erituvchi sifatida ishlatiladi. O'zi ham suv va organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi. Sanoatda atsetonitril sirka kislota va ammiak aralashmasidan katalitik usulda sintez qilinadi.

Akrilonitril (propennitril).78°C da qaynaydigan, suvda eriydigan, yoqimli hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda propilenni oksidlab-ammonolizlash bilan olinadi. Reaksiya vismut, molibden tuzlari va boshqa elementlardan iborat ko'p komponentli katalizator ishtirokida, 400-450°C haroratda olib boriladi. Bu eng arzon va xavfsiz usul bo'lib, akrilonitrilning unumi 70 % ni tashkil etadi:



Akrilonitrilni Fenton reaktivi (FeSO₄ va H₂O₂) initsiatorligida radikal polimerlanishidan poliakrilonitril hosil bo'ladi:



Poliakrilonitrildan “akrilan”, “orlon”, “nitron” yoki sun’iy jun deb ataladigan sintetik tola tayyorlanadi.

Malon kislota dinitrili (malondinitril) faol metilen guruhi tutgan CH-kislotadir ($\text{pK}_\alpha \approx 11$), oson anion hosil qiluvchi kuchli C-nukleofil reagent hisoblanadi. U organik sintezda bir nechta sian guruhi tutgan moddalar va geterotsiklik birikmalar olish uchun qo‘llaniladi.

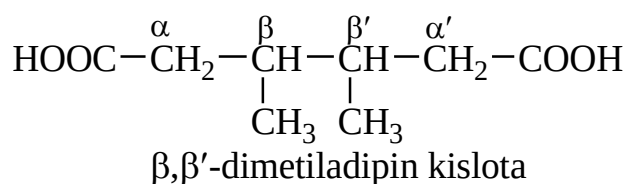
15-BOB. TO‘YINGAN DIKARBON KISLOTALAR

Molekulasida ikkita karboksil guruhini tutgan kislotalarga ikki asosli (yoki dikarbon) kislotalar deyiladi. Karboksil guruhlari bilan bog‘langan uglevodorod radikalining tabiatiga ko‘ra dikarbon kislotalar ochiq zanjirli va halqali, shuningdek, to‘yingan va to‘yinmagan bo‘lishi mumkin. Ochiq zanjirli to‘yingan dikarbon kislotalarning umumiy formulasi $\text{HOOC}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COOH}$

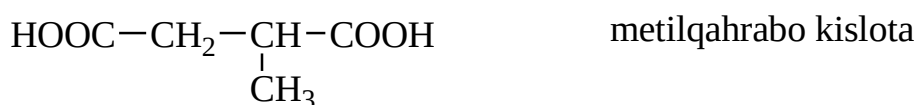
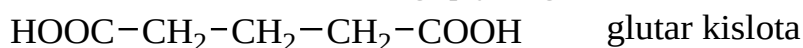
15.1. Nomlanishi va izomeriyasi

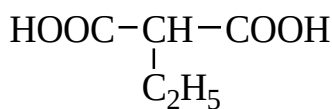
To‘yingan dikarbon kislotalarning dastlabki to‘qqizta (C_2-C_{10}) vakili trivial nomlarga ega (15.1-jadval).

Ratsional nomenklaturaga ko‘ra uglerod zanjiri tarmoqlanmagan dikarbon kislotalarning nomlari tegishli alkan nomiga - **dikarbon kislota** so‘zlarini qo‘shish bilan hosil qilinadi. Uglerod atomlari sonini hisoblaganda karboksil guruhlarning uglerodlari hisobga olinmaydi. Uglerod zanjiri tarmoqlangan dikarbon kislotalarni nomlashda tegishli normal tuzilishli dikarbon kislotalarning trivial nomlari asos qilib olinadi. O‘rinbosarlarning zanjirdagi holati α -, β -, γ - va hokazo bilan ko‘rsatiladi:

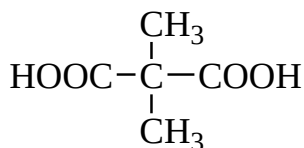


To‘yingan dikarbon kislotalarning izomeriyasi karboksil guruhi bilan bog‘langan uglerod zanjirining tuzilishiga bog‘liq. Masalan, $\text{HOOC}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{COOH}$ tarkibli dikarbon kislotaning quyidagi tuzilish izomerlari mavjud:





etilmalon kislota



dimetilmalon kislota

15.1-jadval

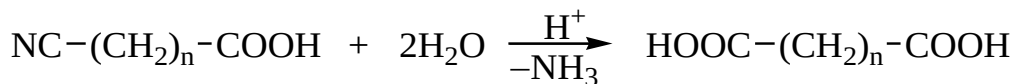
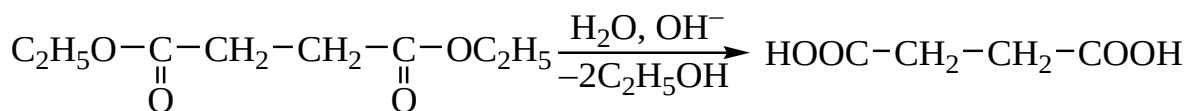
Ba'zi dikarbon kislotalarning nomlari

Formulasi	Nomi		
	trivial	Ratsional	sistematik
HOOC-COOH	Oksalat (shovul) kislota	—	Etandikislota
HOOC-CH ₂ -COOH	Malon kislota	Metandikarbon kislota	Propandikislota
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Qahrabo kislota	1,2-etandikarbon kislota	Butandikislota
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Glutar kislota	1,3-propandikarbon kislota	Pentandikislota
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Adipin kislota	1,4-butandikarbon kislota	Geksandikislota
HOOC-(CH ₂) ₅ -COOH	Pimelin kislota	1,5-pentandikarbon kislota	Geptandikislota
HOOC-(CH ₂) ₆ -COOH	Po'kak kislota	1,6-geksandikarbon kislota	Oktandikislota
HOOC-(CH ₂) ₇ -COOH	Azelain kislota	1,7-geptandikarbon kislota	Nonandi kislota
HOOC-(CH ₂) ₈ -COOH	Sebatsin kislota	1,8-oktandikarbon kislota	Dekandi kislota

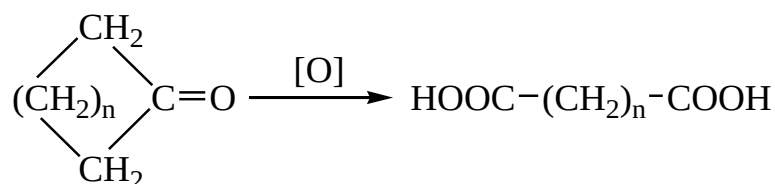
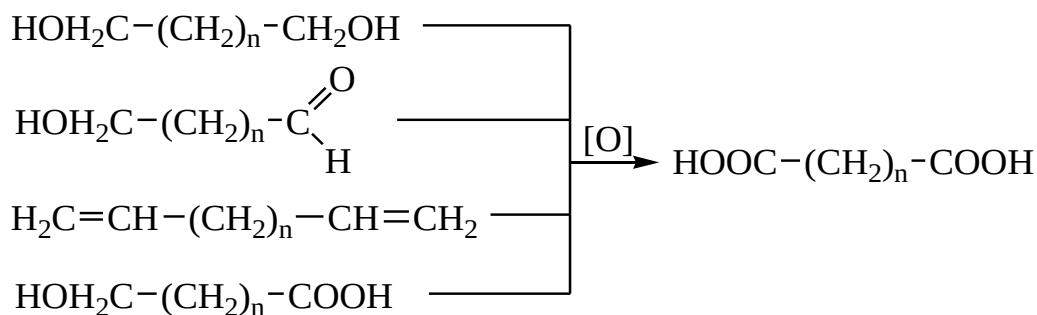
15.2. Olinish usullari

To'yingan dikarbon kislotalarning ayrim vakillari (oksalat, malon va qahrabo kislotalar) tuzlar holida o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Ularning sintetik olinish usullari to'yingan monokarbon kislotalarning olinish usullariga o'xshaydi. Lekin dikarbon kislotalarni olishda dastlabki mahsulot sifatida karboksil guruhga aylanish qobiliyatiga ega ikkita funksional guruhi bor birikmalar ishlatiladi.

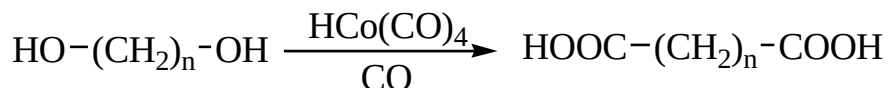
1. Dikarbon kislotalarning hosilalari va siankarbon kislotalarni gidrolizlash:



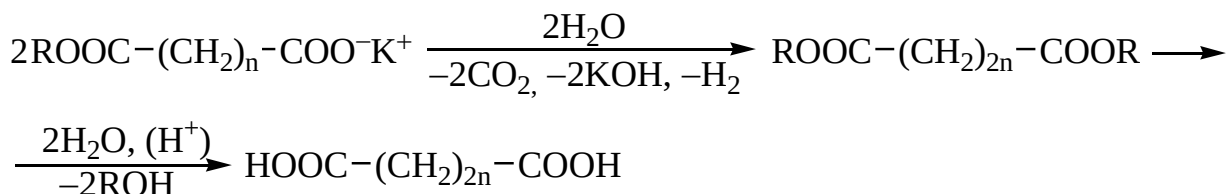
2. Ikkala gidroksil guruhi ham birlamchi uglerod atomlari bilan bog'langan glikollar, shuningdek, gidroksikislotalar, aldegidospirtlar, alkadiyenlar va halqali ketonlarni oksidlash:



3. Diollarni karbonillash:

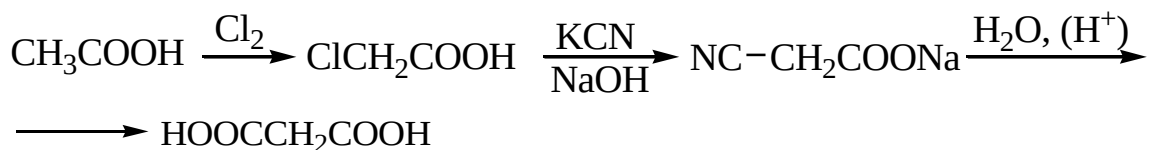


4. Dikarbon kislotalar monoefirlari (nordon efirlari) kaliyli tuzlarining suvdagi eritmalarini elektroliz qilish (Krum-Braun va Uoker, 1891, 1893-yillar).



Krum-Braun va Uoker sintezi Kolbening elektrosinteziga o'xshaydi.

5. Sintetik usullar kombinatsiyasini qo'llab, sanoatda ayrim dikarbon kislotalar olinadi:



6. Malon efiri yordamida sintez qilish (376-379-betlar).

7. Atsetosirka efir yordamida sintez qilish (463-465-betlar).

Muhim dikarbon kislotalarning maxsus olinish usullari bilan alohida tanishamiz.

15.3. Fizikaviy xossalari

Barcha ikki asosli kislotalar rangsiz kristall moddalar bo'lib, ularning quyi vakillari suvda yaxshi eriydi. Molekulyar massasining oshib borishi bilan dikarbon kislotalarning eruvchanligi kamayadi. Ba'zi dikarbon kislotalarning suyuqlanish harorati va pK_a qiymatlari 15.2-jadvalda keltirilgan.

15.2-jadval

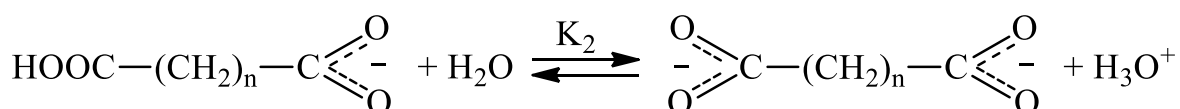
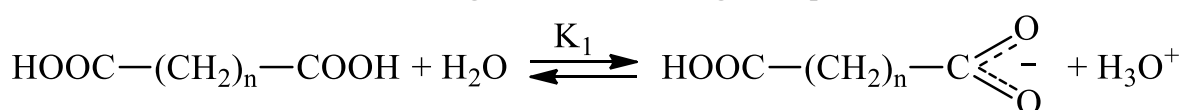
Ba'zi to'yingan dikarbon kislotalarning suyuqlanish harorati va pK_a qiymatlari

Kislotalarning nomi	Suyuqlanish harorati, °C	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$
Oksalat	189,5	1,27	4,27
Malon	135,6	2,86	5,70
Qahrabo	185	4,21	5,64
Glutar	97,5	4,34	5,27
Adipin	153	4,41	5,28
Pimelin	104	-	-
Po'kak	144	-	-

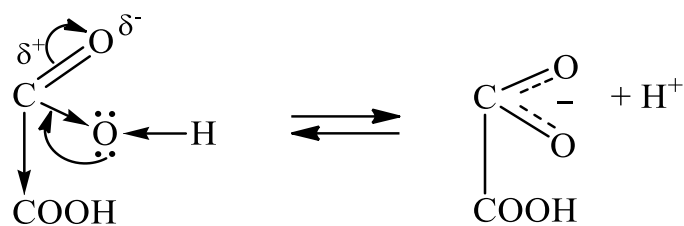
15.4. Kimyoviy xossalari

Dikarbon kislotalarning kuchi va xarakterli kimyoviy xossalari asosan, ular molekulasidagi ikkita karboksil guruhining bir-biriga nisbatan joylashishiga bog'liq.

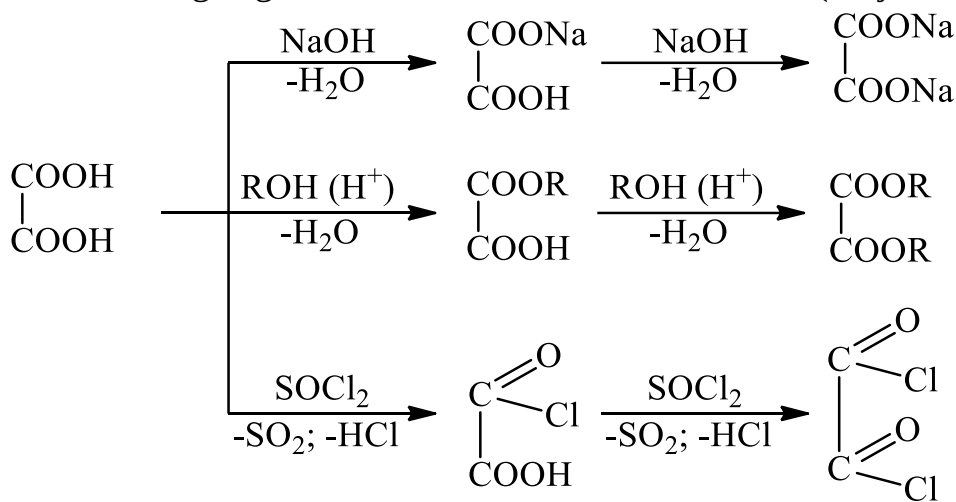
Dikarbonkislotalarsuvdagieritmadaionlarga bosqichli dissotsilanadi:



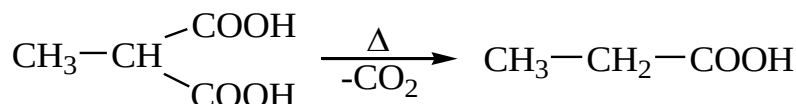
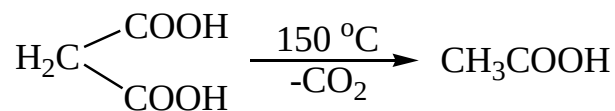
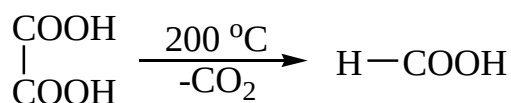
Bu yerda K_1 va K_2 tegishli ravishda birinchi va ikkinchi karboksilning dissotsilanish konstantasi. Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlaridan bittasi elektronlarning akseptori sifatida induktiv ta'sir qilib, ikkinchisining ionlanishini osonlashtiradi. Hosil bo'lgan karboksilat-anion karboksil guruhining dissotsilanish qobiliyatini pasaytirgani uchun ikkinchi protonning ajralishi qiyinlashadi, shuning uchun $K_1 > K_2$:



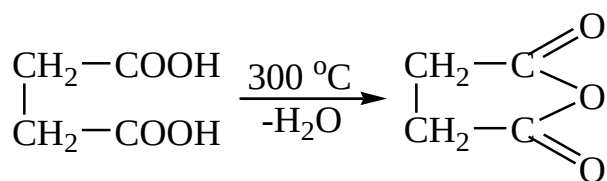
Dikarbon kislotalar tegishli monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Karboksil guruhlar qanchalik yaqin joylashsa, ular bir-biriga shunchalik kuchli ta'sir qiladi. Shuning uchun ham to'yingan dikarbon kislotalarning eng kuchlisi oksalat kislota hisoblanadi (18-jadvalga qarang).



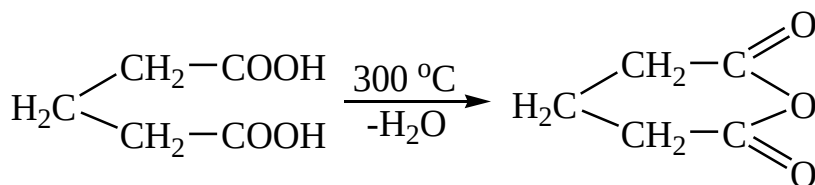
Yuqoridagi reaksiyalardan ko'rinadiki, dikarbon kislotalar monokarbon kislotalar uchun xarakterli bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular bitta yoki ikkala karboksil guruhi hisobidan tuz, efir, amid, galogenangidrid va hokazolarni hosil qiladi. Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishining ta'siri avvalo ularning qizdirishga turlicha munosabatida namoyon bo'ladi. Oksalat, malon, alkilmalon va dialkilmalon kislotalar qizdirilganda dekarboksillanib, monokarbon kislotalarga aylanadi:



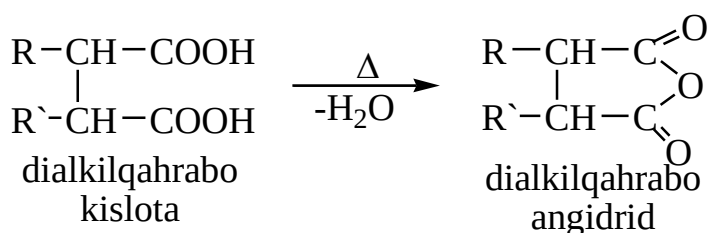
Qahrabo va glutar kislotalar, shuningdek, ularning gomologlari qizdirilganda suv molekulasini ajralib, halqali angidridlar hosil bo'ladi:



qahrabo
angidrid



glutar angidrid

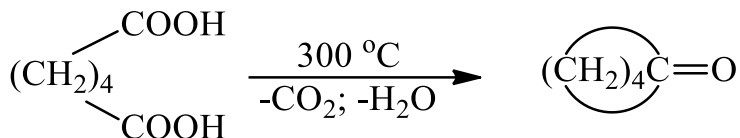


dialkilqahrabo
kislota

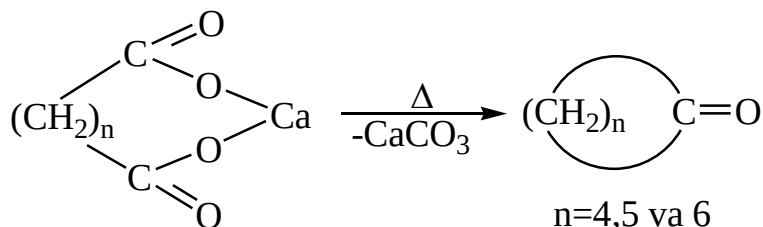
dialkilqahrabo
angidrid

Dikarbon kislotalardan faqat qahrabo, glutar kislotalar va ularning gomologlarigina angidrid hosil qila olishi, bu kislotalardagi karboksil guruhlarining fazoda bir-biriga yaqin joylashganligi hamda hosil bo'ladigan besh va olti a'zoli halqalarning barqarorligi bilan tushuntiriladi.

Adipin, pimelin va po'kak kislotalarni 300°C gacha qizdirganda CO₂ va suv ajralib, halqali ketonlar (sikloalkanonlar) hosil bo'ladi:



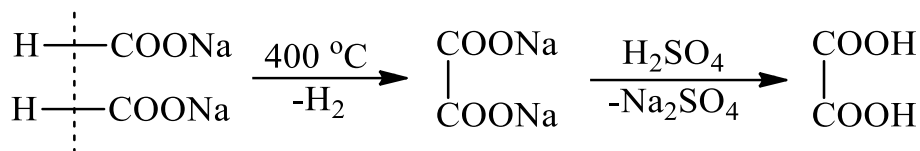
Adipin, pimelin va po'kak kislotalarning kalsiyli tuzlari piroliz qilinganda ham halqali ketonlar hosil bo'ladi:



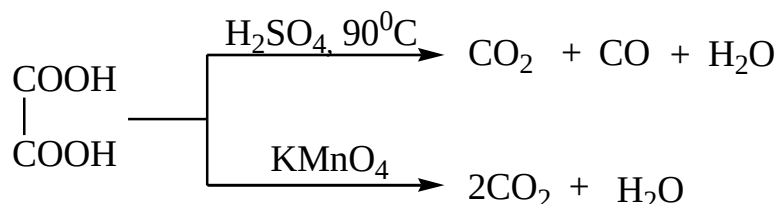
n=4,5 va 6

Muhim vakillari va ularning o'ziga xos kimyoviy xususiyatlari

Oksalat kislota 189°C da suyuqlanadigan, suvda va spirta eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, ko'p o'simliklarda uchraydi. Sanoatda u natriy formiatdan olinadi:

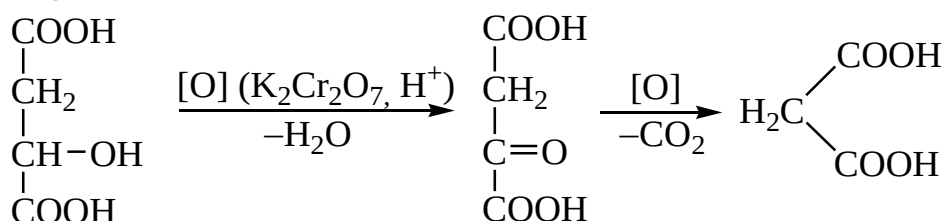


Oksalat kislota boshqa kislotalardan angidrid hosil qilmasligi va oson oksidlanishi bilan farq qiladi:

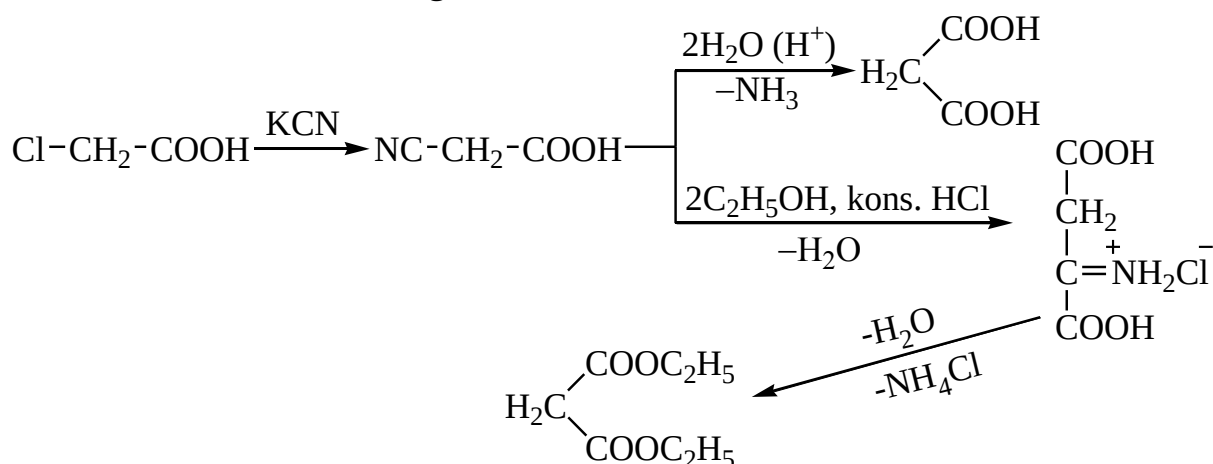


Oksalat kislota uranni tozalashda, yog'ochni qayta ishlash sanoatida, dehidratlash jarayonlarida, bo'yoq va to'qimachilik sanoatida, siyohlar tayyorlashda, analitik kimyoda reagent sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Shuningdek, emalli buyumlarni tozalashda ishlatiladi.

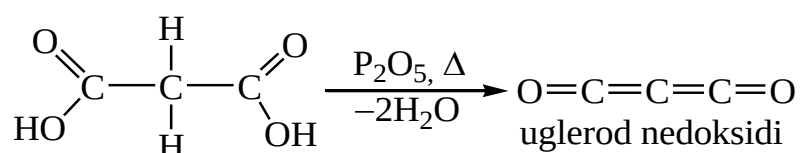
Malon kislota 134°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan rangsiz kristall modda bo'lib, qand lavlagi shirasida uchraydi. U birinchi marta olma kislotani oksidlab olingan:



Malon kislota va uning dietil efiri sanoatda xlorsirka kislotadan olinadi:

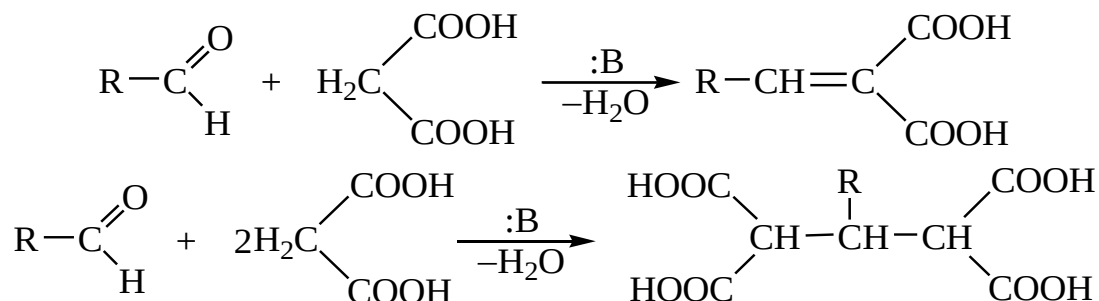


Malon kislotani fosfat angidrid bilan qizdirganda uglerod nedoksidi hosil bo'ladi:



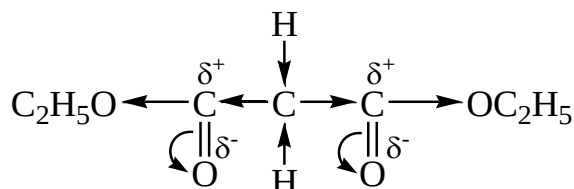
Uglerod nedoksidi diketen xossalariga ega zaharli gaz bo'lib, preparativ organik kimyoda qo'llaniladi.

Malon kislota asoslar ishtirokida faol metilen guruhi vodorodlari hisobiga aldegid va ketonlar bilan reaksiyaga kirishadi. Reagentlarning nisbati va reaksiya sharoitiga qarab, to'yingan va to'yinmagan karbon kislotalar hosil bo'ladi:

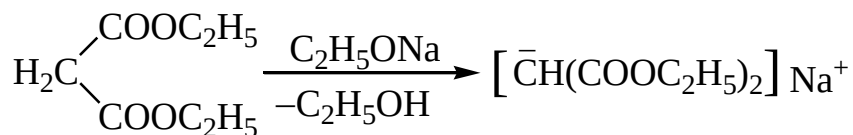


Malon kislota organik sintezda aminokarbon kislotalar va dorivor moddalarni olishda ishlatiladi. Ayniqsa, uning dietil efiri (malon efir deb yuritiladi) katta ahamiyatga ega. Malon efir 198°C da qaynaydigan, meva hidli suyuqlik bo'lib, mono- va dikarbon kislotalar, to'yinmagan karbon kislotalar, aminokislotalar va boshqa birikmalarni olishda keng qo'llaniladi.

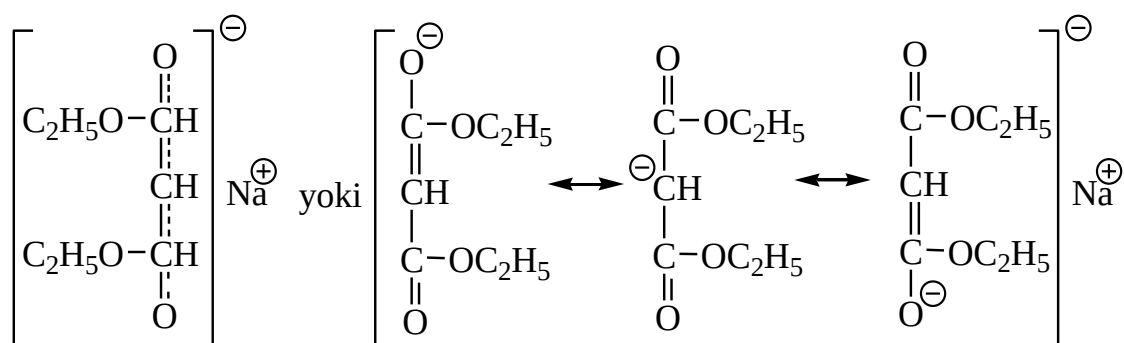
Malon efirdagi metilen guruh vodorodlari ikkita elektronakseptor COOC₂H₅ guruhlar bilan σ,π-tutatishda bo'lgani, bu guruhlarining kuchli –I-ta'siri va barqaror mezomer ionlarning hosil bo'lish imkoniyati borligi natijasida yuqori faollikka ega:



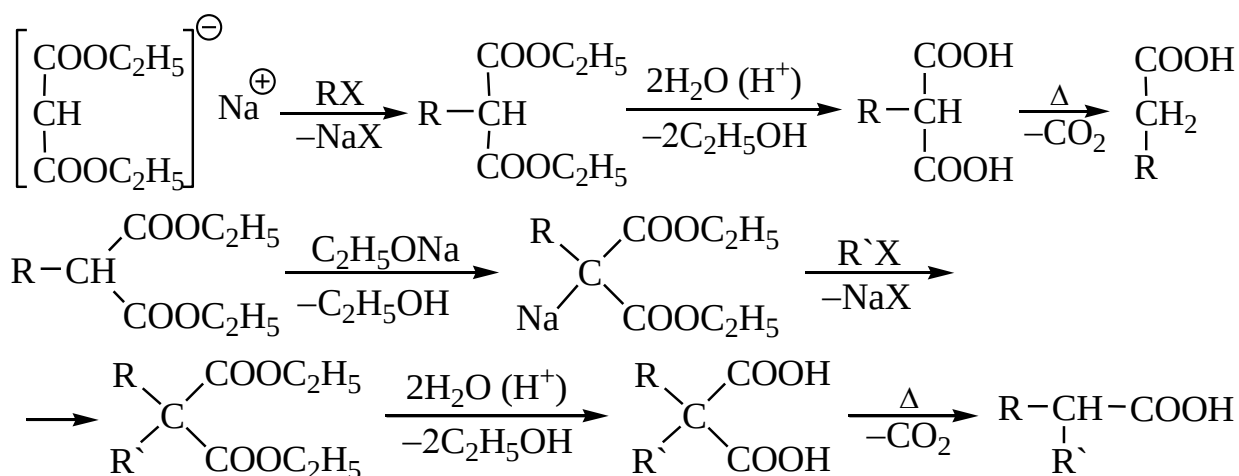
Shuning uchun malon efir CH–kislota (pK_a=13,5) hisoblanadi. Malon efirga spirt ishtirokida natriy metalli yoki natriy alkogolyat ta'sir ettirilsa, metilen guruhining harakatchan vodorod atomi natriyga almashinib, ionli tuzilishga ega natriymalon efiri hosil bo'ladi:



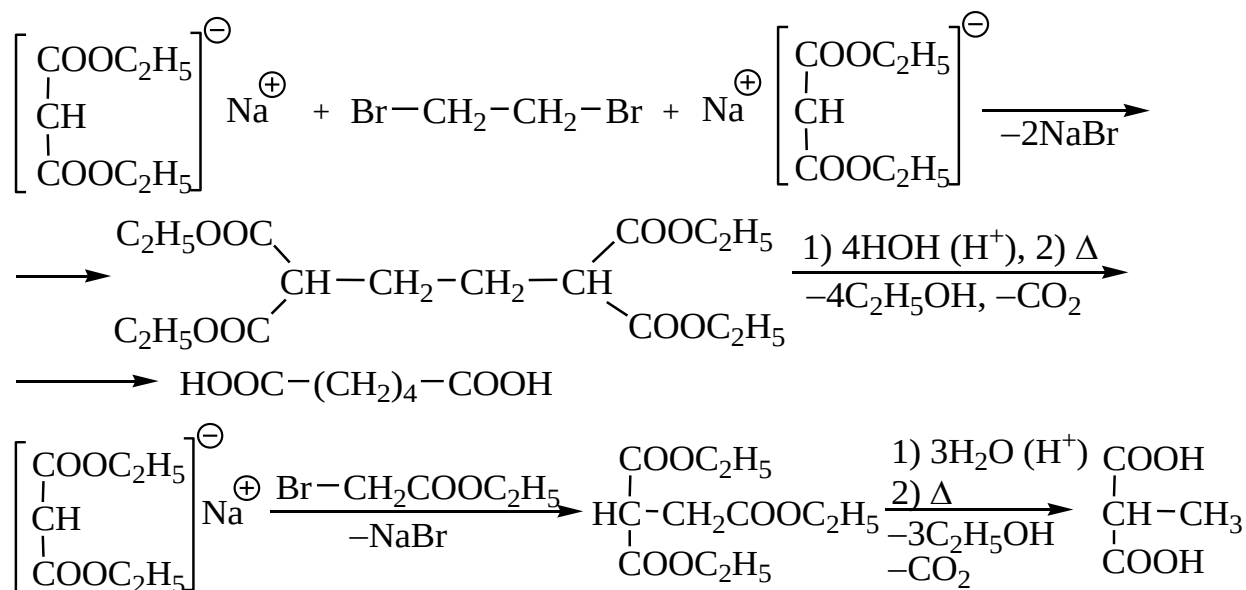
Hosil bo'lgan anion [CH(COOC₂H₅)₂][–] mezomer ta'sir tufayli yuqori barqarorlikka ega bo'lib, kuchli elektrofil reagent hisoblanadi. Natriymalon efiri anionining tuzilishini manfiy zaryadi delokallashtirgan bitta formula yoki lokallashtirgan zaryadli uchta rezonans formulalar bilan tasvirlash mumkin:



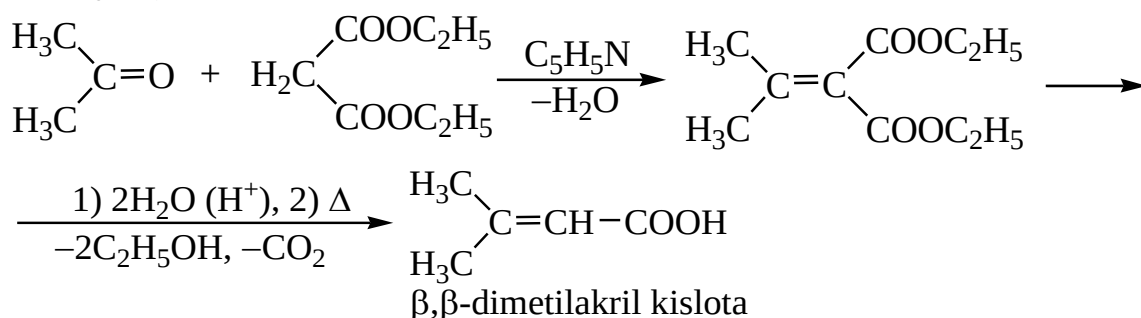
Natriymalon efiri alkil galogenidlar bilan nukleofil mexanizmida (nukleofil reagent – karbanion) reaksiyaga kirishib, alkilmalon efirlarni hosil qiladi. Alkilmalon efirlarni avval gidrolizlab, so‘ngra dekarboksillaganda monokarbon kislotalar hosil bo‘ladi:



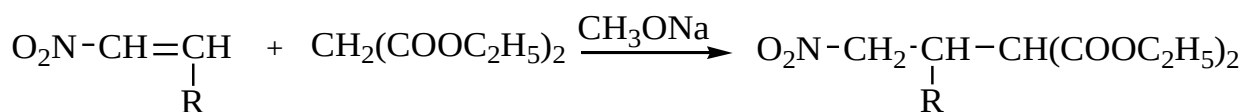
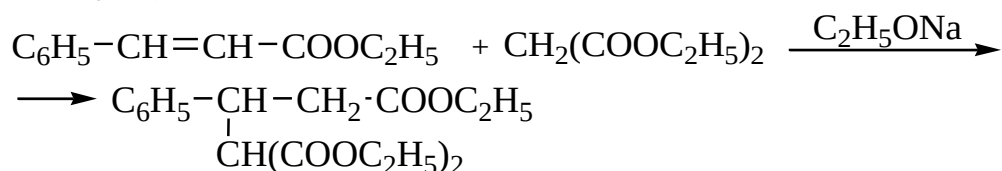
Natriymalon efiri bilan digalogenalkanlar yoki galoidkislotalarning efirlari reaksiyaga kirishganda dikarbon kislotalar hosil bo‘ladi:



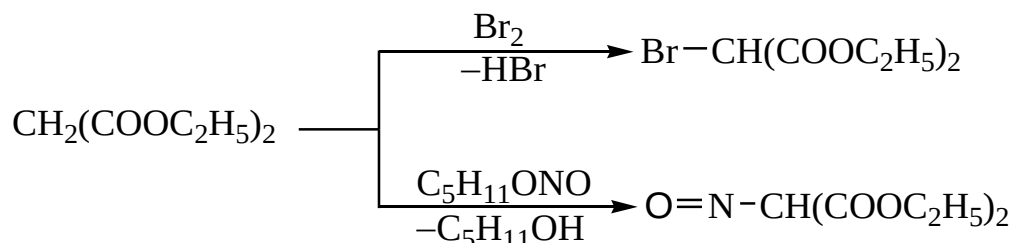
Malon efirning ikkilamchi aminlar ishtirokida aldegid va ketonlar bilan kondensatlanishi asosida to'yinmagan karbon kislotalar olinadi (Knyovenagel reaksiyasi):



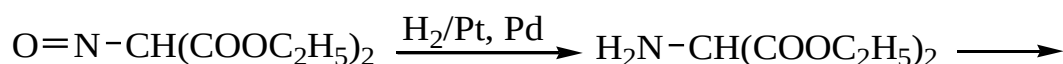
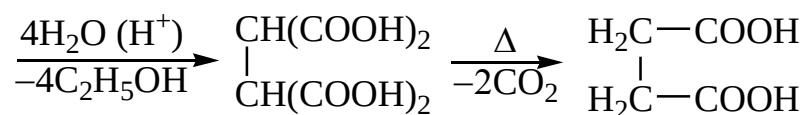
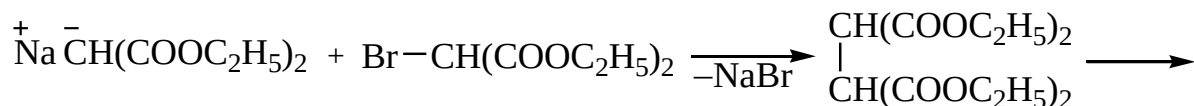
Malon efiri asosli katalizatorlar ishtirokida α, β -to'yinmagan kislotalar hosilalarining qo'sh bog'iga yoki $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ singari elektronakseptor o'rinbosarlar bilan faollashtirilgan qo'sh bog'ga nukleofil birikadi (Mixel reaksiyasi):



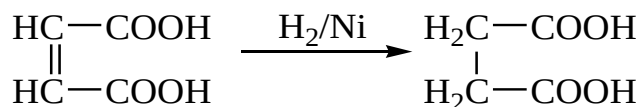
Malon efirni galogenlash va nitrozirlash mumkin:



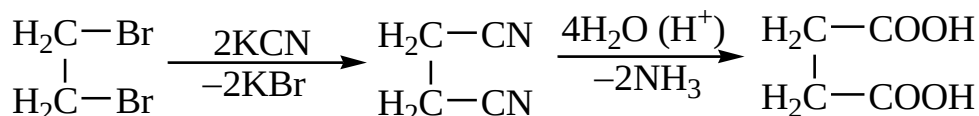
Bu birikmalardan ko'p asosli kislotalar va aminokislotalar sintez qilinadi:



Qahrabo kislota 183°C da suyuqlanadigan, suvda va spirtlarda eriydigan rangsiz kristall modda bo'lib, 1556-yilda Agrikola uning qahraboda borligini aniqladi. Hozirgi vaqtda asosan malein kislotani katalitik gidrogenlash orqali olinadi:

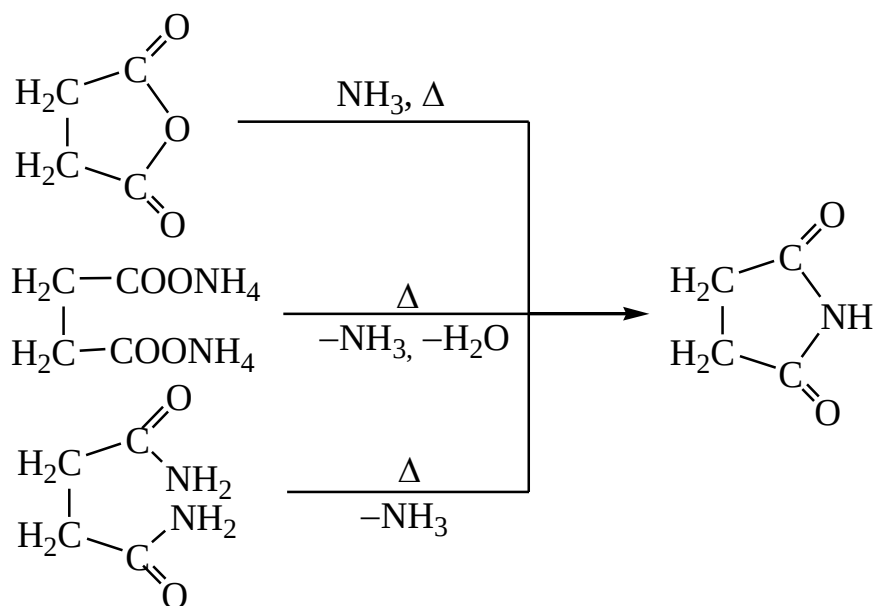


Digalogenalkanlarga kaliy sianidi ta'sir ettirib, olingan dinitrillarni gidrolizlash bilan ham sintez qilinadi:

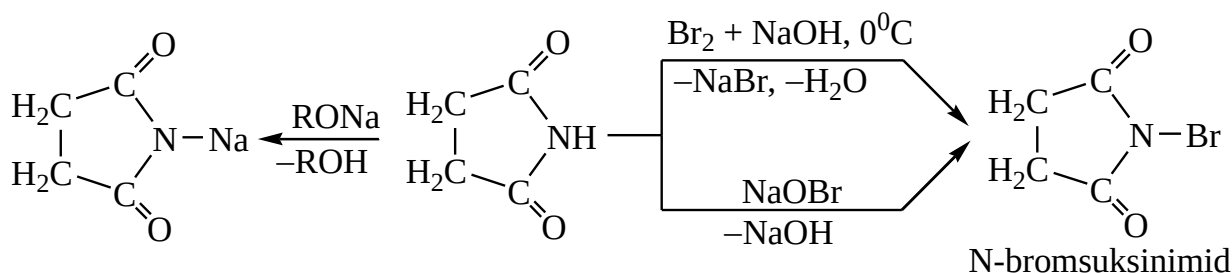


Qahrabo kislotaning tuzlariga **suksinatlar** deyiladi. Qahrabo kislota va uning murakkab efirlari organik sintezda va polimerlar ishlab chiqarish sanoatida ishlatiladi.

Qahrabo angidrid boshqa angidridlar singari atsillovchi reagent hisoblanadi. Uni ammiak bilan yuqori haroratda qizdirganda (ammonoliz), shuningdek, ammoniy suksinat yoki qahrabo kislotaning amidi qizdirilganda suksinimid hosil bo'ladi:



Suksinimid 132°C da suyuqlanadigan, kuchsiz kislota xossalariga ega kristall moddadir. Uning molekulasidagi >NH guruh ikkita elektronoakseptor karbonilning elektron ta'sirida bo'lgani uchun, suksinimid odatdagi amidlarga nisbatan kuchsiz asos xossalariga ega. Shu bilan bir qatorda u boshqa amidlarga nisbatan kuchliroq kislota hisoblanadi. Suksinimid >NH guruhining vodorodini brom va natriyga almashtirish mumkin:

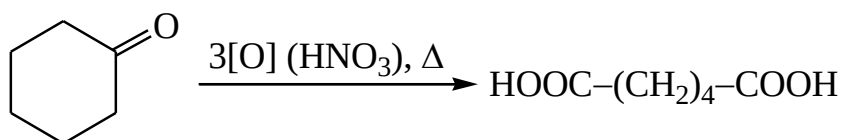


N-bromsuksinimid qulay bromlovchi reagent va oksidlovchi sifatida ishlatiladi.

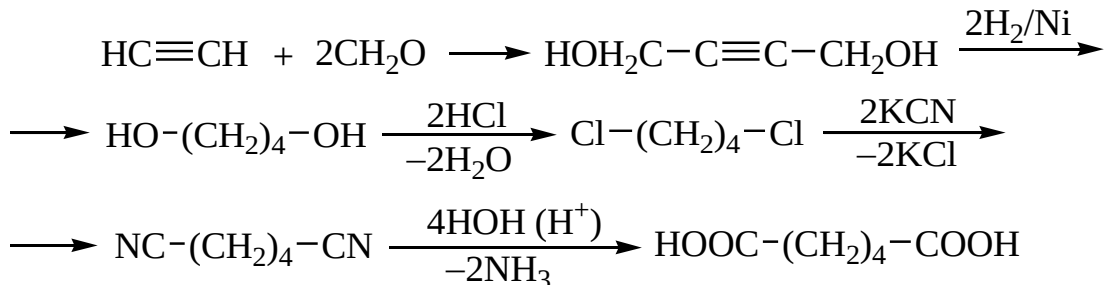
Glutar kislota $97,5^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda va spirtlarda yaxshi eriydi. Lavlagi shirasi va boshqa tabiiy mahsulotlarda uchraydi. Glutar kislota organik sintezda ba'zi aminokarbon kislotalarni olishda ishlatiladi. U siklopentanonni suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlab olinadi.

Adipin kislota 149°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda kam, spirtlarda esa yaxshi eriydi. Sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

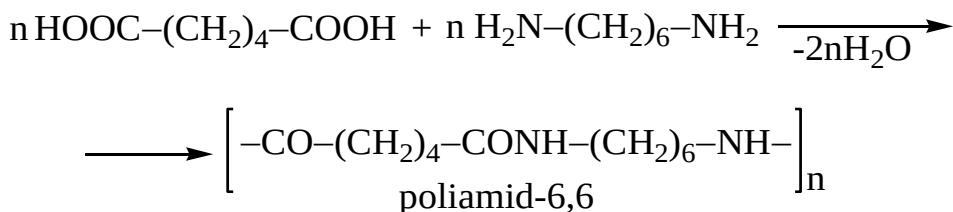
1. Siklogeksanonni suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlash:



2. Atsetilen va chumoli aldegidan:



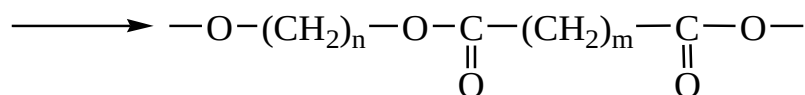
Adipin kislota polimer birikmalar olishda katta ahamiyatga ega. U bilan geksametilendiaminning polikondensatlanishi asosida poliamid-6,6 olinadi:



Poliamid-6,6 dan *anid* sintetik tolasi tayyorlanadi.

Adipin, pimelin, po'kak va boshqa murakkab dikarbon kislotalar glikollar bilan polikondensatlanish reaksiyasiga kirishib, poliefirlarni hosil qilish qobiliyatiga ega:





Poliamidlardan esa to'qimachilikda tola olinadi.

16-BOB. TO'YINMAGAN MONO- VA DIKARBON KISLOTALAR

16.1. To'yinmagan monokarbon kislotalar

Molekulasida bir yoki bir nechta qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan monokarbon kislotalarga to'yinmagan monokarbon kislotalar deyiladi. Bitta qo'sh bog' tutgan bir asosli kislotalarning umumiy formulasi $C_nH_{2n-1}COOH$ va ikkita qo'sh bog' tutganlarniki $C_nH_{2n-3}COOH$ va hokazo bo'ladi.

16.1.1. Nomlanishi

To'yinmagan monokarbon kislotalar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

$CH_2=CH-COOH$ akril kislota, 2-propen kislota

$CH_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{C}}-COOH$ metakril kislota, 2-metil-2-propen kislota

$H-C-(CH_2)_7-CH_3$
 $\parallel$
 $H-C-(CH_2)_7-COOH$ olein kislota,
sis-9-oktadetsen kislota

$\begin{array}{c} H & & H & H \\ & \diagdown & / & \diagdown \\ & C=C & & C=C \\ & / & \diagdown & / \\ CH_3-(CH_2)_4 & & CH_2 & & (CH_2)_7-COOH \end{array}$ linol kislota,
sis-sis-9,12-okta-
dekadiyen kislota

$\begin{array}{c} H & & H & H & H \\ & \diagdown & / & \diagdown & / \\ & C=C & & C=C & & C=C \\ & / & \diagdown & / & \diagdown & / \\ C_2H_5 & & CH_2 & & CH_2 & & (CH_2)_7-COOH \end{array}$ linolen kislota,
sis-sis-sis-9,12,15-
oktadekatriyen kislota

$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_3COOH$
araxidonkislota

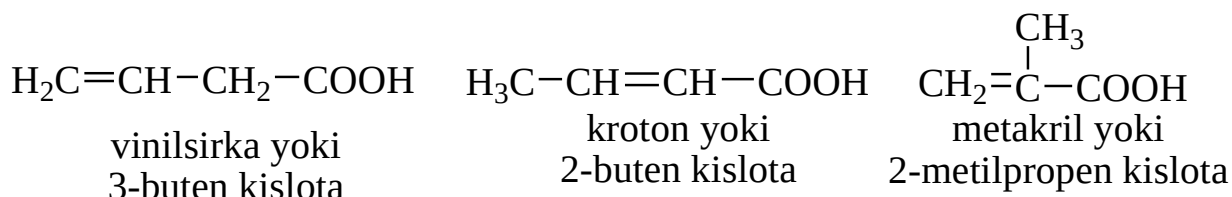
$CH\equiv C-COOH$ propiolkislota, propinkislota

$CH_3-C\equiv C-COOH$ tiglinkislota, 2-butinkislota

16.1.2. Izomeriyasi

To'yinmagan monokarbon kislotalarning tuzilish izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishi va qo'sh bog'larning holatiga bog'liq. To'yinmagan kislotalarda qo'sh bog' karboksilga nisbatan, ikki yoki undan ortiq qo'sh bog' tutgan kislotalarda esa qo'sh bog'lar karboksilga va bir-biriga nisbatan turli

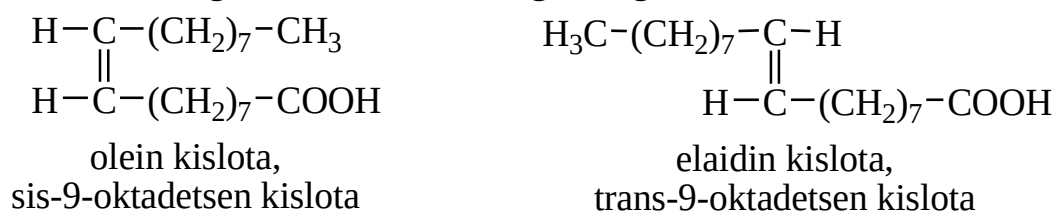
holatlarni egallashi mumkin. Masalan, $C_4H_6O_2$ tarkibli kislotaning uchta izomeri bor:



Kroton kislota, bundan tashqari ikkita geometrik (*sis*-, *trans*-) izomer holida uchraydi:



Xuddi shuningdek, olein kislotaning ham geometrik izomeri bor:

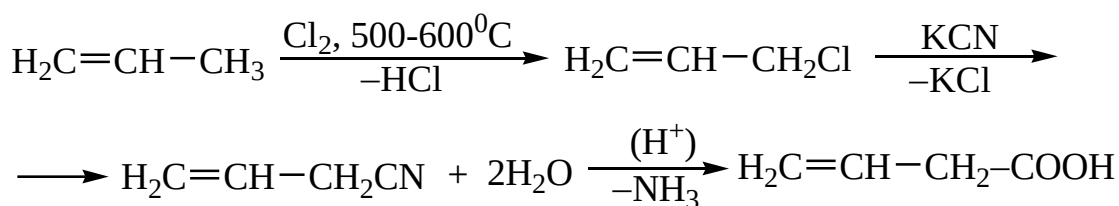


16.1.3. Olinish usullari

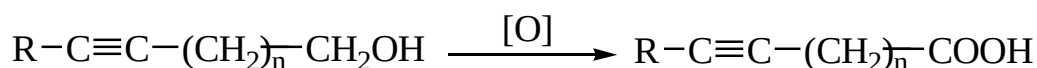
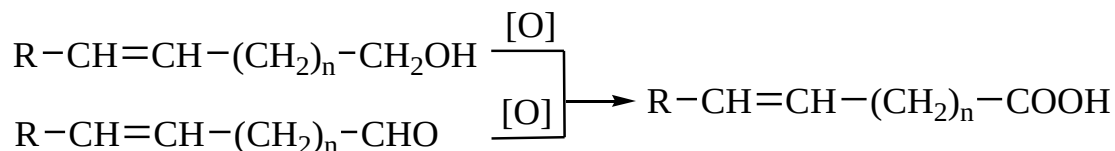
Molekulasida 12 tadan 22 tagacha uglerod atomi va bir yoki bir nechta qo'sh bog'i bor yuqori molekulali kislotalar lipidlarni gidrolizlab olinadi. To'yinmagan monokarbon kislotalarni quyidagi sintetik usullar bilan ham olish mumkin.

1. Qo'sh bog'i yoki uch bog'i bor birikmalardan olish:

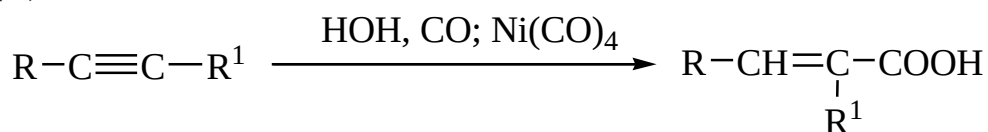
A. Alkenlardan quyidagicha sintez qilinadi:



B. To'yinmagan spirt va aldegidlarni yumshoq sharoitda selektiv oksidlash:

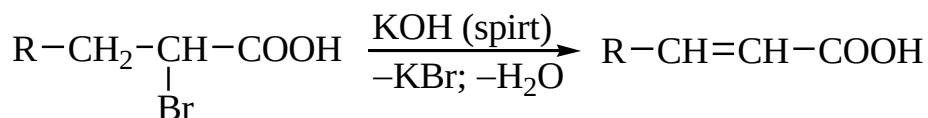


D. *Karbonillash*. Metall karbonillari katalizatorligida alkinlar CO va suv bilan reaksiyaga kirishib, α,β -to‘yinmagan monokarbon kislotalarni hosil qiladi (V. Reppe):

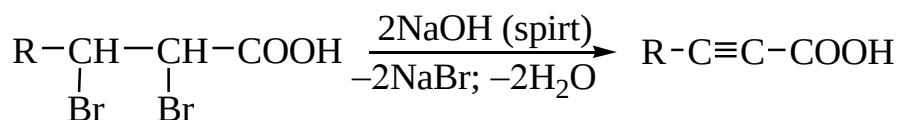
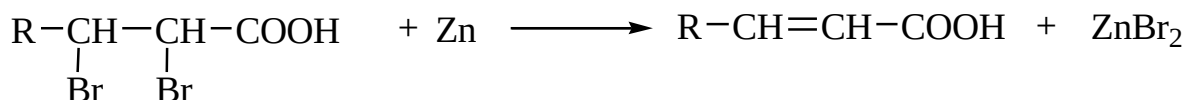


2. Molekulasida karboksil guruhi bor birikmalarga qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ni kiritish:

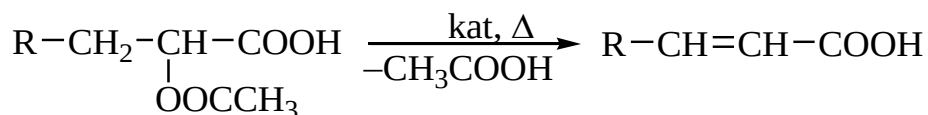
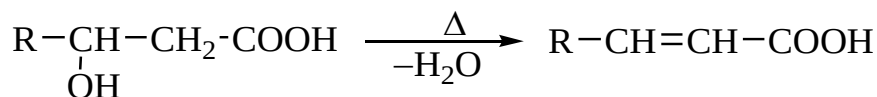
A. *Galogenkarbon kislotalarni degidrogalogenlash*. α -Galogenkarbon kislotalar oson degidrogalogenlanadi:



B. Qo‘shni uglerod atomlarida galogen tutgan digalogenalmashigan karbon kislotalarni degalogenlash va degidrogalogenlash:



D. *Gidrosikarbon kislotalar va ularning murakkab efirlaridan olish*:

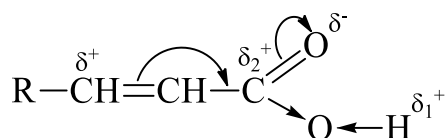


16.1.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

To‘yinmagan monokarbon kislotalar rangsiz suyuqliklar yoki past haroratda suyuqlanadigan qattiq moddalardir. Ularning quyi vakillari o‘tkir hidli bo‘lib, suvda eriydi. Yuqori vakillari esa suvda erimaydigan, hidsiz birikmalardir.

$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ yoki $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ tipidagi to‘yinmagan kislotalarda karboksil guruhi qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘dan uzoqlashganligi uchun, tutash tizim hosil bo‘lmaydi. Shuning uchun bunday kislotalar alkenlar va karbon kislotalar uchun xos bo‘lgan reaksiyalarga kirishadi.

α,β -To‘yinmagan karbon kislotalar molekulalarida esa $\text{C}=\text{C}$ va $\text{C}=\text{O}$ qo‘sh bog‘lar π,π -tutashish hosil qiladi. Buning natijasida $\text{C}=\text{C}$ qo‘sh bog‘ning qutblanishi sodir bo‘ladi:



16.1.5. Kimyoviy xossalari

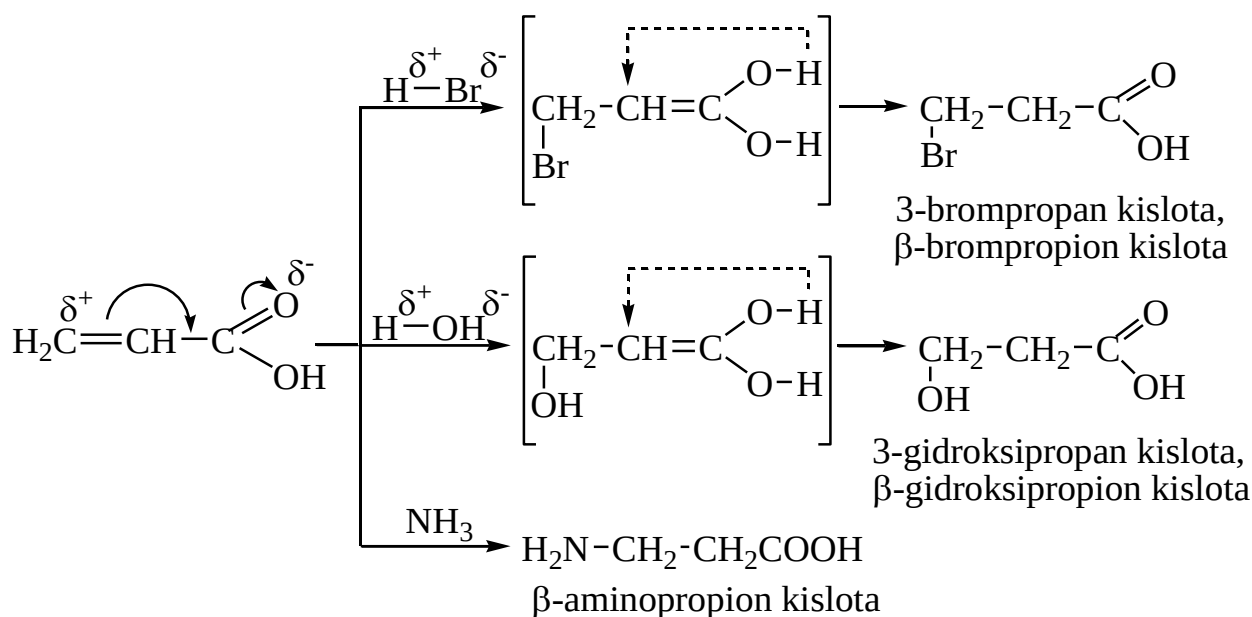
To'yinmagan monokarbon kislotalar tegishli to'yingan kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki molekulaga kiritilgan qo'sh bog', ayniqsa, uch bog' o'zining –I-effekti ta'sirida kislota kuchini oshiradi. Karboksil guruhidan qo'sh bog' va uch bog' uzoqlashgani sari ularning o'zaro ta'siri kuchsizlanadi. Shuning uchun α,β - to'yinmagan kislotalarda –I-effekt eng kuchli namoyon bo'ladi. Taqqoslash uchun ba'zi kislotalarning pKa (H_2O) qiymatlarini keltiramiz:

pKa			
$CH_3 - CH_2 - COOH$	4,87	$CH_3 - CH=CH - CH_2 - COOH$	4,51
$CH_2=CH - COOH$	4,26	$CH_3 - C \equiv C - COOH$	2,6
$H - C \equiv C - COOH$	1,86		

Boshqacha aytganda, molekulalarida π,π -tutashishning borligi va α -uglerod atomining sp^2 - yoki sp -gibridlangan holatida bo'lganligi tufayli α,β -to'yinmagan kislotalar kuchli kislota xossalarini namoyon qiladi. Shu bilan bir qatorda, karboksil guruhi elektronlarning kuchli akseptori bo'lganligi sababli qo'shbog'ning faolligi elektrofil birikish reaksiyalarida pasayib, nukleofil birikish reaksiyalarda ortadi.

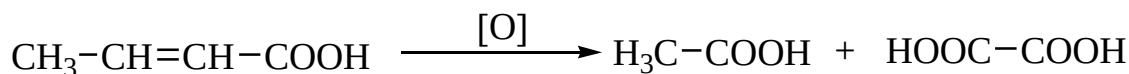
To'yinmagan karbon kislotalar karboksil guruhi hisobidan tuz, galogenangidrid, angidrid, murakkab efir va boshqa funksional hosilalarni, qo'shbog' yoki uchbog' hisobiga esa alken va alkinlar singari birikish, oksidlanish, polimerlanish reaksiyalari mahsulotlarini hosil qiladi.

α,β -To'yinmagan karbon kislotalarga vodorod galogenidlar, suv, ammiak va spirtlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari (1,4-birikish) boradi:

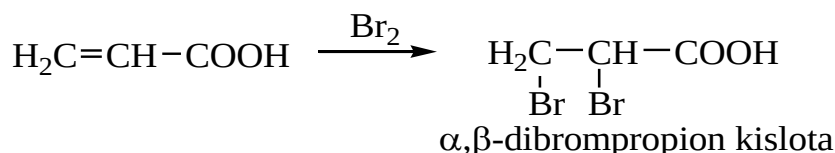


α, β -To'yinmagan kislotalarning hosilalari (ayniqsa, efirlari va nitrillari) Dils-Alder reaksiyalarida diyenofillar sifatida ishlatiladi (163-164-betga qarang).

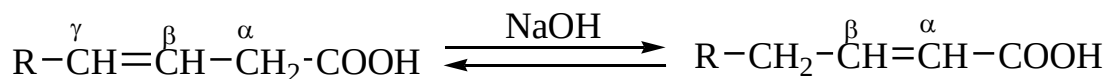
To'yinmagan karbon kislotalar alkenlar singari oson oksidlanadi. KMnO_4 ning suvdagi suyultirilgan eritmasi bilan oksidlaganda digidroksikislotalar, kuchli oksidlovchilar ta'sirida esa uglerod zanjiri qo'sh bog'idan uzilib, bir va ikki asosli to'yingan dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:



To'yinmagan karbon kislotalarning xarakterli reaksiyalaridan biri galogenlashdir:



Kuchli asoslar ishtirokida qizdirilganda α, β - va β, γ -to'yinmagan kislotalar bir-biriga o'tadi, ya'ni qo'sh bog'larning siljishi sodir bo'ladi:

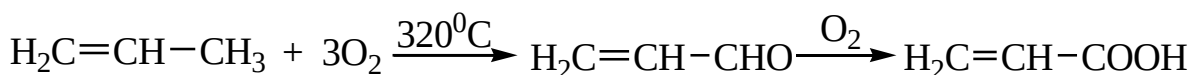


Ularning murakkab efirlari ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOR}^1$) kislotalarning o'ziga nisbatan bunday qayta guruhlanish reaksiyalariga ko'proq moyildir.

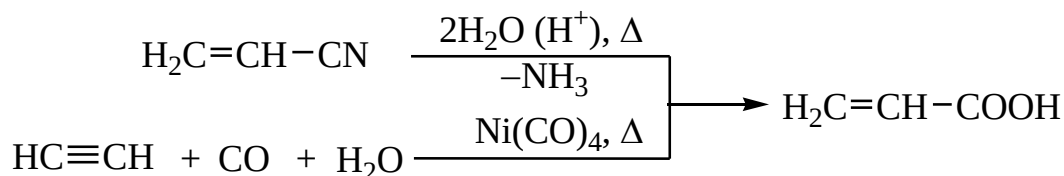
To'yinmagan karbon kislotalar va ularning murakkab efirlari oson polimerlanadi.

Muhim vakillari

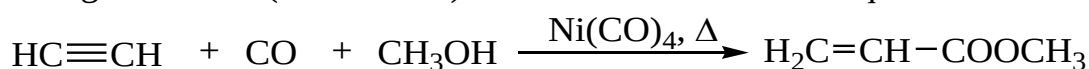
Akril kislota 141°C da qaynaydigan, suvda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlikdir. U sanoatda propilenni ikki bosqichli oksidlash bilan olinadi. Propilen dastlab akroleingacha, so'ngra u akril kislotagacha oksidlanadi.



Oksidlashning har bosqichida bir necha metall oksididan iborat ko'p komponentli katalizator ishlatiladi. Akril kislotaning unumi 73-83 % ni tashkil etadi. Akril kislota akrilonitrilni gidrolizlash va atsetilenni karbonillash bilan ham olinadi:

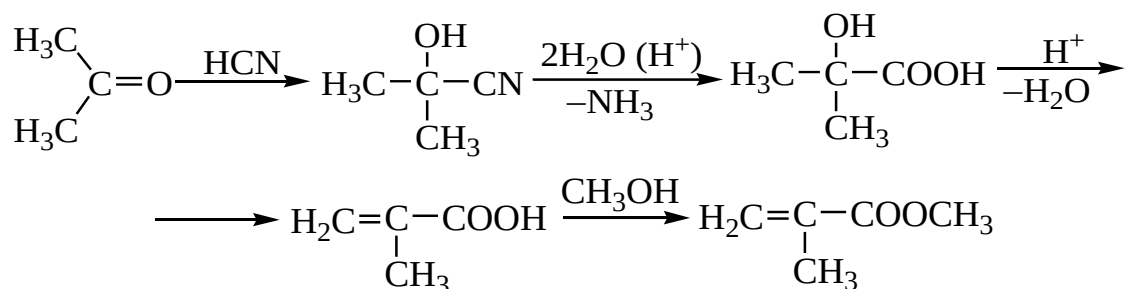


Uning metil efiri (metilakrilat) atsetilendan oksosintez orqali olinadi:

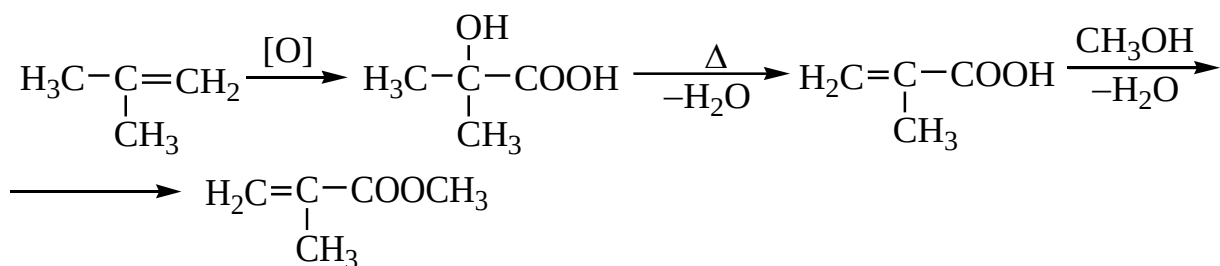


Akril kislota va metakrilat polimer materiallar ishlab chiqarishda monomer sifatida qo'llaniladi.

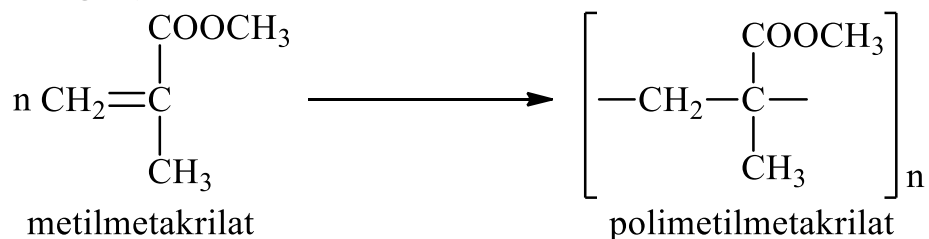
Metakril(α -metakril)kislota 160,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlikdir. Sanoatda metakril kislota va uning metil efiri (metilmetakrilat) atsetondan olinadi:



Metakril kislota va metilmetakrilatni izobutilendan ham olish mumkin:



Metimetakrilatning polimerlanishidan polimetilmetakrilat (organik shisha yoki pleksiglas) olinadi:

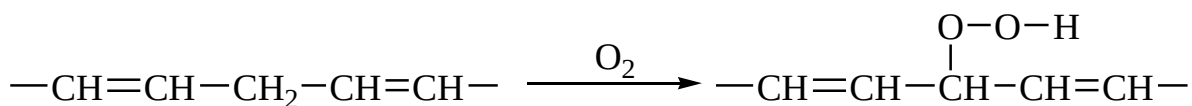


Olein kislota rangsiz, hidsiz, moysimon suyuqlik bo'lib, glitserinning murakkab efirlari shaklida deyarli barcha tabiiy yog' va moylar tarkibiga kiradi. U ba'zi moylar tarkibida 50%dan ko'p (masalan, bodom moyida 77%, araxis moyida 50-80%, zaytun moyida 70-85%) va faqat ayrim yog'lar tarkibidagina 10% dan kam bo'ladi. Olein kislota o'simlik moylarini gidroliz qilib olinadi. U nafaqat ovqatning muhim komponenti sifatida, balki texnikada ham katta ahamiyatga ega. Olein kislota plastmassalar ishlab chiqarishda plastifikator sifatida, uning murakkab efirlari lak va bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Olein kislotaning natriyli va kaliyli tuzlari sovunlardir.

Linol kislota suvda erimaydigan, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan moysimon suyuqlik bo'lib, ko'p yog' va moylarning triglitseridlari, fosfolipidlari tarkibiga kiradi. Kungaboqar va makkajo'xori moylarida uning miqdori 60-70% ga yetadi. Linol kislotasini tutgan moylar olif, bo'yoq va laklar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Linolen kislota rangsiz suyuqlik bo'lib, nasha, lub, paxta va boshqa o'simlik moylarining glitseridlari tarkibiga kiradi. Lub moyi tarkibida 30-50 % linolen kislota bo'ladi. Linol va linolen kislotalar almashinmaydigan yog' kislotalar jumlasiga kiradi. Chunki odam va hayvonlar organizmi ularni boshqa moddalardan sintez qilolmaydi. Shuning uchun bu kislotalar ovqat bilan organizmga kiritilishi lozim. Tarkibida linol va linolen turlaridagi to'yinmagan kislotalarni tutgan moylar muhim texnik xususiyatlarga ega. Ularni yupqa qilib materialning yuzasiga surtilsa, havo kislorodi ta'sirida qattiq, mustahkam plyonka qavatiga aylanadi.

Araxidon kislota hayvon yog'lari tarkibida uchraydi. U almashinmaydigan yog' kislotalari jumlasiga kiradi va linol, linolen kislotalar singari organizmlarning hayot faoliyati uchun juda katta ahamiyatga ega. Tarkibida beshta, oltita va undan ortiq qo'sh bog' tutgan to'yinmagan monokarbon kislotalar baliqlar va dengiz hayvonlarining yog'lari tarkibida uchraydi. Ikkita va undan ortiq qo'sh bog'i bor to'yinmagan kislotalar glitseridlari tutgan o'simlik moylari havoda oksidlanib, tiniq plyonka (linoksin)ga aylanadi. Bunday moylar quriydigan moylar deyiladi. Aslini olganda moylar qurimaydi, balki kislorodni yutib, o'z-o'zidan oksidlanadi. Oksidlanishi natijasida dastlab gidroperoksidlar hosil bo'ladi:



So'ngra to'yinmagan glitseridlarning molekulari peroksid ko'priklari (—O—O—) yordamida o'zaro birlashib, polimerlarga aylanadi. Bunda material yuzasiga surtilgan moyning massasi 11-18 % ga ortadi. Tarkibida linol, linolen va elostearin kislotalarni tutgan tungo, zig'ir, ko'knor, yong'oq va kanop moylari

quriydigan moylardir. Moylarning qurish jarayoni maxsus tezlashtirgichlar (sikkativlar) ishtirokida yanada osonlashadi. Moylarni qo'rg'oshin, marganets va kobalt tuzlari bilan qizdirib oliflar olinadi. Oliflar qanday xomashyodan tayyorlangani va kimyoviy tarkibiga qarab tabiiy, sun'iy va sintetik oliflarga bo'linadi. Tabiiy oliflar quriydigan moylarga sikkativlarini qo'shib tayyorlanadi. Sun'iy oliflarni olish uchun o'simlik moylari shuningdek sopolimer va poliefirlarga sikkativlar qo'shiladi. Sintetik oliflar esa neft, ko'mir, slanetslarni qayta ishlash mahsulotlari, sintetik kauchuk sanoatining chiqindilari va boshqa xomashyodan tayyorlanadi.

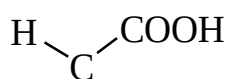
Oliflar va ulardan tayyorlanadigan moy bo'yoqlar metallarni korroziyadan, yog'ochni esa chirishdan asrash uchun plyonka hosil qiluvchi material sifatida keng ishlatiladi. Bunday materiallarga bo'lgan talab esa kundan-kunga ortib bormoqda. Keyingi yillarda muhim oziq-ovqat mahsuloti hisoblangan o'simlik moylarini texnik maqsadlarda ishlatish keskin qisqartirilib, plyonka hosil qiluvchi materiallar sifatida sintetik gliftal va pentaftal smolalar (ftal angidridning glitserin yoki pentaeritrit bilan sopolimerlanish mahsulotlari) keng qo'llanilmoqda.

16.2. To'yinmagan dikarbon kislotalar

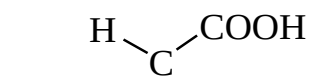
Molekulasida ikkita karboksil guruhi va qo'sh bog' yoki uch bog' tutgan kislotalarga *to'yinmagan dikarbon kislotalar* deyiladi.

16.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi

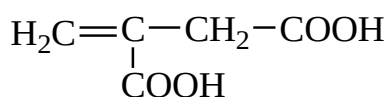
To'yinmagan dikarbon kislotalarni nomlashda tarixiy va sistematik nomenklatura ishlatiladi:



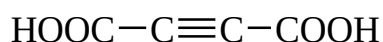
malein kislota, sis-butendi kislota,
sis-etilendikarbon-1,2 kislota



fumar kislota, trans-butendi kislota,
trans-etilendikarbon-1,2 kislota



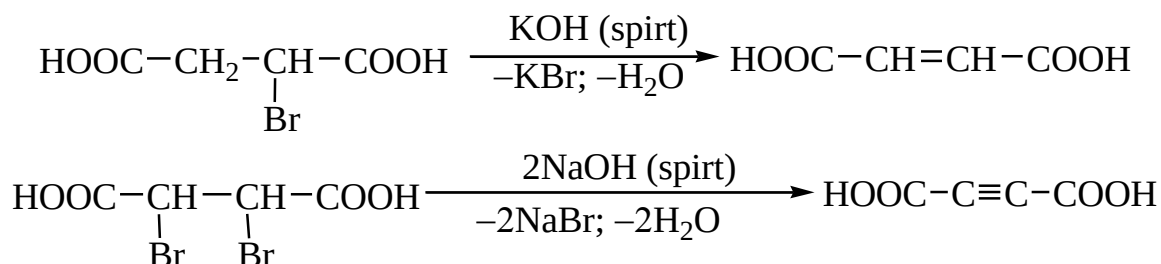
itakon kislota,
propen-2-dikarbon-1,2 kislota



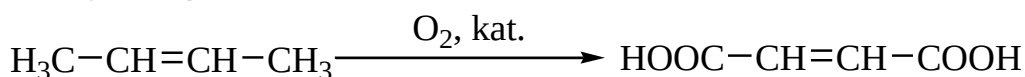
butindi kislota,
atsetilendikarbon kislota

16.2.2.Olinish usullari

1. To‘yingan dikarbon kislota molekulasiga qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ni kiritish orqali:



2. To‘yinmagan birikmalarni oksidlash:

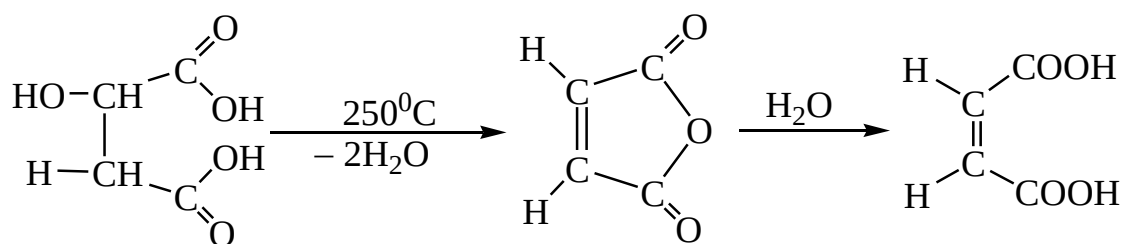


16.2.3. Xossalari, muhim vakillari

To‘yinmagan dikarbon kislotalar to‘yingan dikarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki ikkita karboksil guruhining bir-biriga ta’siri π - bog‘ orqali kuchliroq bo‘ladi. Ba’zi to‘yinmagan dikarbon kislotalarning pKa (H₂O) qiymatlarini keltiramiz:

	Kislota pKa, 1	pKa, 2
Malein	1,92	6,23
Fumar	3,02	4,32
Itakon	3,82	5
Atsetilendikarbon	1,73	4,40

To‘yinmagan dikarbonkislotalardan malein va fumar kislotalar yaxshi o‘rganilgan (16.1-jadval). Malein kislota olma kislotani 250°C da degidratlash orqali olinadi. Bunday sharoitda dastlab maleinangidridi hosil bo‘ladi, so‘ngra u suvni biriktirib, malein kislotaga aylanadi:



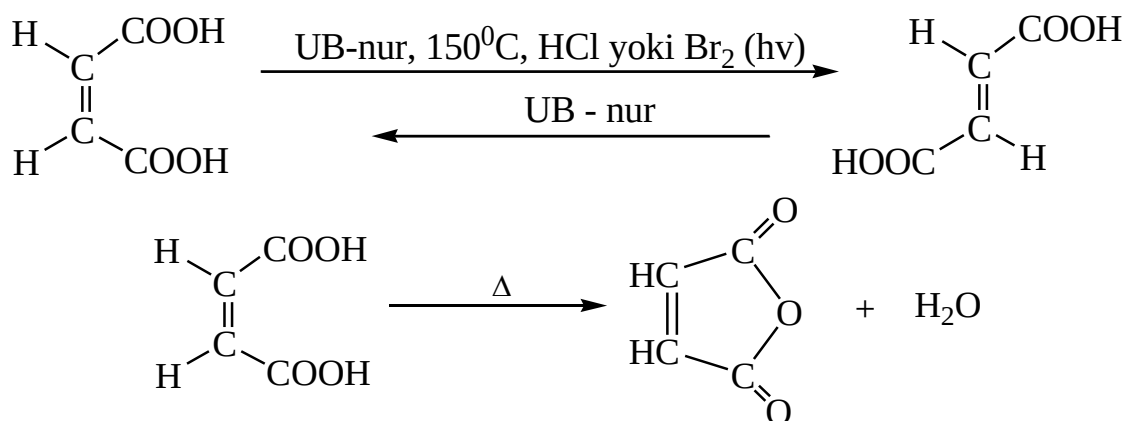
16.1-jadval

Malein va fumar kislotalarning fizikaviy doimiyligi

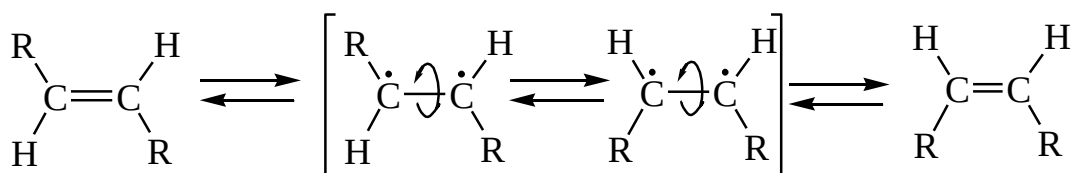
Kislota	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d ₄ ²⁰	Ionlanish konstantasi	
				Ka ₁	Ka ₂

Malein	130	135 (angidridlanish)	1,590	$1,7 \cdot 10^{-2}$ (25°Cda)	$2,6 \cdot 10^{-7}$ (25°Cda)
Fumar	287	290	1,635	$9,3 \cdot 10^{-4}$ (18°Cda)	$19 \cdot 10^{-6}$ (18°Cda)

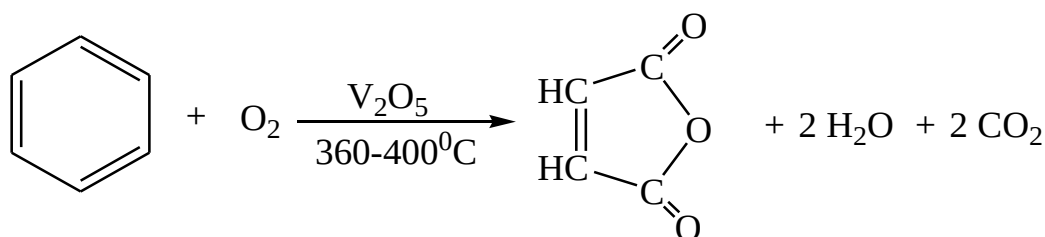
Fumar kislota (lotincha **fumo**–tutun) *Fumaria affinalis* (shatara) oʻsimligidan ajratilgani uchun unga shunday nom berilgan. Malein kislota boshqa sis–birikmalar kabi beqaror. U UB nur, 150°C gacha uzoq qizdirish, galogenid kislota, quyosh nuri va brom taʼsirida fumar kislota oʻtadi. Fumar kislota esa faqat UB–nur taʼsiridagina qisman malein kislota aylanadi. Malein kislota karboksil guruhlarining fazoviy yaqinligi tufayli sirka angidrid bilan qizdirilganda degidratlanib, malein angidrid hosil qiladi. Fumar kislota esa halqali angidrid bermaydi:



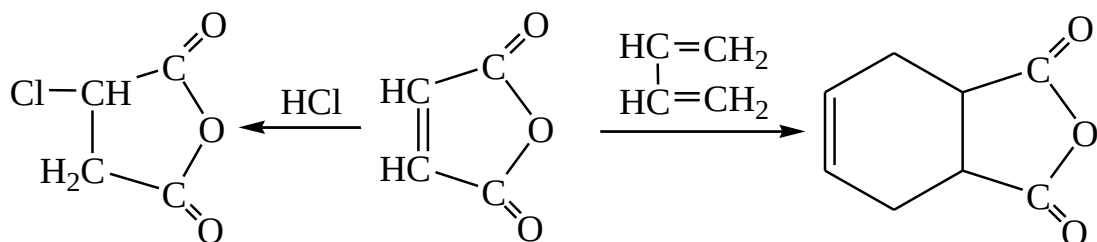
Sis- va trans-izomerlarning bir-biriga aylanishi biradikal bosqichi orqali (oddiy C–C bogʻ atrofida erkin aylanish natijasida) amalga oshadi. Biradikalesaqizdirishyokinurtaʼsiridahosilboʻladi:



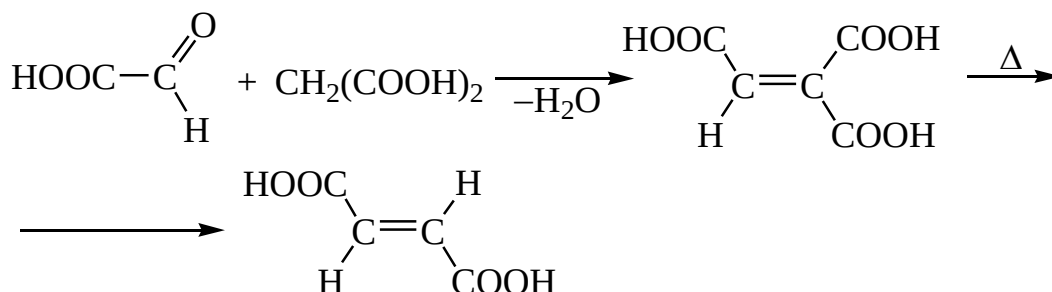
Malein angidrid sanoatda benzolni havo kislorodi bilan V₂O₅ ishtirokida gaz fazasida katalitik oksidlab olinadi:



Uni butan yoki butenlardan olish iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq, lekin bunday texnologiya hali ishlab chiqilmagan. Malein kislotalardan sanoatda o'ta chidamli plastmassalar, qahrabo, olma va vino kislotalar olinadi. Malein anhidrid qutbli reagentlar va diyenlarni oson biriktiradi:

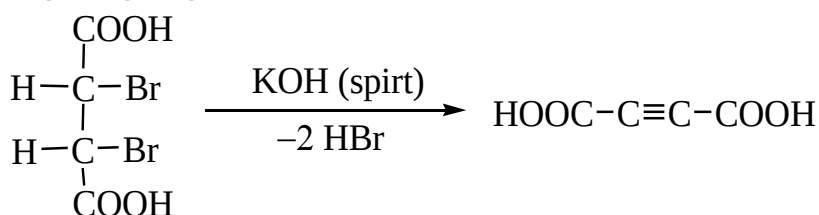


Fumar kislota ko'pchilik o'simlik va zamburug'larda uchraydi. Uni malein kislotalarning termik izomerlanishidan, shuningdek, Knyovenagel reaksiyasi yordamida glioksil va malon kislotalardan olish mumkin:

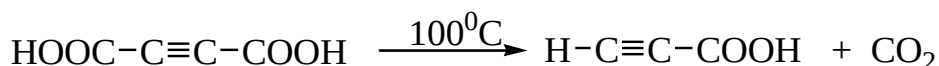


Itakon kislota 167°C suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, limon kislotalardan sintez qilinadi. Sanoatda glyukozadan *Aspergillus terreus* mog'or zamburug'lari ishtirokida fermentativ sintez usuli bilan olinadi. Itakon kislota sintetik smola, tola va sirt faol moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

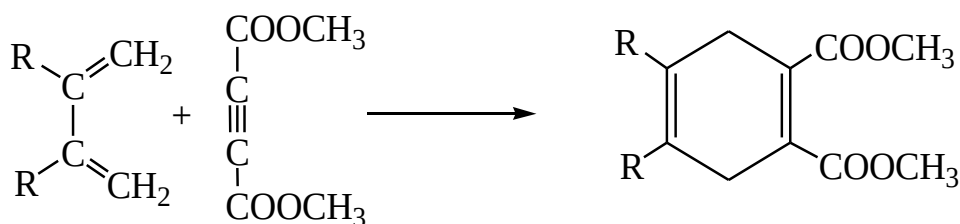
Atsetilendikarbon kislota 178°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, dibromqahrabo kislotalari o'yuvchi kaliyning etanoldagi eritmasi bilan degidrogalogenlab olinadi:



Atsetilendikarbon kislotalarining suvdagi eritmasi qaynatilganda propin kislota hosil bo'ladi:



Atsetilendikarbon kislotaning dimetil efiri Dils-Alder reaksiyalarida faol diyenofil sifatida ishlatiladi:



17-BOB. NITROBIRIKMALAR

Nitrobirikmalar uglevodorodlarning bir yoki bir necha vodorod atomi nitro ($-\text{NO}_2$) guruhga almashingan hosilalaridir.

17.1.Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

Alifatik nitrobirikmalar molekulasidagi nitroguruhning soniga qarab **mono-**, **di-** va **polinitrobirikmalarga**, nitroguruh bilan bogʻlangan uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab esa toʻyingan va toʻyinmagan nitrobirikmalarga boʻlinadi.

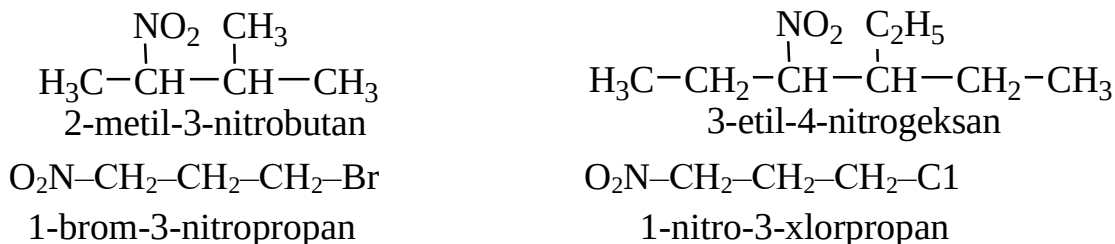
Mononitroalkanlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ yoki $\text{R}-\text{NO}_2$. Nitroguruhning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bogʻlanganligiga qarab mononitroalkanlar birlamchi $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$, ikkilamchi $\text{R}_2\text{CH}-\text{NO}_2$ va uchlamchi $\text{R}_3\text{C}-\text{NO}_2$ boʻlishi mumkin.

Sistematik nomenklaturaga binoan nitroalkanlarning nomi tegishli alkan nomiga – **nitro** old qoʻshimchasini qoʻshish bilan hosil qilinadi.

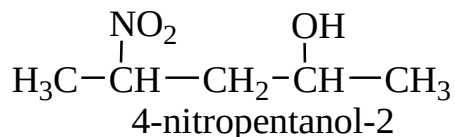
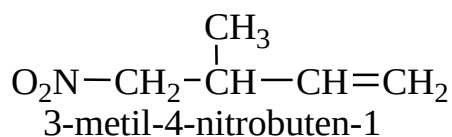
Bordi-yu uglerod zanjirida OH , NH_2 , SO_3H , qoʻsh bogʻ, uch bogʻ yoki boshqa mavqei katta oʻrinbosarlar boʻlmasa, nitroalkan uglerod atomlarini raqamlash nitroguruh zanjir chetiga turgan tomondan boshlanadi:



Alkil guruhlari, galogenlar va nitroguruh tutgan uglerod zanjiri alifbo tartibida raqamlanadi va nomlanadi:



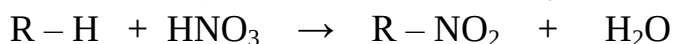
Nitroalkenlarda uglerod atomlarini raqamlash zanjir chetiga qoʻsh bogʻ, nitrospirtlarda esa gidroksil guruhi yaqin turgan tomondan boshlanadi:



Mononitroalkanlarning tuzilish izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga va nitroguruhning zanjirdagi holatiga bog'liq. Masalan, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ tarkibli nitrobirikmaning to'rtta (1-nitrobutan, 2-nitrobutan, 2-metil-1-nitropropan va 2-metil-2-nitropropan) izomerlari bor.

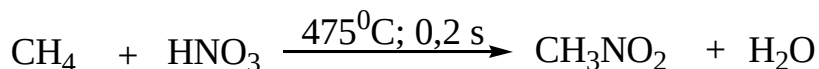
17.2. Olinish usullari

1. Alkanlarni 10-25%li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda 140-150°C da suyuq fazali nitrolash (M.I. Konovalov reaksiyasi, 1889-yil):

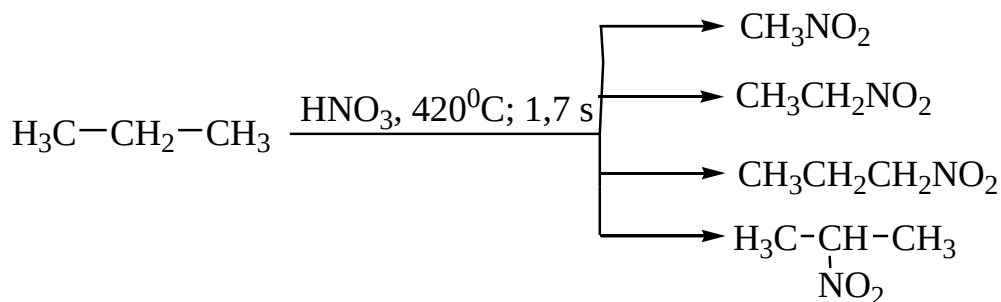


Bu reaksiyada alkanlardagi uchlamchi vodorodlar nitroguruhga eng oson, ikkilamchi vodorodlar qiyinroq, birlamchi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi.

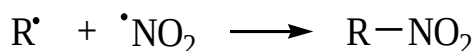
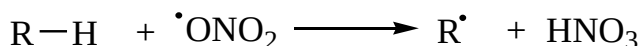
2. Sanoatda alkanlarni konsentrlangan nitrat kislotasi bilan gaz fazali nitrolab, nitroalkanlar olinadi (X. Gess, 1930-yil). Alkan va nitrat kislotaning bug'i maxsus reaktorlarda 420-480°C gacha juda qisqa vaqt (0,2- 2 s) qizdiriladi va tez sovutiladi. Metan qiyin nitrolanadi:



Etan, propan, butan yoki pentanni nitrolaganda C-C bog'lari uzilib, mononitroalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi:



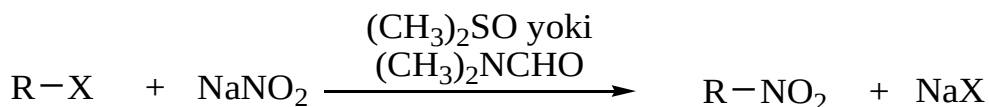
Reaksion aralashmadagi mononitroalkanlar haydash usuli bilan ajratiladi. Alkanlarni bevosita nitrolash reaksiyasi radikal mexanizmida boradi. Erkin radikallar nitrat kislotaning termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladi:



3. Iod- yoki bromalkanlarga kumush nitritini ta'sir ettirganda nitroalkan va alkilnitritlar aralashmasi hosil bo'ladi (V. Meyer, 1872-yil):

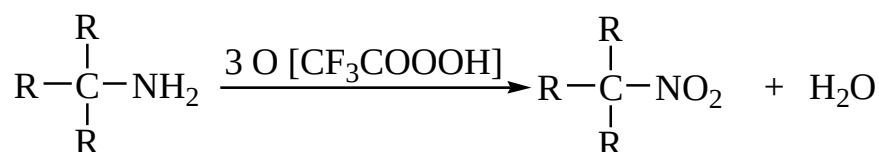


Qimmat turadigan AgNO_2 ni KNO_2 yoki NaNO_2 bilan almashtirish maqsadida reaksiya aprotonli erituvchilar (dimetilsulfoksidlar yoki dimetilformamid)da olib boriladi (N. Kornblyum, 1947-yil):



Bu reaksiyada asosan nitroalkan va juda oz miqdorda alkilnitritlar hosil bo'ladi.

4. Uchlamchi alkilaminlarni oksidlash (Bamberger usuli)



Bu usul bilan asosan uchlamchi nitroalkanlar olinadi.

17.3. Fizikaviy xossalari

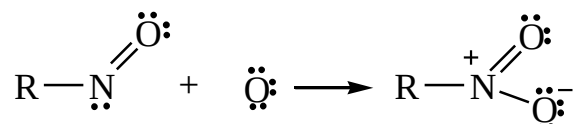
17.1-jadval

Nitroalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

Birikma	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}
Nitrometan	-28,5	101,2	1,138
Nitroetan	-89,5	114,8	1,050
1 – nitropropan	-103,9	131,2	1,001
2 – nitropropan	-91,3	120,2	0,998
Tetranitrometan	13,0	125,7	1,6306

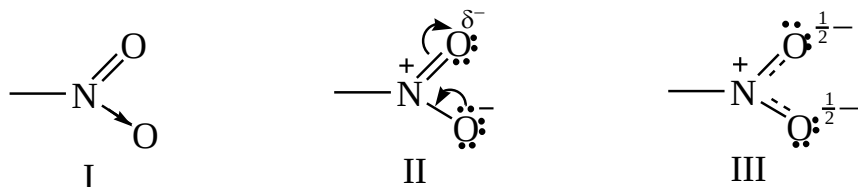
17.4. Kimyoviy xossalari

Nitrobirikmalarning xossalari nitroguruhga bog'liq. Nitroguruhda semipolyar bog' bor. Bu bog'ning hosil bo'lish tabiatini nitrozobirikmalarning oksidlanish reaksiyasi yordamida tushuntirish mumkin:

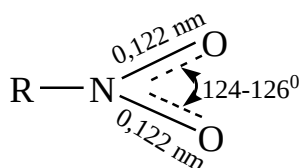


Azot-kislorod bog'i nitrozoguruh azotining umumlashmagan elektronlar jufti hisobidan hosil bo'ladi. Shuning uchun elektron juftini bergan azot musbat, uni biriktirgan kislorod esa manfiy qutblanadi. Kislorodning elektronlarga moyilligi

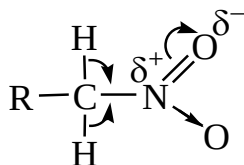
azotga nisbatan katta bo'lganligidan N=O qo'sh bog'i qutblanadi va u nitroguruhdagi ikkinchi kislorodning erkin elektronlar jufti bilan tutashish hosil qiladi (ikkinchi kislorod atomi umumlashmagan elektron juftini beradi). Buni I, II va III formulalar bilan tasvirlash mumkin:



Shunday qilib, nitroguruhdagi har ikkala N–O bog'i tenglashadi va kislorod atomlarining elektron tuzilishi bir xil bo'lib qoladi:



Nitroguruhda elektronga moyilligi katta atomlar (N^+ , O) borligi uchun, u kuchli elektronoakseptor effekt, $-I$ - va $-M$ -effektlarni namoyon qiladi. Nitroguruh kuchli elektrofil o'rinbosar bo'lib, σ, π - tutashish mexanizmi asosida α -holatdagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlarining harakatchanligini oshiradi.



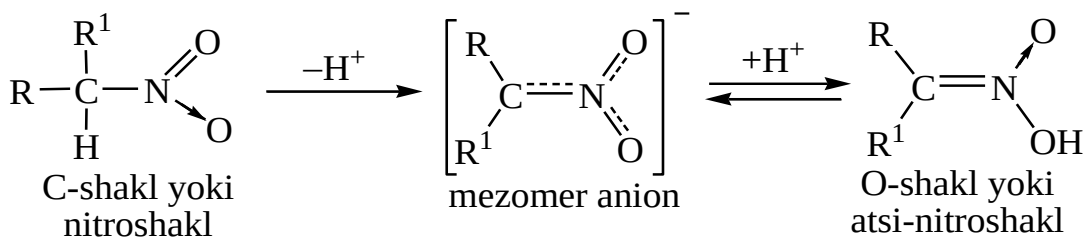
Nitroalkanlarning ko'p reaksiyalari nitroguruhga nisbatan α -holatda joylashgan metil, metilen va metin guruhlarining harakatchan vodorod atomlari ishtirokida boradi. Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar CH-kislotalar hisoblanadi va ishqorlarda erib, tuzlarni hosil qiladi:

Nitroalkanlar	CH_3NO_2	$C_2H_5NO_2$	$H_2C(NO_2)_2$	$HC(NO_2)_3$
pKa	10,21	8,5	3,57	0,06

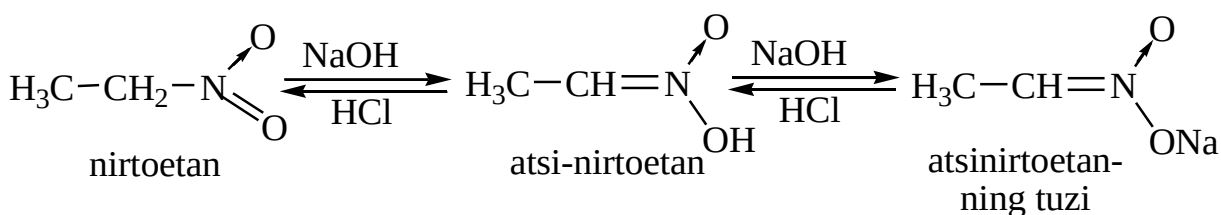
(H_2O 25 $^{\circ}C$ da)

Nitroalkanlarning tautomeriyasi

Hech bo'lmaganda bitta α -H-atomi bor nitroalkanlar ikkita tautomer (C-shakl va O-shakl) holida uchraydi:



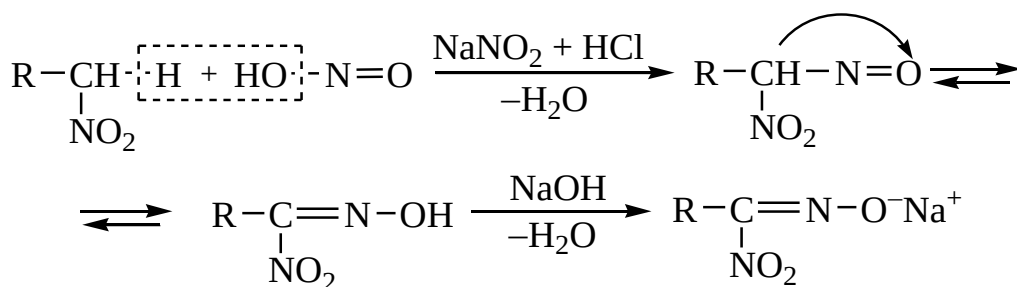
O-shakl atsi-nitrobirikma yoki nitron kislota deyiladi. Bu birikma kislotali xossalarga ega ($\text{pK}_a = 4-5$) bo'lib, sof holda olingan emas. U ishqoriy muhitda tuz hosil qiladi. Kislotali muhitda teskari jarayon borib, oldin erkin atsi-nitrobirikma hosil bo'ladi, so'ngra u nitrobirikmaga izomerlanadi. Ishqor ta'sir ettirilganda o'ziga izomer bo'lgan kuchli kislota tuzini hosil qiladigan neytral moddalarga psevdokislotalar deyiladi.



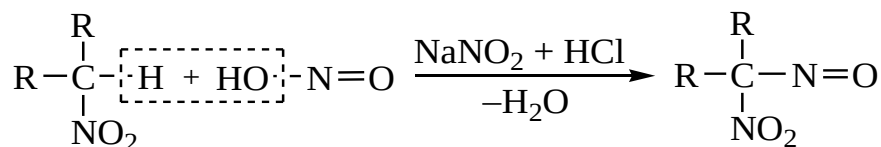
Nitroalkanlarning tuzlarini kristall holida ajratib olish mumkin. Ular kuchli qizdirilganda parchalanadi, ba'zan portlaydi.

Nitrit kislotaning ta'siri

Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi ham harakatchan α -vodorod atomlari hisobidan boradi. Birlamchi nitroalkanlarga nitrit kislotani ta'sir ettirganda nitrol kislotalar hosil bo'ladi. Bu kislotalar esa ishqor ta'sirida to'q-qizil rangli tuzlarga aylanadi:

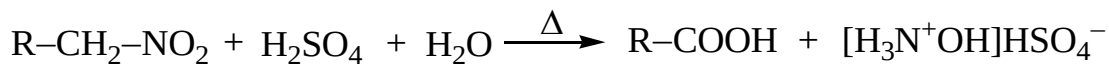


Bu reaksiya birlamchi nitroalkanlar uchun sezgir rangli sifat reaksiyasidir. Ikkilamchi nitroalkanlarga nitrit kislota ta'sir ettirganda psevdonitrollar (nitrozonitrobirikmalar) hosil bo'ladi. Psevdonitrollarning o'zi rangsiz, efir yoki xloroformdagi eritmasi esa zangori osmon rangli:

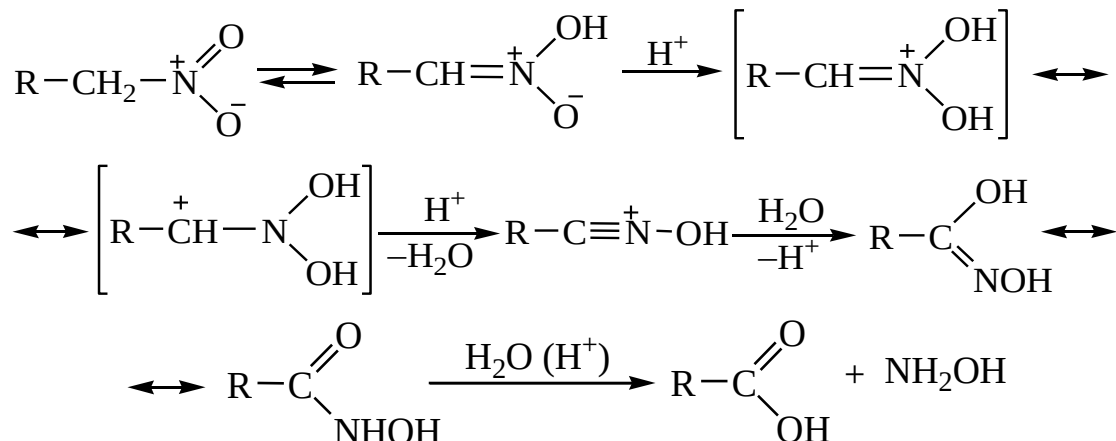


Uchlamchi nitroalkanlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Gidrolizlanishi. Birlamchi nitroalkanlar yuqori haroratda ma'dan kislotalarning konsentrlangan eritmaları (masalan, 85% li H_2SO_4 yoki konsentrlangan HCl) ta'sirida gidrolizlanib, karbon kislota va gidroksilaminning tuzini hosil qiladi (V. Meyer, 1873-yil):

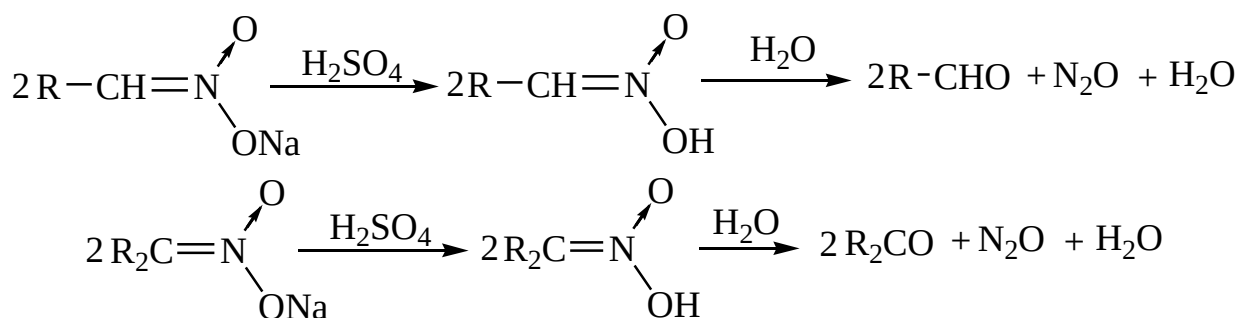


Bu reaksiyada atsi-nitrobirikma gidroksam kislota qayta guruhlanadi, so'ngra gidroksam kislota karbon kislota va gidroksilaminga gidrolizlanadi:

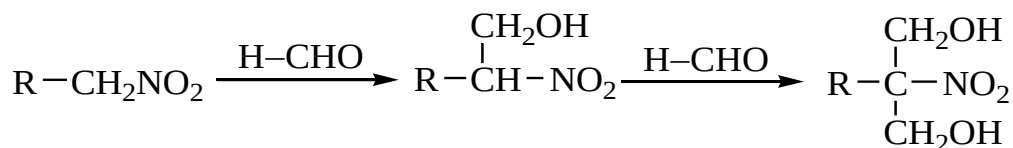


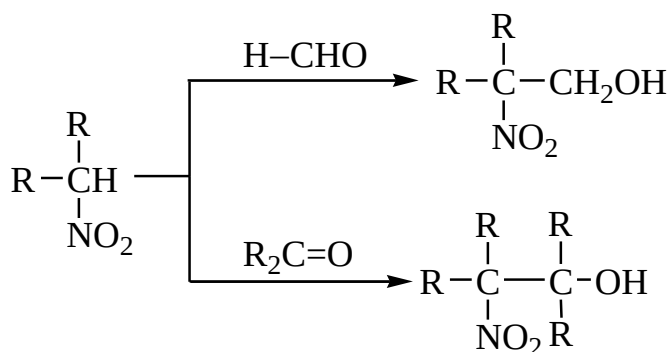
Bu reaksiya bilan sanoatda gidroksilamin va ba'zi karbon kislotalar olinadi.

Birlamchi va ikkilamchi atsi-nitroalkanlarning tuzlari xona haroratida suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sirida aldegid va ketonlarni hosil qiladi. Bu jarayonda atsi-nitrobirikma hosil bo'lishi bilan oq gidrolizlanadi (Nef reaksiyasi, 1894-yil):

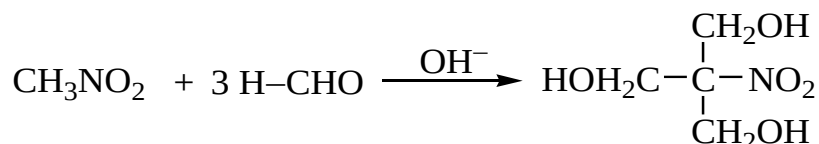


Karbonil birikmalarning ta'siri. Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar kuchsiz ishqoriy muhitda aldegid va ketonlar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishib, nitrospirtlarni hosil qiladi (Anri reaksiyalari):



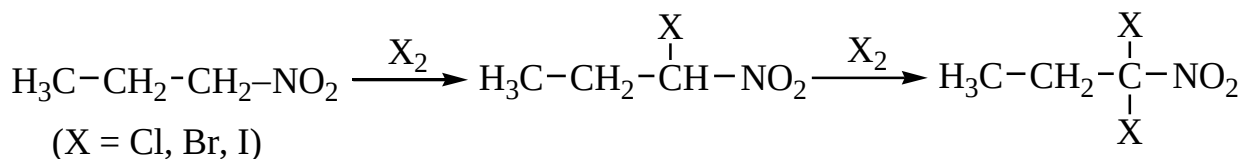


Nitrometan va formaldegiddan tri(gidroksimetil)nitrometan olinadi:

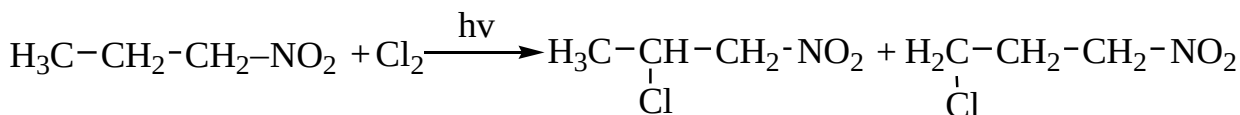


Nitrospirtlarning nitratlari, masalan $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$ qimmatbaho portlovchi moddalardir.

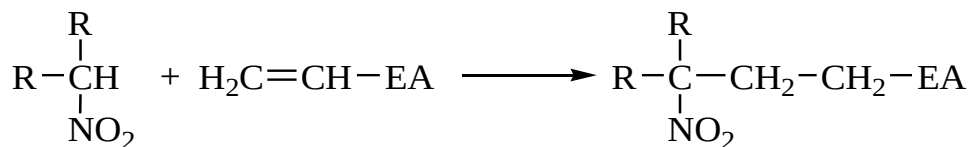
Galogenlarning ta'siri. Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar ishqorlar ishtirokida oson galogenlanadi. Bu reaksiyada α -uglerod atomining vodorodlari ketma-ket almashinadi:



Fotokimyoviy xlorlanganda nitroguruhdan uzoqlashgan vodorod atomlari ham almashinadi:

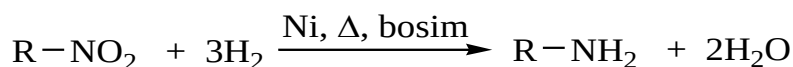


Faollashgan C=C bog'ga birikishi. Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar elektronoakseptor (EA) o'rinbosarlar bilan faollashgan C=C qo'sh bog'i bor birikmalarga birikadi (Mixel reaksiyasi):



EA = COOCH_3 , COCH_3 , CHO , CN , NO_2

Qaytarish. Nitroalkanlarni katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Nitrobirikmalarnikislotalimuhitdaqaytargandakarbonkislotalarhosilbo'ladi.

Muhim vakillari

Nitrometan 101°C da qaynaydigan, suvda kam eriydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz, zaharli suyuqlik. U sanoatda propanni 50–70% li HNO₃ bilan 400–700°C da bug‘ fazada nitrolab olinadi.

Nitrometan reaktiv dvigatellarda yoqilg‘i, nitroalkanlar va portlovchi moddalarni sintez qilishda xomashyo, polimer sanoatida esa erituvchi sifatida ishlatiladi. Nitrometanni xlorlab, trixlornitrometan (xlorpikrin) CC1₃NO₂ olinadi. Xlorpikrin dezinfeksiyalash uchun, g‘alla saqlanadigan omborlardagi kemiruvchilarga qarshi kurashda, turli sintezlarda qo‘llaniladi.

Nitroetan 114,8°C da qaynaydigan suyuqlik bo‘lib, gidroksilamin va sirka kislota olishda ishlatiladi.

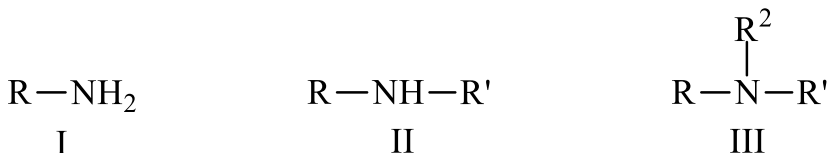
Tetranitrometan – suvda erimaydigan, o‘tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo‘lib, sirka angidridga 100% li nitrat kislotani ta’sir ettirish bilan olinadi. U portlovchi aralashmalar va raketa yoqilg‘ilarida oksidlovchi sifatida qo‘llaniladi.

18-BOB. AMINLAR

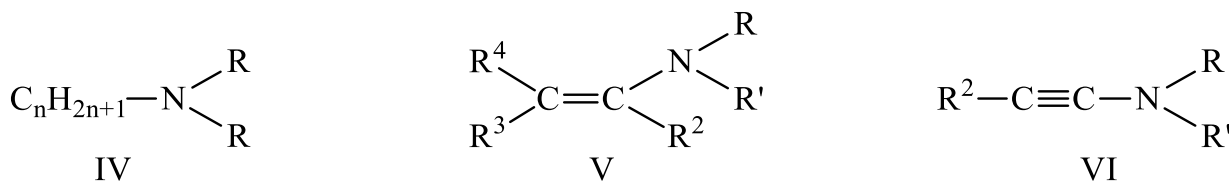
Aminlar ammiakning vodorod atomlari uglevodorod radikallari (alkil guruhleri) ga almashingan hosilalaridir.

18.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

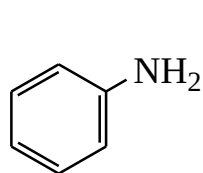
Aminlar molekulasidagi alkil guruhlarining soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II) va uchlamchi (III) aminlarga, aminoguruhning soniga ko‘ra esa mono-, di-, tri- va poliaminlarga bo‘linadi:



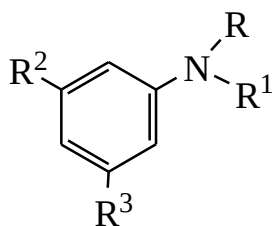
Aminlar to‘yingan (IV) va to‘yinmagan (V,VI), ochiq zanjirli (I-VI) va halqali (VII-IX) bo‘ladi:



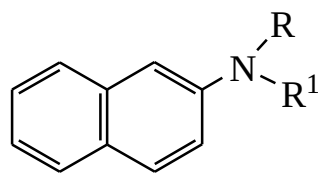
(R, R', R², R³, R⁴=H yoki alkil)



VII

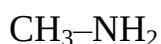


VIII



IX

Ratsional nomenklaturaga binoan alifatik aminlarning nomlari azot atomi bilan bog‘langan uglevodorod radikallari nomiga amin so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi:



metilamin

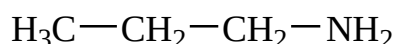


metilpropilamin

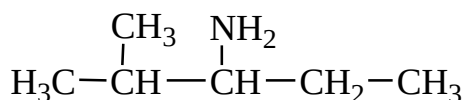


trietilamin

IUPAC nomenklaturasiga binoan aminlarni nomlashda “amino” old qo‘shimchasi uglevodorod nomiga qoshib aytiladi:

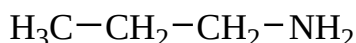


1-aminopropan

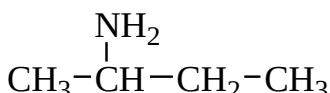


3-amino-2-metilpentan

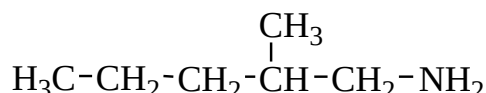
”Chemical Abstracts” jurnali aminlarni nomlashning yangi, juda qulay tizimini kiritdi. Bu tizimda aminlar spirtlardek nomlanadi, yani uglevodorod nomiga amin so‘zi qo‘shiladi:



1-propanamin



2-butanamin

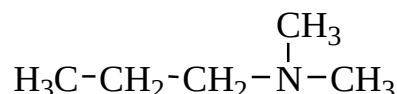


2-metil-1-pentanamin

Azot atomi turli uglevodorod qoldiqlari bilan bog‘langan ikkilamchi va uchlamchi aminlar alkanaminlarning N-almashingan hosilalaridek nomlanadi. Bunday nomlashda azot atomi bilan bevosita bog‘langan uglerod zanjirining nomi asos qilib olinadi:



N-metil-1-propanamin



N,N-dimetil-1-propanamin

Diaminlar quyidagicha nomlanadi:



trimetilendiamin,

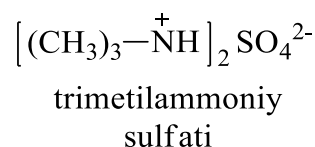
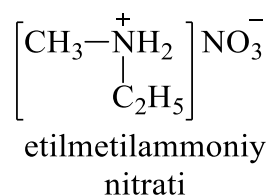
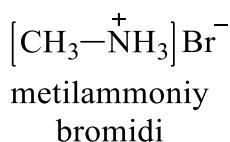
propandiamin-1,3



geksametilendiamin,

geksandiamin-1,6

Aminlarning tuzlarini nomlash uchun aminlar nomidagi amin so‘zini ammoniy so‘ziga almashtiriladi va anion (xlorid, nitrat, sulfat va hokazo)ning nomi ko‘rsatiladi:

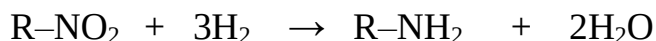


Alkilaminlarning tuzilish izomeriyasi aminoguruhning uglerod zanjirida turlicha joylashishiga, uglevodorod radikallarining tabiati va soniga bog'liq. Masalan, C₄H₁₁N tarkibli amin 8 ta izomer (butilamin, ikkilamchibutilamin, izobutilamin, uchlamchibutilamin, metilpropilamin, izopropilmetilamin, dimetiletamin va dietilamin) holida uchraydi. Metilpropilamin va dietilamin esa bir-biriga metamerdir.

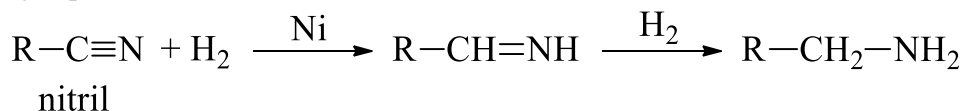
18.2. Olinish usullari

1. Azot tutgan birikmalarni qaytarish:

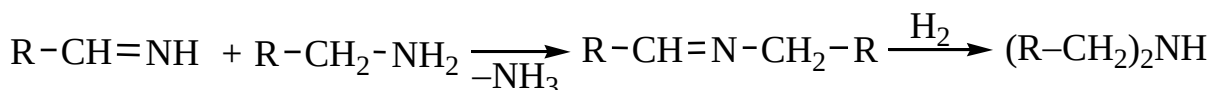
A. Nitrobirikmalar (nitrometan, nitroetan, nitropropan)ni nikel katalizatori ishtirokida, metanolda 40-50°C va 6·10³-10·10³ Pa.da qaytarganda 92-98% unum bilan aminlar hosil bo'ladi:



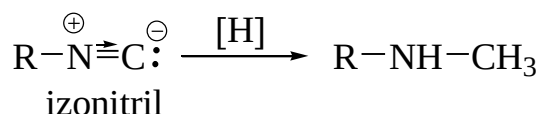
B. Nitrillarni Ni yoki Co ishtirokida 100-130 °C va 0,1-10 Mpa da katalitik gidrogenlab, yuqori unum bilan birlamchi aminlar olinadi:



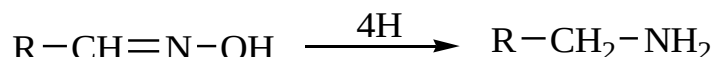
Bu reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida ikkilamchi aminlar ham hosil bo'ladi:



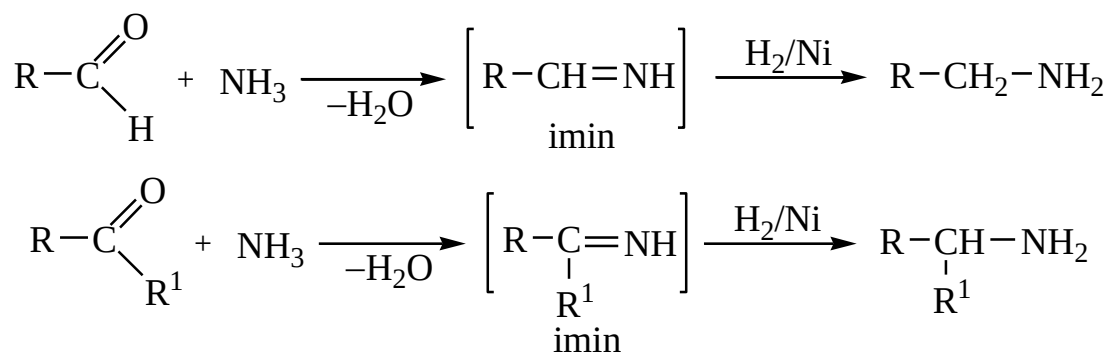
Ikkilamchi aminlarni olish uchun izonitrillar qaytariladi:



D. Oksimlarni qaytarish. Oksimlarni LiAlH₄ yoki etanolda natriy bilan qaytarganda, shuningdek, katalitik gidrogenlaganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:

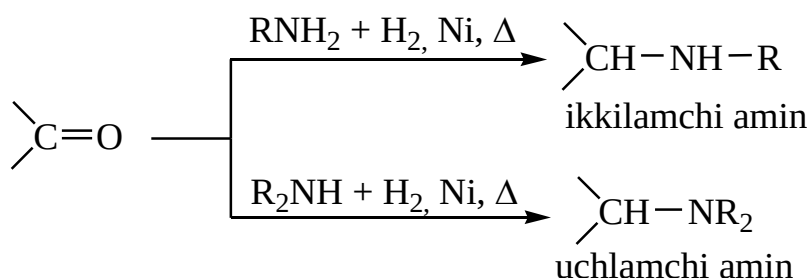


2. **Spirtlarni aminlash**(ammiakni spirtlar bilan alkillash). Spirtlar degidratlash katalizatorlari (Al₂O₃, SiO₂, ThO₂, alyumosilikatlar, metallarning fosfatlari) ishtirokida 300-500°C va 1-20 MPa.da ammiak bilan reaksiyaga kirishib, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasini hosil qiladi:

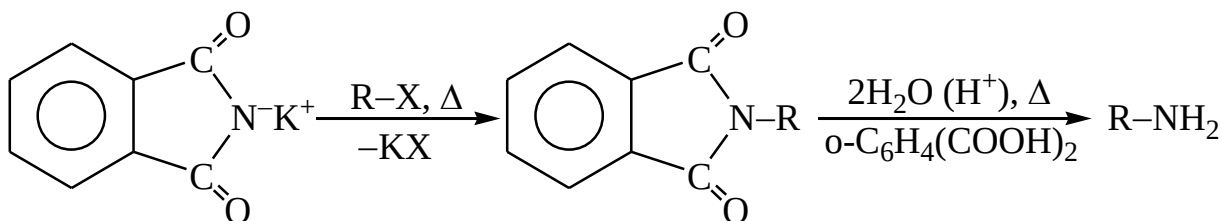


Bu reaksiyalarda ammiak mo'1 olinadi. Aks holda aldegid yoki keton hosil bo'lgan birlamchi amin bilan reaksiyaga kirishib, ikkilamchi aminlarni hosil qilishi mumkin.

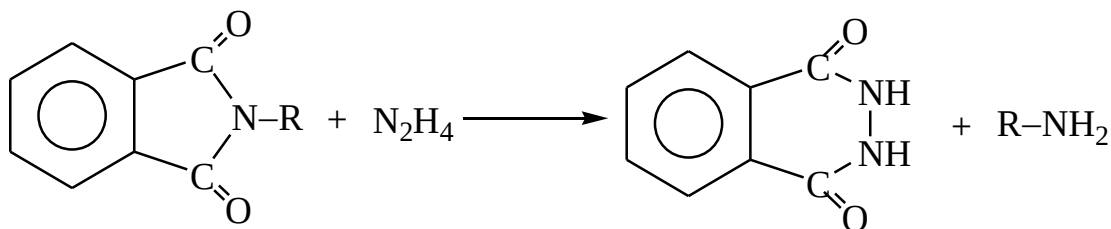
Karbonil birikmalardan ikkilamchi va uchlamchi aminlar quyidagicha olinadi:



6. Kaliy ftalimidini galogenalkanlar bilan qizdirganda N-alkilftalimidlar hosil bo'ladi. Ularni 20% li xlorid kislotasi bilan gidrolizlab, birlamchi aminlar olinadi. (Gabriel sintezi 1887-yil):



N-alkilftalimidlarni gidrazinoliz qilganda (gidrazingidrat bilan qizdirganda) reaksiyaning unumi yanada oshadi (Ing, 1926-yil):



18.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi

Metilamin, dimetilamin va trimetilamin suvda yaxshi eriydigan gazlar, qolgan quyi aminlar ammiak hidli suyuqliklar, yuqori aminlar esa suvda

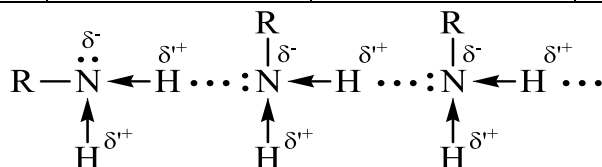
erimaydigan, hidsiz qattiq moddalardir. Ba'zi aminlarning fizikaviy doimiyliklari 18.1-jadvalda keltirilgan.

Aminlar molekulararo vodorod bog'lanish hosil qiladi, ammo N-H bog' O-H bog'ga nisbatan kuchsiz qutblanganligidan aminlardagi vodorod bog'lanish alkanollardagi vodorod bog'lanishga nisbatan kuchsizdir. Shuning uchun alkilaminlar tegishli alkanollarga nisbatan past haroratda qaynaydi:

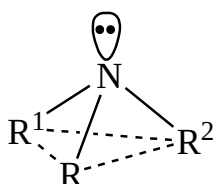
18.1-jadval

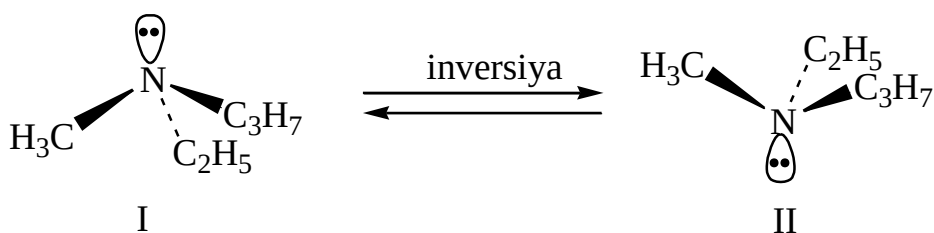
Ba'zi aminlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Nisbiy zichligi, d_4^{20}
Metilamin	-92,5	-6,5	0,6620
Dimetilamin	-96	7,4	0,654
Trimetilamin	-124	3,5	0,6320
Etilamin	-80,6	16,6	0,689
Dietilamin	-50	55,8	0,7056
Trietilamin	-114,8	89,5	0,7293
<i>n</i> -Propilamin	-83	48,7	0,7190
<i>n</i> -Butilamin	-104,5	63	0,7246
<i>n</i> -Pentilamin	-55	104,4	0,7547
<i>n</i> -Geksilamin	-19	130	0,763



Aminlar ammiak singari uchida azot atomi bor uch qirrali piramida tuzilishga ega. Azot atomi bilan uchta turli xil alkil guruhlar bog'langan (umumlashmagan elektron juftini shartli ravishda "to'rtinchi o'rinbosar" deb hisoblasak) uchlamchi aminlar, masalan etilmetilpropilamin ikkita optik faol enantiomer (I va II) holida uchrashi lozim. Lekin bunday optik faol enantiomerlarni sof holda ajratib bo'lmaydi. Chunki etilmetilpropilamin molekulari inversiya natijasida I konfiguratsiyadan II konfiguratsiyaga va aksincha juda tez (sekundiga ko'p marta) o'tib turadi. Demak, umumlashmagan elektron jufti haqiqiy to'rtinchi o'rinbosar o'rnini bosa olmaydi:

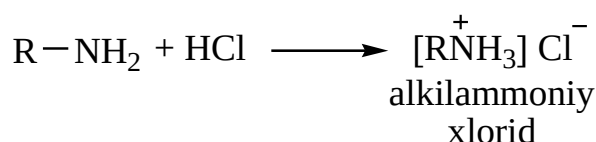




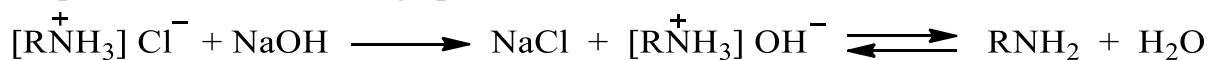
18.4. Kimyoviy xossalari

Aminoguruh –I-effekt namoyon qiladigan o‘rinbosar bo‘lib, aminlarning kimyoviy reaksiyalari asosan shu guruh hisobidan boradi.

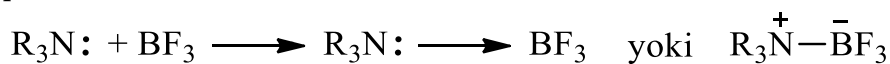
1. Asosligi. Alkilaminlar – kuchli asoslar sifatida ma‘dan kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi.



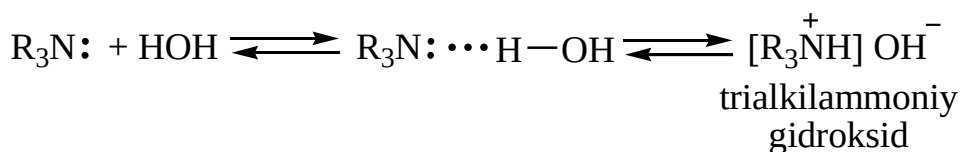
Aminlarning tuzlari suvda eriydigan, hidsiz kristall moddalar bo‘lib, ishqorlar ta‘sirida aminlarga parchalanadi.



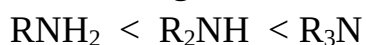
Aminlar Lyuis kislotalari (masalan, BF_3) ni biriktirib, kompleks birikmalarni hosil qiladi:



Aminlar suvda eriganda oz miqdorda ionli birikmalar (ammoniy asoslari) ham hosil bo‘ladi:



Aminlarning suvdagi eritmalari ammiakning suvdagi eritmasiga nisbatan kuchliroq asos xossalari ega. Azot atomida elektron zichligi qanchalik katta bo‘lsa amin shunchalik kuchli asos hisoblanadi. Alkil guruhlar +I-effekt namoyon qilib, azot atomidagi elektron zichligini oshirgani sababli alkilaminlar ammiakka nisbatan kuchli asosdir. Gaz fazasida va qutbsiz erituvchilarda aminlarning asos xossalari quyidagi tartibda kuchayib boradi:

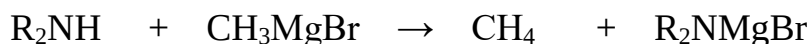
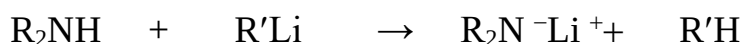
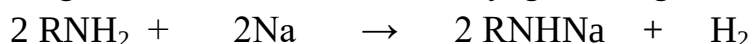


Suvdagi eritmalarda esa bu tartib quyidagicha o‘zgarib boradi:

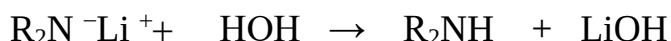


Suvdagi eritmalarda uchlamchi aminlarning birlamchi va ikkilamchi aminlarga nisbatan kuchsiz asos xossalarini namoyon qilishiga sabab solvatlanish effektidir. Uchlamchi aminlarda azot atomi atrofidagi fazo alkil guruhlar bilan band bo'lganligidan erituvchi molekulalarining azot atomidagi musbat zaryadni barqarorlashtirishi qiyin. Gaz fazasida esa erituvchi yo'qligi sababli uchlamchi aminlarda asos xossalarining ikkilamchi va birlamchi aminlarga nisbatan kuchli ekanligi yaqqol namoyon bo'ladi.

2. Kislotalik xossasi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar ammiakdan ham kuchsiz ($pK \approx 33-35$) NH-kislotalardir. Ularning kislota xossalari ishqoriy metallar va metallorganik birikmalar bilan reaksiyaga kirishganida namoyon bo'ladi:

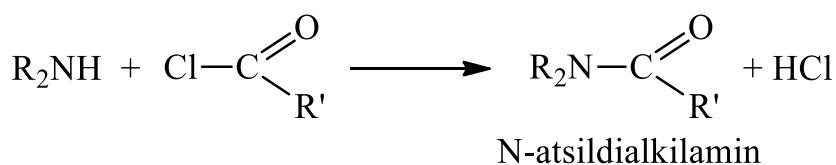
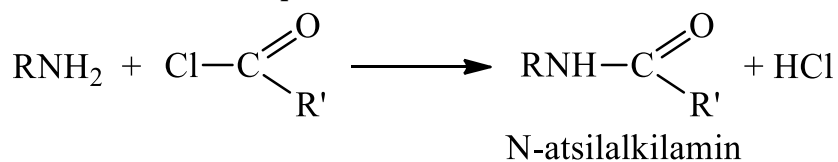


Hosil bo'lgan tuzsimon amidlar suv ta'sirida gidrolizlanadi:

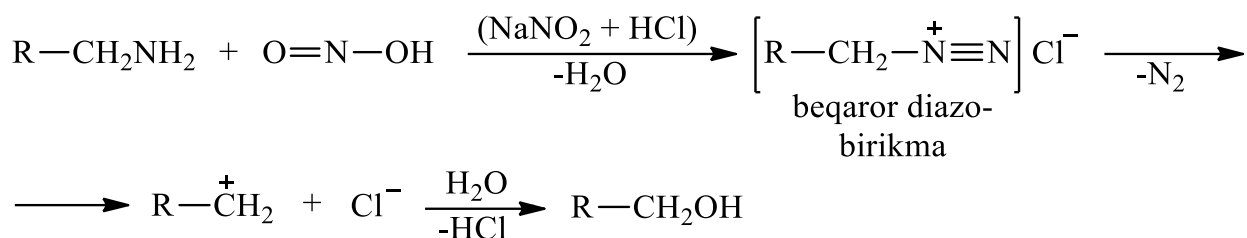


3. Elektrofil reagentlarning ta'siri. Aminlar kuchli nukleofillar bo'lganligi uchun turli elektrofillar bilan reaksiyaga oson kirishadi.

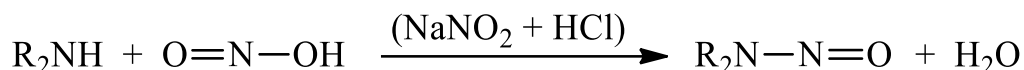
A. Atsillanishi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar karbon kislotalar, ularning ангидридлари, xlorangidridlari yoki murakkab efirlari bilan qizdirilganda atsillanib, N-almashingan amidlarni hosil qiladi:



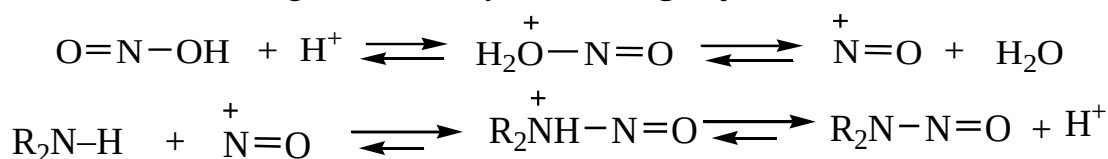
B. Nitrit kislotaning ta'siri. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi. Birlamchi alkilaminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganida spirtlar, azot va suv hosil bo'ladi. Reaksiya beqaror alifatik diazobirikmalarning hosil bo'lishi va parchalanishi bilan boradi. Nitrit kislota erkin holda uchramaganligi sababli u reaksiya jarayonida natriy nitritning suvdagi eritmasiga ma'dan kislotaning suyultirilgan eritmasini ta'sir ettirib hosil qilinadi. Bu reaksiya birlamchi aminlar uchun xos bo'lgan sifat reaksiyasidir:



Ikkilamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganda nitrozaminlar hosil bo'ladi:



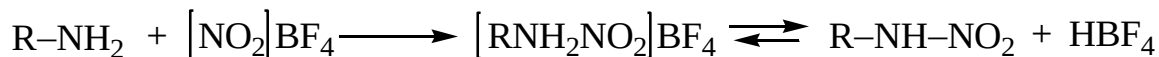
Bu reaksiya aminoguruhning umumlashmagan elektron juftiga nitrit kislotadan hosil bo'ladigan nitrozoni-kationning hujumi bilan boshlanadi:



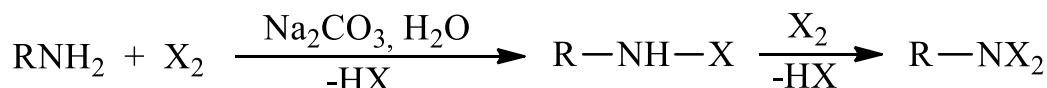
Nitrozaminlar suvda erimaydigan, kuchsiz asoslardir.

Uchlamchi aminlar nitrit kislota ta'sirida faqat protonlanadi va suvda eriydigan tuzlar hosil bo'ladi.

D. Nitroniy tuzlarining ta'siri. Aminlar nitroniy tuzlari bilan nitrolash reaksiyasiga kirishadi:

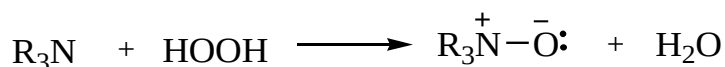
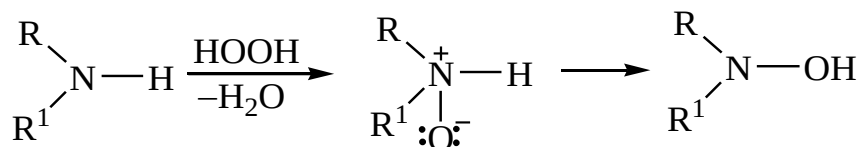


E. Galogenlarning ta'siri. Birlamchi va ikkilamchi aminlar kuchsiz ishqoriy muhitda galogenlar bilan N-galogenaminlarni hosil qiladi:

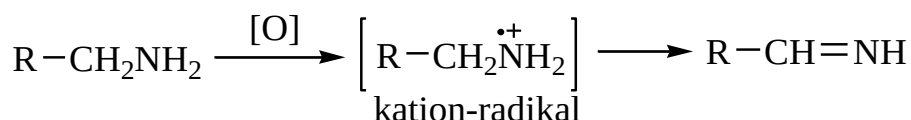


N-xlor-, N-brom- va N-iodaminlar ancha beqaror moddalardir. Ftor reaksiyaga shiddatli kirishadi va N-ftoraminlar maxsus usul bilan olinadi.

F. Oksidlanishi. Peroksidlar (HOOH, ROOH, ROOR) bilan yumshoq sharoitda oksidlaganda aminlarning N-oksidlari hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning N-oksidlari gidroksilamin hosilalariga qayta guruhlanadi:



Qattiqroq sharoitda oksidlaganda iminlar hosil bo'ladi:

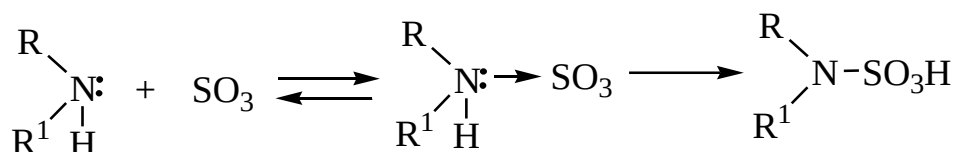


Iminlar suvli muhitda gidrolizlanib, aldegidlarni hosil qiladi:



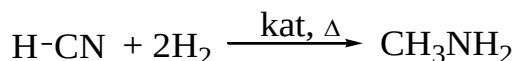
Demak, alkilaminlarni oksidlab, karbonil birikmalar va karbon kislotalarni olish mumkin.

G. Oltingugurt (VI)-oksidning ta'siri. Aminlar SO_3 bilan donor-akseptor komplekslarni hosil qiladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning bunday komplekslari N-sulfon kislotalarga aylanadi:

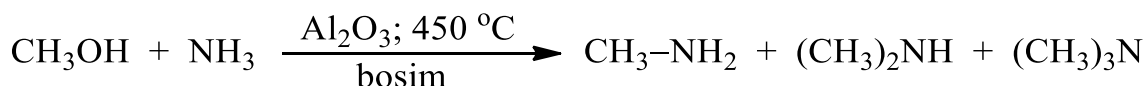


Muhim vakillari

Metilamin –suvda yaxshi eriydigan, o'tkir hidli, rangsiz gaz bo'lib, bo'yoqlar, dorivor va sirt faol moddalarni sintez qilishda ishlatiladi. U sanoatda vodorod sianidni katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



Dimetilamin –suvda yaxshi eriydigan, badbo'y hidli gaz bo'lib, ammiakni metanol bilan katalitik alkilab olinadi:



Neft gaz sanoatida nordon gazlardan tozalash uchun aminli tozalash usulidan foydalaniladi. Bunda quyidagi moddalar ishlatiladi:

MEA- monoetanolamin

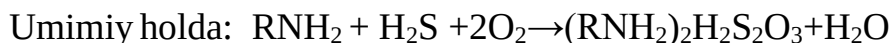
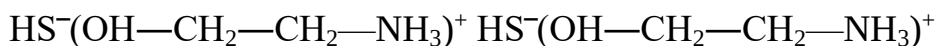
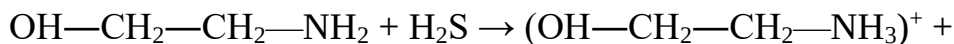
DEA- dietanolamin

DIPA- dizopropilamin

MDEA- metildietanolamin

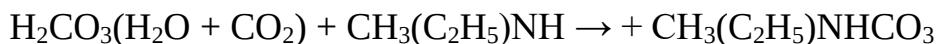
DGA- diglikolamin

Bu jarayonda quyidagi reaksiyalar amalga oshadi:



Bu jarayonda CO_2 ham etanolaminkarbonati hosil qiladi. Bu reaksiyalarning kamchiligi metallar korroziyasini tezlashtiradi. Korroziyani sekinlantirish maqsadida piridin, pipiridin, TGF, dioksan qo'shib jarayonlar olib boriladi.

Agar tabiiy gaz tarkibida H_2S va CO_2 bo'las bunday gazlarni uchlamchi aminlar bilan tozalash eng samarali usul hisoblanadi.

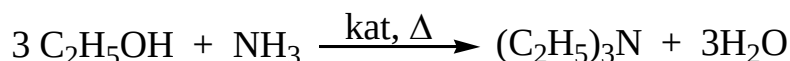


Dimetilamin kauchukni vulkanlashda tezlashtirgich sifatida, erituvchilar (dimetilformamid) va dorilar olishda qo'llaniladi.

Trimetilamin bo'yoqlar va dorilar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Etilamin –to'qimalarni bo'yashda, tibbiyotda, raketa yoqilg'isining komponenti sifatida ishlatiladi.

Trietilamin –aminlarga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda ammiakni etanol bilan katalitik alkillab olinadi:



U organik sintezda xomashyo, erituvchi va asosli katalizator sifatida ishlatiladi.

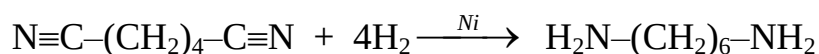
Etilendiamin $117^\circ C$ da qaynaydigan, ammiak hidli suyuqlik bo'lib, dixloretan va ammiakdan olinadi:



Undan sirt faol moddalar va fungitsidlar olinadi.

Putressin (tetrametilendiamin) - $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ va **kadaverin** (pentametilendiamin) - $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ oqsil moddalarni chirishidan yani diaminokislotalarni dekarboksillanishidan hosil bo'ladi. Shuning uchun bu aminlar **potoaminlar (lotincha “murda”)** deyiladi. Ular kuchli asos bo'lganligi uchun nafas yo'llariga kuchli tasir etadi, shu sabali ularni **“murda zahari”** deyiladi.

Geksametilendiamin $42^\circ C$ da suyuqlanadigan, suvda eriydigan kristall modda. U sanoatda adipin kislota dinitrilini katalitik gidrogenlash bilan olinadi:

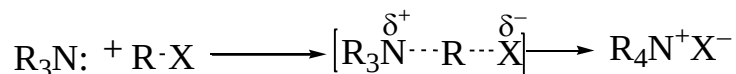


Undan poliamidlar va naylon sintetik tolasi olinadi.

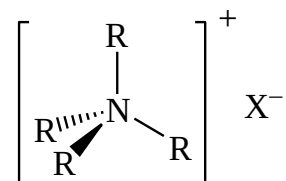
18.5. To'rtlamchi ammoniy tuzlari va asoslari

To'rtlamchi ammoniy (tetraalkilammoniy) tuzlari – ammoniy ionining to'rttala vodorod atomlarini alkil guruhlariga almashingan hosilalari bo'lib, umumiy formulasi $R_4N^+X^-$.

Tetraalkilammoniy tuzlari uchlamchi aminlarni galogenalkanlar bilan alkillab olinadi:

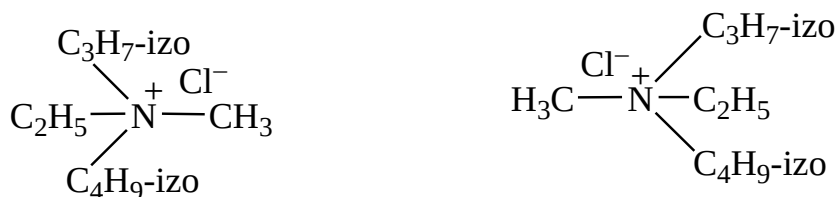


Bu tuzlar suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall moddalar bo'lib, kation tetraedrik tuzilishga ega:



To'rtta turli xil guruh bilan bog'langan to'rtlamchi azot atomi bor tetraalkilammoniy tuzlari optik faol konfiguratsion enantiomerlar holida uchraydi.

Masalan:



(+) va (-) etilizobutilizopropilmetilammoniy xloridi



(+) va (-) allilbenzilfenilmetilammoniy xloridi

Demak, bunday tuzlarning azot atomi xiral markaz bo'la oladi.

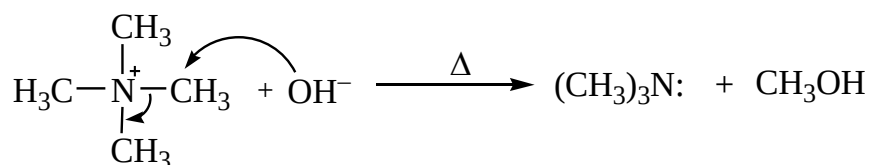
Bir yoki bir necha uzun zanjirli ($\text{C}_4\text{-C}_{12}$) uglevodorod radikallari bor to'rtlamchi ammoniy tuzlari sirt faol xossalarga ega bo'lib, organik erituvchilarda eriydi. Shuning uchun ular fazalararo katalizatorlar (masalan, nukleofil almashinish reaksiyalarida reagentlardan birini qattiq yoki suvli fazadan organik fazaga ko'chirish uchun) sifatida ishlatiladi.

Tetraalkilgalogenidlarga Ag_2O yoki tetraalkilsulfatga $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ta'sir ettirilsa tetraalkilammoniy gidroksidlari (to'rtlamchi ammoniy asoslari) hosil bo'ladi:

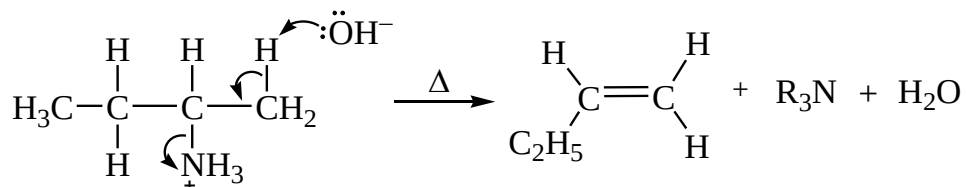


Tetraalkilammoniy gidroksidlari o'yuvchi natriy yoki kaliy singari kuchli asoslar bo'lib, ulardan ba'zilarini kristall holida ajratib olish mumkin. Tetraalkilammoniy gidroksidlari suvdagi eritmalarida to'liq ionlangan bo'lib, kuchli ishqoriy muhitga ega.

Tetrametilammoniy gidroksidi qizdirilganda trimetilamin va metanolga parchalanadi (A. Gofman, 1881-yil):



Uglevodorod radikallari murakkabrok tuzilgan to'rtlamchi ammoniy asoslarining Gofman bo'yicha parchalanishidan uchlamchi amin, alken va suv hosil bo'ladi:

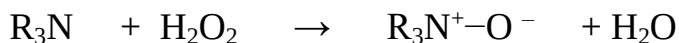


Bu reaksiya E_N2-mexanizmi bo'yicha regioselektiv boradi.

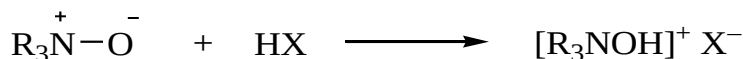
Ba'zi tetraalkilammoniy gidroksidlari organik erituvchilarda erigani uchun organik reaksiyalarda katalizator, shuningdek, suvsiz titrlashda analitik reagent sifatida ishlatiladi.

18.6. Aminlarning N-oksidlari

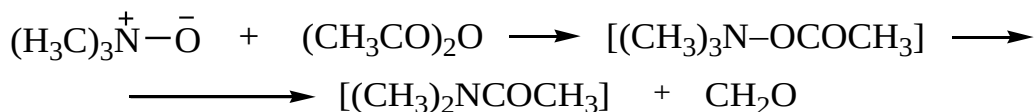
Aminlarning N-oksidlari – uchlamchi aminlarning N⁺–O[–] semipolyar bog' tutgan hosilalaridir. Ular uchlamchi aminlarning H₂O₂ bilan neytral muhitda oksidlab olinadi:



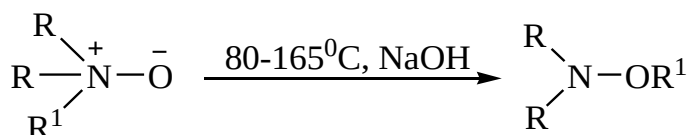
Aminlarning N-oksidlari kislorod atomidagi manfiy zaryad hisobidan uchlamchi aminlardan ko'ra kuchsizroq asos xossalariga ega bo'lib, suvda eriydi. Ular kislotalar bilan barqaror kristall tuzlarni hosil qiladi:

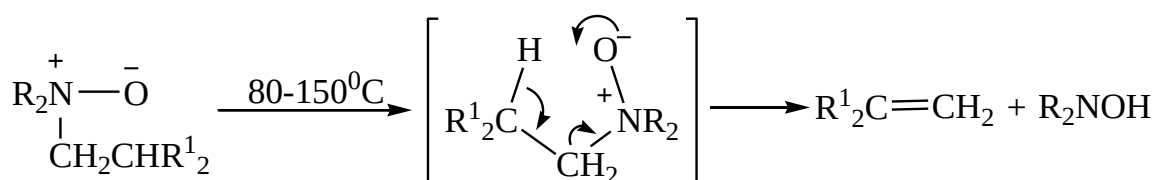


Aminlarning N-oksidlari quyidagicha atsillanadi:



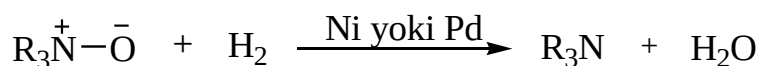
Aminlarning N-oksidlarini qizdirganda almashingan gidroksilaminlar (Mayzenxaymer qayta guruhlanishi) yoki alkenlar (Koup qayta guruhlanishi) hosil bo'ladi:





R = Alk, Ar; $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Aminlarning N-oksidlarini katalitik gidrogenlaganda uchlamchi aminlar hosil bo‘ladi:



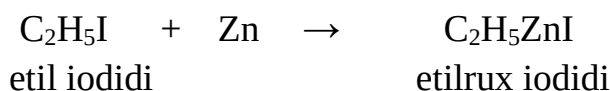
Aminlarning N-oksidlari polimerlanish ingibitorlari, sellyuloza erituvchilari, shuningdek, kosmetika va atir-upa mahsulotlari olishda sirt faol moddalar sifatida .

19-BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR

19.1. Elementorganik birikmalar haqida tushuncha

Tarkibida uglerod-element kovalent bog‘i tutgan organik birikmalarga elementorganik birikmalar deyiladi. Ularning umumiy formulasi R-E, R-E-R, R-E-X (E-element, X-galogen).

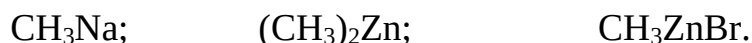
1837-1843-yillarda nemis olimi R. Bunzen organik birikmalar tarkibiga anorganik elementlar kiritish bo‘yicha dastlabki ishlarni amalga oshirdi. Dimetilarsin xloridi (kakodil xloridi) ga karbonat angidridi muhitida rux metali ta’sirida tetrametildiarsin $[(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ oldi. 1849-yilda uning shogirdi Frankland etilrux iodidini sintez qildi:



1860-1870-yillarda A.M. Butlerov va uning shogirdlari (ayniqsa, A.M. Zaytsev) ruxorganik birikmalar yordamida ko‘plab spirtlar, uglevodorodlar va ularning izomerlarini sintez qildilar.

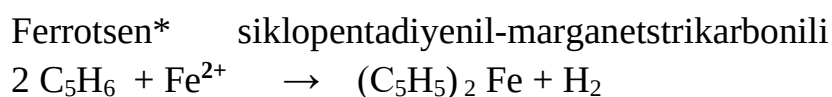
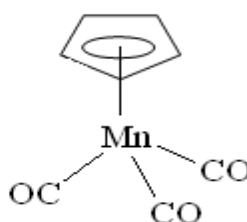
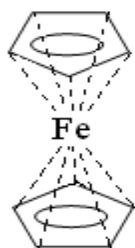
1899-yilda fransuz olimi P. Barbe, A.M. Zaytsev sintezlaridagi Zn o‘rniga Mg elementini ishlatib, yangi yutuqlarga erishdi. Magniyorganik birikmalar asosida sintezlarni amalga oshirib, olamshumul kashfiyotlar qilgan olim Barbening shogirdi V. Grinyardir.

Bir valentli metallar sof, ikki va undan ortiq valentli metallar esa sof va aralash metallorganik birikmalarni hosil qiladi:



Oraliq elementlar (temir, kobalt, nikel, mis, marganets, xrom, vanadiy...) to‘yinmagan uglevodorodlar bilan kompleks birikmalar hosil qilsa, halqali uglevodorodlar bilan “sendvich” (inglizcha-*sandwich*-buterbrod degani) tipidagi birikmalar hosil qiladi, ya’ni faqatgina lokallashgan σ -bog‘lar emas, balki

delokallashgan σ -, π -bog'lar tizimini hosil qiladi. Masalan, 300°C haroratda siklopentadiyen bug'i temir kukuni ustidan o'tkazilganda ferrotsenni hosil qiladi. Bu birikmada Fe^{2+} kationi ikki tomondan ikkita siklopentadiyenil anionlari bilan koordinatsion bog' hosil qiladi. Shunday sendvichlardan siklopentadiyenil-marganetstrikarbonili (tetraetilqo'rg'oshin o'rniga) motor yoqilg'ilariga qo'shiladigan antidetonator sifatida ishlatiladi. Elementorganik birikmalar nazariy va sintetik kimyoda, ayniqsa kimyoviy texnologiyada muhim o'rin tutadi. Ularning ko'pchiligi faol reagentlar, maxsus katalizatorlar va samaradorligi yuqori biofaol moddalar sifatida qo'llanilmoqda.

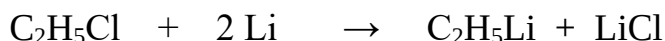


19.2. Litiyorganik birikmalar

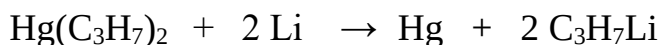
Elementlar davriy sistemasidagi birinchi guruh elementlaridan Ag, Cu, Au juda qiyinchilik bilan, ishqoriy metallar osonlik bilan metallorganik birikmalar hosil qiladilar. Bular orasidan litiyorganik birikmalar alohida ahamiyatga ega.

Bugungi kunda litiyning R-Li va Ar-Li kabi birikmalari keng qo'llanilmoqda. Metillitij, etillitij va arillitijlar odatda qattiq moddalar, boshqa alkil-litijlar suyuqliklardir. Ular alkanlar, sikloalkanlar, benzol, efir kabi erituvchilarda barqaror eritmalar hosil qiladi. Litiyorganik birikmalarni turli usullar bilan sintez qilish mumkin:

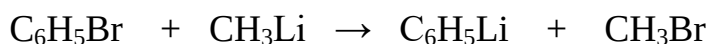
a) alkilgalogenidlardan:



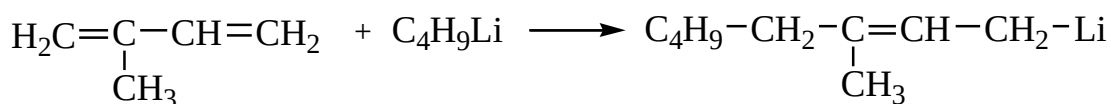
b) simoborganik birikmalardan:



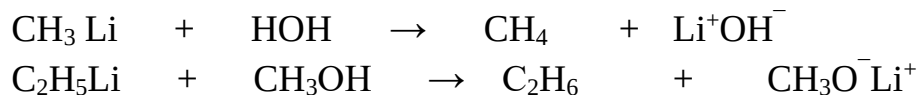
d) almashinish reaksiyalari bilan:



Murakkab tuzilishli litiyorganik birikmalar RLi va diyen uglevodorodlarining o'zaro ta'siri natijasida olinadi. Hosil bo'lgan alkil-litij yangi izopren molekullari bilan reaksiyaga kirishib, yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) hisoblanadigan stereospetsifik izopren kauchuklari hosil qilishda faol qatnashadi:

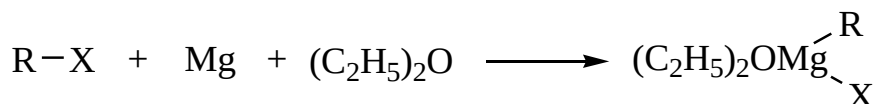


Barcha RLi birikmalari havoda oson alanganadi, suv va spirtlar ta'sirida parchalanadi:

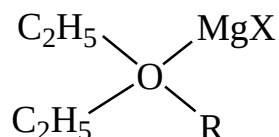


19.3. Magniyorganik birikmalar

R-Mg-X (X–galogenlar) tipidagi birikmalar II guruh elementlarining organik birikmalari orasida juda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu birikmalarni chuqur o'rgangani va ularni ko'p sonli sintezlarda qo'llagani uchun V. Grinyar 1912-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi. Uning sharafiga bu birikmalar Grinyar reaktivlari deb aytiladi. O'simlik tarkibidagi yashil donachalar ham magniyorganik birikmaga misol bo'lib fotosintezni ta'minlovchi vositadir. Magniyorganik birikma (MgOB)lar havosiz joyda quruq efir yoki tetragidrofuran (TGF) muhitida alkilgalogenidlarga magniy metalini ta'sir ettirib olinadi:

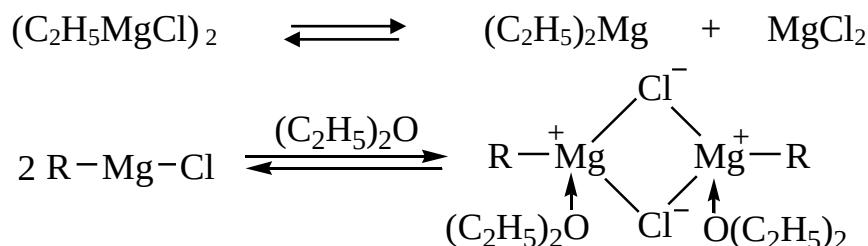


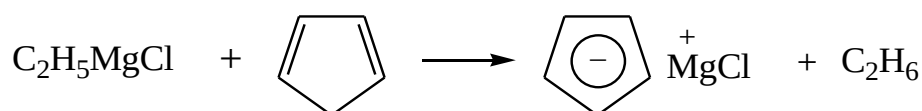
Reaksiya magniy sirtida C–X – bog'ini uzilishi va unga magniyning birikishi bilan boshlanadi. Bu reaksiyalarga iodalkanlar eng faol, xloralkanlar esa qiyinchilik bilan kirishadi. Ftoralkanlar bu reaksiyaga umuman kirishmaydi. Grinyarning fikricha, MgOB ning efir muhitida olinish jarayonida quyidagi tuzilishdagi oraliq modda molekulasini hosil bo'ladi:



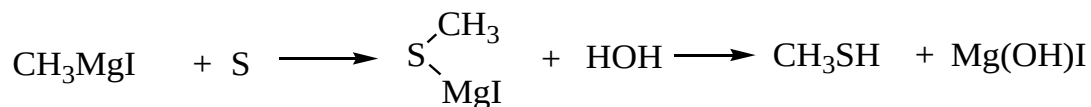
Agar magniy bilan to'yingan radikal biriksa Grinyar reaktiv, etilen qatori radikal biriksa Norman reaktiv, atsetilen qatori radikal birikkan bo'lsa Iotsich reaktiv deb ataladi va ular organik sintezning asosi hisoblanadi.

Sof magniyorganik birikmalar amalda keng qo'llanilmaydi. Ular eritmada Grinyar reaktiv bilan termodinamik muvozanatda bo'ladi va efir muhitida osonlik bilan assotsiatlar hosil qiladi:



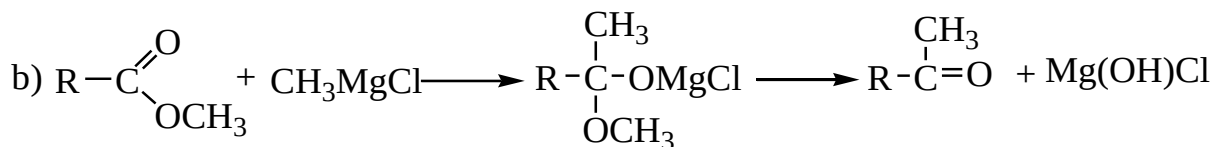
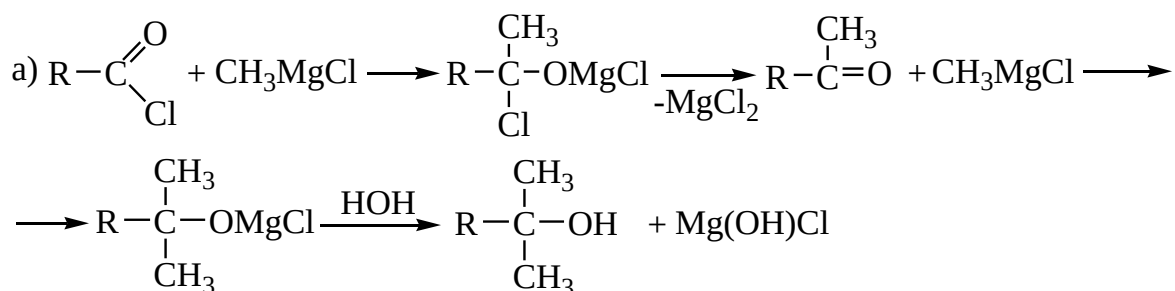
$$\begin{array}{l}
 \text{RMgCl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROOMgCl} \xrightarrow{\text{HCl } (-70^\circ\text{C})} \text{ROOH} + \text{MgCl}_2 \\
 \text{alkilmagniy} \quad \text{xlorid} \\
 \quad \quad \quad \downarrow +\text{RMgCl} \\
 \quad \quad \quad 2\text{ROMgCl} \xrightarrow{2\text{HOH}} 2\text{ROH} + 2\text{Mg(OH)Cl} \\
 \text{CH}_3\text{MgI} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{O}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OMgI} + \text{HX} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg(X)I} \\
 \text{metilmagniy} \quad \text{iodid}
 \end{array}$$
$$\text{CH}_3\text{MgBr} + \begin{cases} \text{HOH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OH)Br} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OC}_2\text{H}_5\text{)Br} \\ \text{R-SH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(SR)Br} \\ \text{R-NH}_2 & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(NHR)Br} \\ \text{R-COOH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OOCR)Br} \end{cases}$$
$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \underset{\begin{array}{c} \text{magniy xlorid} \\ \text{atsetilenidi} \end{array}}{\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl}} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \underset{\begin{array}{c} \text{dimagniy xlorid} \\ \text{atsetilenidi} \end{array}}{\text{ClMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl}}$$


Grinyar reaktivi S, Se, Tl, As, NO, RNO, NOCl, metallarning tuzlari bilan ham reaksiyaga kirishib turli-tuman birikmalarni hosil qiladi:

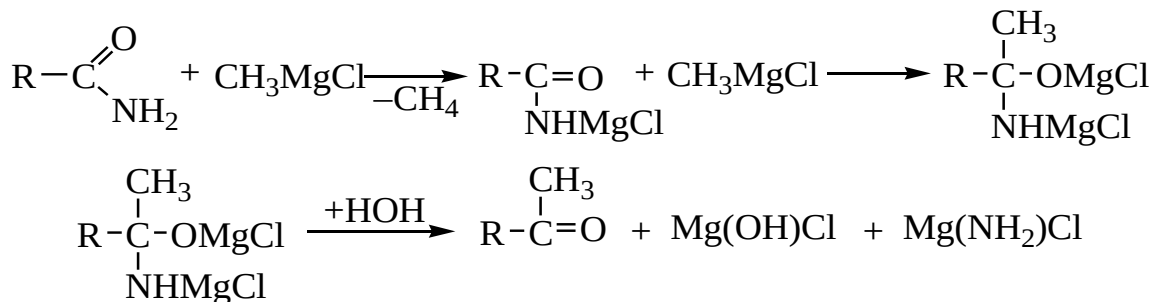


MgOB lar karbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishib, har xil spirtlar hosil qiladi. Reaksiya nukleofil o'rin olish mexanizmi bo'yicha amalga oshadi. Reaksiya uchun chumoli aldegid olinganda birlamchi, boshqa aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan esa uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi.

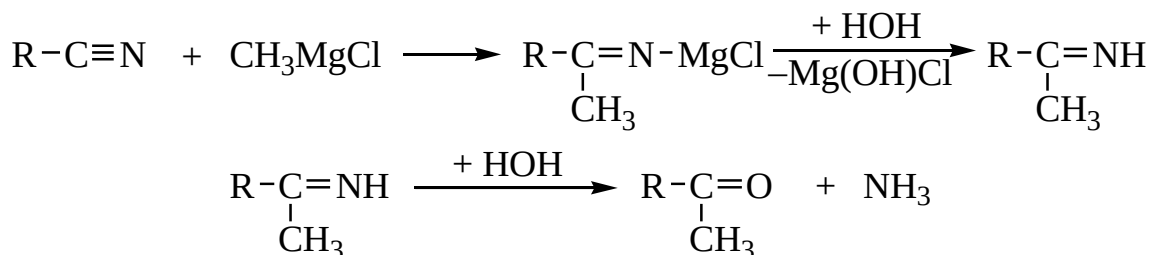
Magniyorganik birikmalar karbon kislotalarning anhidridlari, xloranhidridlari va murakkab efirlari bilan ham reaksiyaga oson kirishadi:



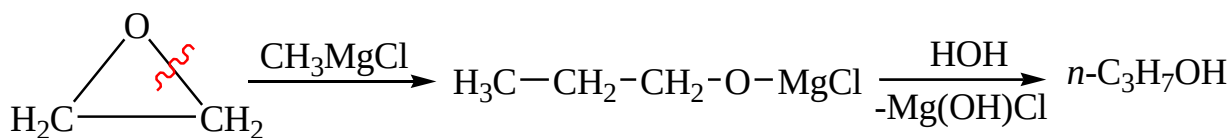
Magniyorganik birikmalarning kislota amidlari bilan reaksiyalari dastlab amiddagi faol vodorod atomlari, so'ngra karbonil guruhi hisobidan boradi:



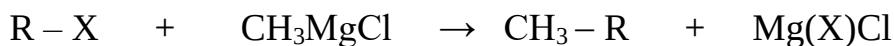
Grinyar reaktivlari kislota nitrillari bilan reaksiyaga kirishganda, dastlab keton va so'ngra spirtlar hosil qiladi:



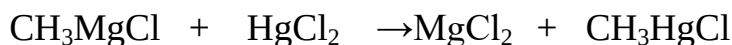
MgOB etilen oksidi bilan reaksiyaga kirishganda radikal zanjiri ikkita uglerod atomiga oshgan spirtlar hosil bo'ladi:



Grinyar reaktivi galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishganda oddiy va murakkab tuzilishdagi uglevodorodlar hosil qiladi:

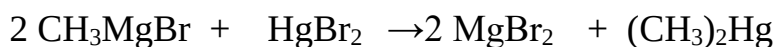


MgOB lar boshqa elementorganik birikmalar sintezida ham ishlatiladi:



sulema

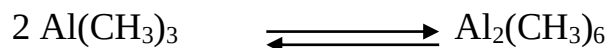
MgOB mo‘l miqdorda ishlatilganda, simobning to‘liq almashingan hosilasi olinadi:



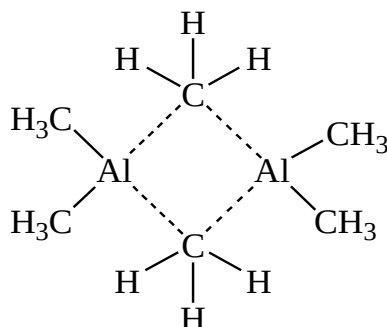
Simoborganik birikmalar esa fungitsidlar (lotincha ***fungus*** – zamburug‘ degani) sifatida ishlatiladi. Etilsimob xloridi – $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ (granodan) bilan dorilangan dukkakli o‘simliklar urug‘i ekilgandan keyin har xil kasalliklarga chalinmaydi va unib chiqqan o‘simlikning o‘sishi tezlashadi.

19.4. Alyuminiyorganik birikmalar

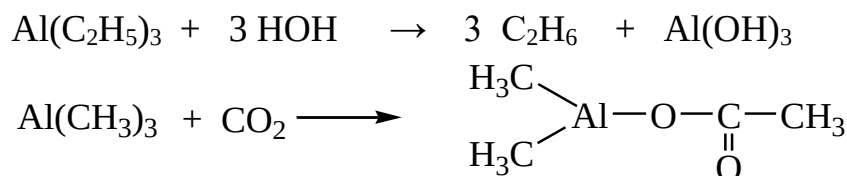
Uchinchi guruh elementlaridan bor, alyuminiy, galliy, indiy va talliyar uch xil monomer birikmalar (RMX_2 , R_2MX va R_3M) hosil qiladi. Bular orasida bor va alyuminiyning hosilalari juda katta ahamiyatga ega. Alyuminiyorganik birikmalar (AlOB) tarkibidagi metallning gidridli, galogenidli hosilalari $\{\text{RAlH}_2, \text{R}_2\text{AlH}, \text{R}_3\text{Al}, \text{RAlCl}_2, \text{R}_2\text{AlCl}, \text{Li}[\text{AlH}_4], \text{Li}[\text{RAlH}_3], \text{Li}[\text{R}_2\text{AlH}_2], \text{Li}[\text{R}_3\text{AlH}], \text{Li}[\text{R}_4\text{Al}]\}$ juda ko‘p ishlatiladi. Quyi alyuminiyalkillar ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) o‘ta yuqori reaksiyon qobiliyatiga ega bo‘lib, havoda oson alangalanadi. Ular beqaror bo‘lgani uchun oson dimerlanadi va barqaror birikmaga o‘tadi:



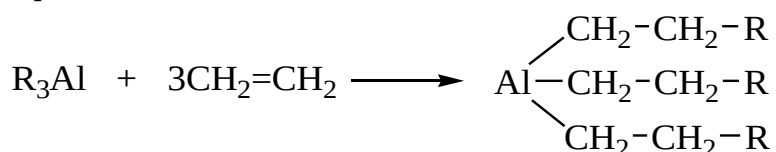
Dimerlarda uch markazli delokallashgan σ -bog‘ hosil bo‘ladi va undagi reaksiyon markaz hisoblangan alyuminiy atomi monomerga nisbatan ekranlanadi. Demak, AlOB ning dimer va polimerlari monomerlariga nisbatan termodinamik barqarordir.



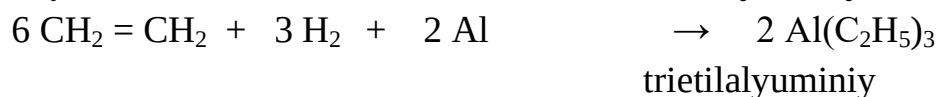
Alkilalüminiylar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib, suv, spirt, kislotalar va karbonat angidridi bilan reaksiyaga oson kirishadi, ammo karbonat angidridining ikkinchi molekulasini faqat 200°C gacha qizdirilgandan keyin birikadi.



AlOB larning eng muhim xususiyatlaridan biri alkenlarga birikib, murakkab birikmalar hosil qilishidir:



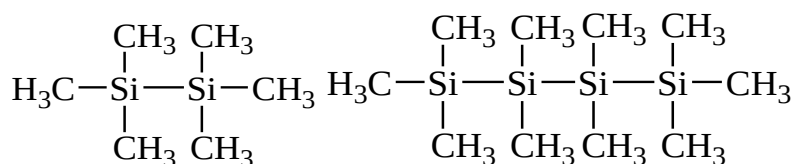
Bu reaksiyaning ochilishi K. V. Sigler nomi bilan bog'liq. U alkenlarga alüminiy va vodorodni bevosita ta'sir ettirib, trialkilalüminiylarni hosil qildi:



Triethylalüminiy etilen bilan 100-120°C da reaksiyaga kirishib alüminiyning turli xil birikmalari aralashmasini hosil qiladi. Bu reaksiya yordamida molekulyar massasi 5000 dan 3000000 gacha bo'lgan polietilen olinadi.

19.5. Kremniyorganik birikmalar

To'rtinchi guruh elementorganik birikmalaridan kremniyorganik birikmalar alohida o'rin tutadi. Kremniyning uglerod bilan hosil qilgan asosiy birikmalari RSiH_3 , R_2SiH_2 , R_3SiH , R_4Si (alkilsilanlar); RSiCl_3 , R_2SiCl_2 , R_3SiCl (alkilxlorosilanlar) va $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{R}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$ (alkilmetoksisilanlar) hisoblanadi. Bundan tashqari kremniyning uglevodorodlardek chiziqli va halqali birikmalari ham ma'lum:

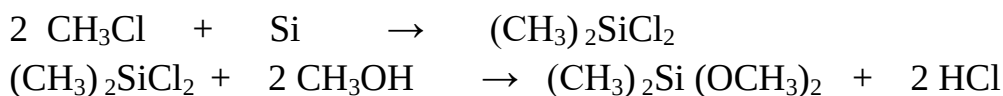


geksametildisilan (GMDS)

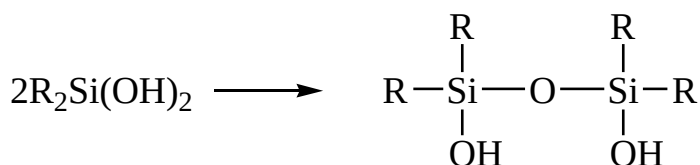
dekametiltetrasilan

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan kremniyorganik birikmalar juda barqaror Si-O – bog'larni hosil qiluvchi siloksan va polisiloksanlardir. Polisiloksanlar maxsus kauchuklar va elektroizolyatsion materiallar olishda ishlatiladi. Metilsiloksan asosida olingan rezina -60°C dan +250°C gacha elastikligini yo'qotmaydi. Qog'oz, gazlama va yog'och materiallariga polisiloksan

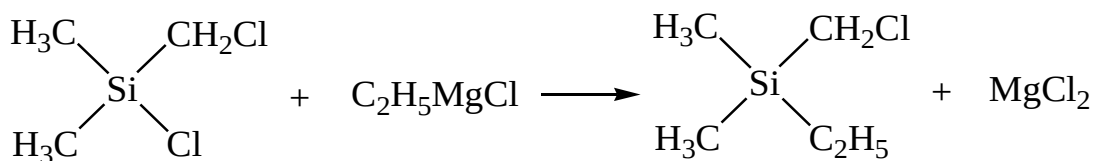
shimdirilganda bu jihozlar suvda bo'kmaydi va ho'llanmaydi. Ular quyidagicha olinadi:



Kremniy elektron tuzilishi jihatidan uglerodga o'xshaydi. Lekin ular xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Uglerod atomining 3d-orbitallari va uning valent elektronlari orbitallari energiyasi orasida katta farq bor. Kremniy atomining 3d-orbitallari energetik jihatdan 3s- va 3p-orbitallarga yaqin. U O, S, P, N kabi boshqa p- yoki d-donor atomlari bilan kimyoviy bog'larni oson hosil qiladi. Uglerod va kremniyning atom radiuslari (tegishli ravishda $r = 0,077 \text{ nm}$ va $r = 0,117 \text{ nm}$) orasidagi farq ularning turlicha xossalarga ega bo'lishiga olib keladi. Aslida Si-Si (318 kJ) va Si-H (318 kJ) bog'larining energiyasi kichik bo'lib, ularga nisbatan Si-O (450 kJ) va Si-C (380 kJ) bog'lari energetik jihatdan ancha barqarorlashgan. Shuning uchun ham siloksanlar oson oksidlanadi va Si-H bog'lari oson, C-Si bog'lari esa qiyin uziladi. Tabiiy minerallarning mustahkamligini belgilaydigan -Si-O-Si- bog'lar ham barqarordir. $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})_2$ kabi beqaror birikmalarning tezda parchalanib, ketonlar ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$)ga aylanishi ilgari qayd qilingan edi. Tegishli silandiollar $[\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2]$ esa suvni ajratib, kremniyketon $[\text{R}_2\text{Si}=\text{O}]$ larni hosil qilmaydi. Ular molekulalararo degidratlanib, yangi Si-O-Si-siloksan bog'larini hosil qiladi:



Silan hosilalari magniyorganik birikmalar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:

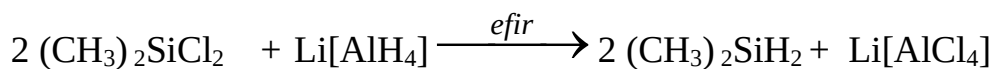


Si-Cl-bog'ining qutbliligi ($\mu = 4,26 \cdot 10^{-30} \text{ Klm}$) C-Cl-bog'ining qutbliligidan ($\mu = 6,23 \cdot 10^{-30} \text{ Klm}$) kichik. Lekin Si-Cl-bog'i C-Cl-bog'iga nisbatan reaksiyaga oson kirishadi.

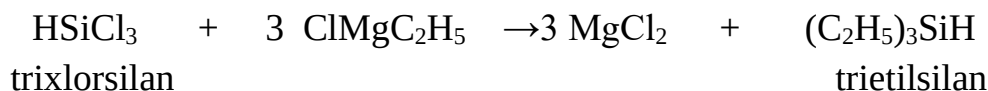
Silanlarning Si-H-bog'i turli organik reaksiyalarda qatnashib, Si-C-bog'ini oson hosil qiladi:



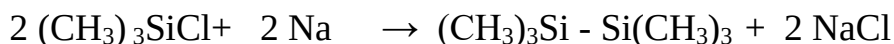
Alkilxlorsilanlardagi xlor atomi alkil va aril radikallari bilan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Shuningdek, u spirtlar ta'sirida metoksi guruh, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ta'sirida esa vodorod atomi bilan almashinadi:



Xlor atomlari Grinyar reaktivi ta'sirida ham oson almashinadi.



Alkildisilanlar Vyurs reaksiyasiga o'xshash usul bilan olinadi:



Si-Si-bog'i beqaror bo'lganligi sababli bu birikmalar havo kislorodi va ishqorlar ta'sirida oson parchalanadi.

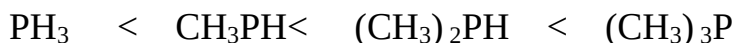
Kremniyorganik birikmalardan tetrametilsilan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS) va geksametildisilan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (GMDS) katta ahamiyatga ega. Kremniy organik polimerlar elektroizolyatsiyada, silikon suyuqliklari-lak, germetika, polirofka, yelim kauchuk, rezina, qog'oz, parfumeriyada va moylovchilar ishlab chiqarishda keng qo'llanilmoqda.

Oziq ovqat maxsulotlarini tova tagiga yopishmasligi uchun silikonlar bilan ishlov beriladi. Shakar, ayniqsa vino, pivo ishlab chiqarishda ko'pik tindiruvchi sifatida foydalaniladi. Hattoki ulardan sun'iy yurak klapnlari tayyorlanishi ularning ishlatilish sohasini kengaytirib yubordi.

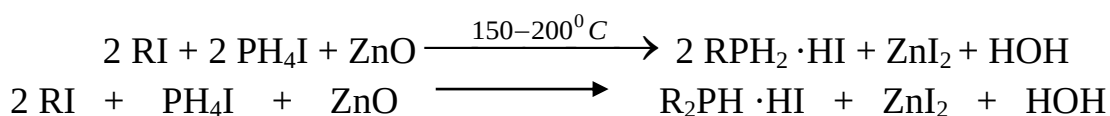
19.6. Fosfororganik birikmalar

Beshinchi guruh elementlaridan fosforning organik birikmalari muhim o'rin tutadi. Fosfor quyi (P^{3+}) va yuqori (P^{5+}) oksidlanish darajalariga ega bo'lganligi uchun ikki xil organik birikma hosil qiladi.

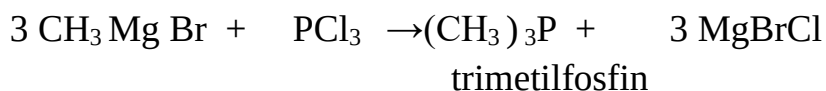
Quyi alkilfosfinlar uchuvchan, oson oksidlanadigan va qo'lansa hidli birikmalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi. Ular HNO_3 , Cl_2 , Br_2 ta'sirida reaksiyaga oson kirishadi, havoda alangalanadi. RPH_2 , R_2PH , R_3P lar kuchsiz asos xossalriga ega. Molekulasi tarkibidagi alkil radikallari sonining oshishi bilan ularning asosli xossalari kuchayib boradi:



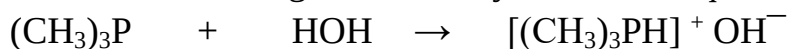
Birlamchi va ikkilamchi fosfinlar alkil iodidlarni fosfoniyl iodidi va rux oksidi bilan qizdirib olinadi:



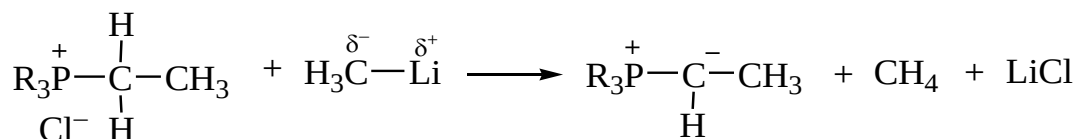
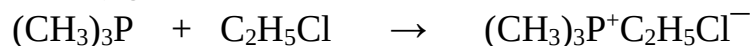
Simmetrik uchlamchi fosfinlar Grinyar reaktivi bilan fosfor(III) xloridining efir muhitida o'zaro ta'sirlashishi natijasida olinadi:



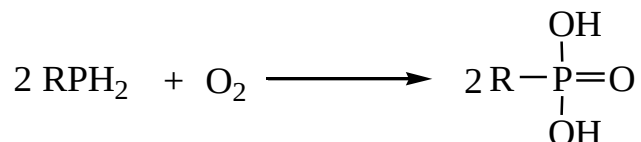
Fosfinlar suvda eriganda fosfoniyl ionini hosil qiladi:



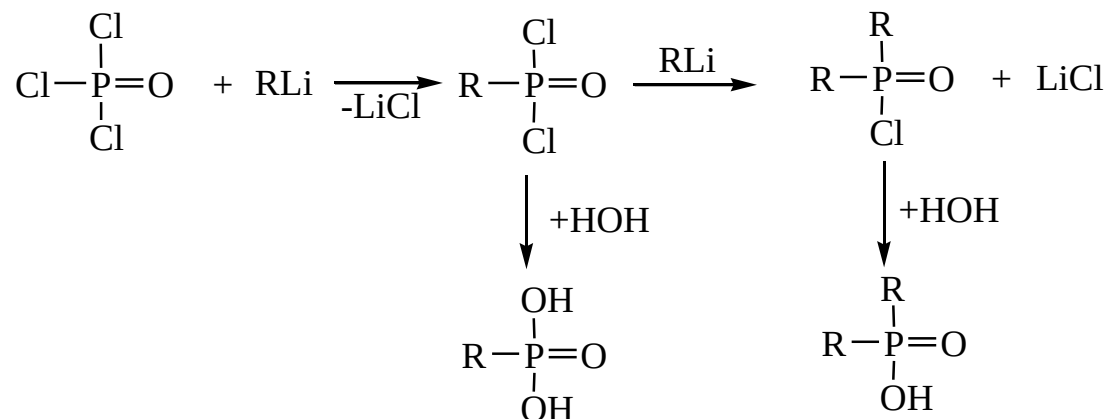
Fosfoniyl ioni metan molekulasini va ammoniy ioni kabi tetraedrik tuzilishga ega. Fosfoniyl tuzlari kuchli asoslar bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishadi. Agar fosfor atomi bilan bog'langan uglerodda C-H bog'i bo'lsa, u uziladi va ichki tuz shakli (fosfoniyl betaini) ga o'tadi:



Birlamchi va ikkilamchi fosfinlar oksidlanganda alkilfosfon kislotalar hosil bo'ladi:

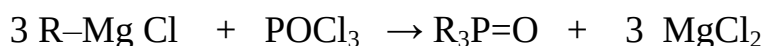


Alkilfosfon kislotalarini fosfor(V)-oksoxloridiga metallorganik birikmalar ta'sir ettirib ham olish mumkin:

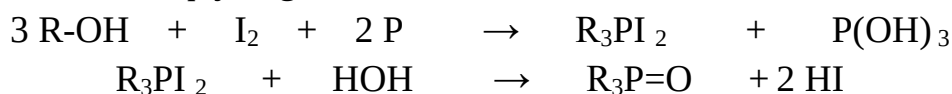


alkilfosfon kislota alkilfosfin kislota

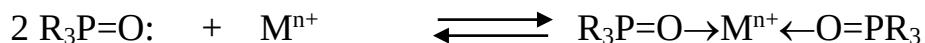
Fosfinoksidlar fosfinlarni oksidlash yoki POCl_3 ga Grinyar reaktivi ta'sir ettirib olinadi:



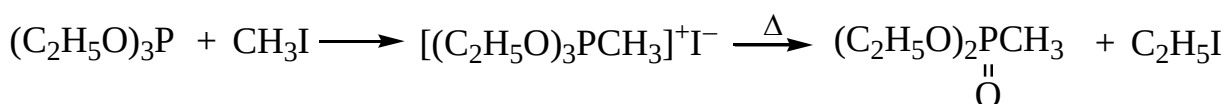
Fosfinoksidlar quyidagicha olinadi:



Fosfinoksidlar kuchsiz asos xossalariga ega, ancha barqaror birikmalar bo'lib, gidrolizlanmaydi, og'ir metallar bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Shuning uchun ularning suyuq vakillari radioaktiv va siyrak-yer metallarini eritmadagi aralashmalardan ajratib olishda ekstragent sifatida ishlatiladi:

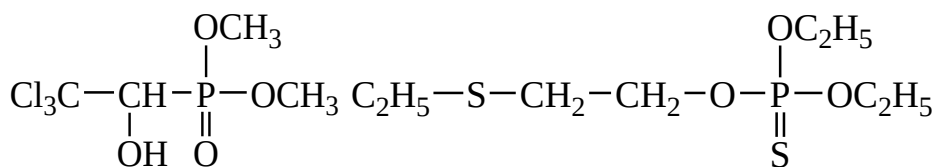


Alkilfosfon kislota $\text{RPO}(\text{OH})_2$ hosilalarini olishda A.E. Arbuzov va B.A. Arbuzov hamda ular shogirdlarining "Arbuzov qayta guruhlanishi" nomli reaksiyasi muhim o'rin tutadi. Bu reaksiyani amalga oshirish uchun fosfit kislotaning turli efirlariga galogenalkanlar ta'sir ettiriladi:



Fosfororganik birikmalarning ko'pchiligi zaharli moddalardir.

Ayrim fosfororganik birikmalar insektitsidlar sifatida ishlatiladi:



xlorofos

merkaptos

Tirik organizmdagi nuklein kislotalar (AMF, ADF, ATF) ham fosfor organik birikmalarning vakillaridir.

20-BOB. OLTINGUGURTLI ORGANIK BIRIKMALAR

Oltingugurtli organik birikmalardan tiospirt, tioefir, sulfoksid va sulfonlar bilan tanishamiz.

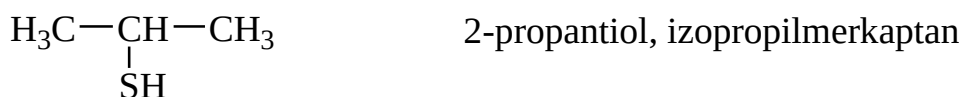
20.1. Tiospirtlar (tiollar)

Tiospirtlarni molekulasidagi bitta vodorod atomi uglevodorod radikaliga almashingan vodorod sulfidning hosilalari deb qarash mumkin. Tiospirtlar, boshqacha **merkaptanlar** yoki **tiollar** deb ataladi.

Tiospirtlarning umumiy formulasi R-SH bo'lib, $-\text{SH}$ tiol guruhi deyiladi.

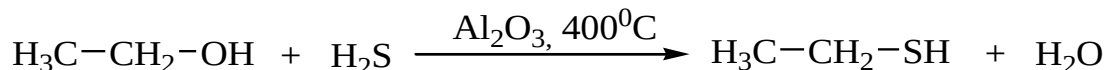
Nomenklaturasi. Tiospirtlarning ratsional nomenklatura bo'yicha nomlari molekulasidagi alkil nomiga merkaptan so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli alkan nomiga **-tiol** qo'shimchasini qo'shib aytiladi va uglerod zanjiridagi tiol guruhining holati ko'rsatiladi:

CH_3-SH	metantiol, metilmerkaptan
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$	etantiol, etilmerkaptan
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$	1-propantiol, propilmerkaptan

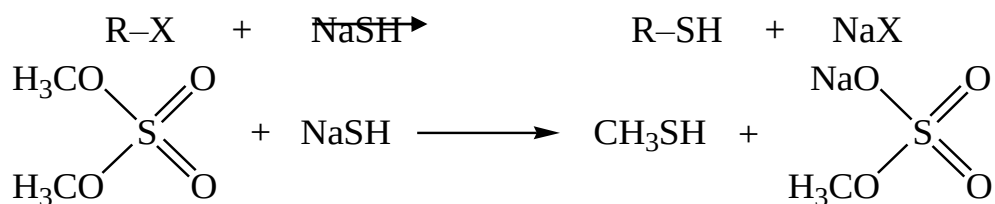


Tiospirtlarning izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga bog‘liq bo‘ladi.

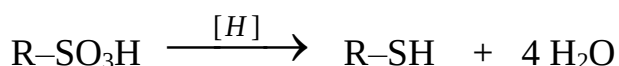
Olinishi. 1. Spirtlarga H_2S ta’sir ettirish bilan:



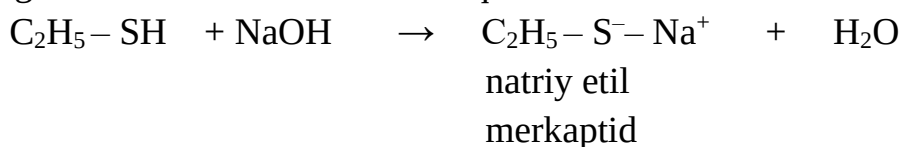
2. Galogenalkanlar yoki dialkilsulfatlarga kaliy yoki natriy bisulfid ta’sir ettirish bilan:



3. Alkansulfokislotalar yoki ularning xlorangidridlarini qaytarish bilan:



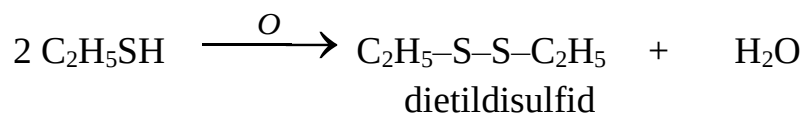
Xossalari. Metilmerkaptan odatdagi sharoitda gaz, etilmerkaptandan boshlab suyuqliklardir. Merkaptanlar organik birikmalar orasida eng qo‘lansa hidli moddalar hisoblanadi. Ularning molekulari vodorod sulfidiga o‘xshab deyarli assotsilanmagan, ya’ni molekulararo vodorod bog‘lanish hosil qilishga moyilligi kam. Shuning uchun tiospirtlarning qaynash harorati tegishli alkanollarnikidan ancha past. Masalan, etil spirt $78,4^\circ\text{C}$ da, etantiol 37°C da qaynaydi. Tiospirtlarning kislotali xossalari spirtlarga nisbatan kuchli bo‘lib, kuchsiz kislotalariga yaqinlashadi. Shuning uchun ham merkaptanlar faqat ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqorlar bilan ham reaksiyaga kirishib, **merkaptidlar** yoki **tiolyatlar** deb ataladigan tuzsimon birikmalar hosil qiladi:



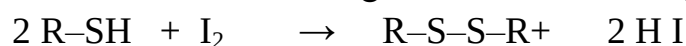
Merkaptanlar og‘ir metallarning oksidlari bilan, jumladan, simob oksid bilan reaksiyaga kirishib, erimaydigan merkaptidlar hosil qiladi:



Merkaptan so‘zi lotincha **corpusmercurio aptum** dan olingan bo‘lib, simob bilan birikishga qobiliyatli demakdir. Tiospirtlar spirtlarga nisbatan ancha oson oksidlanadi. Ular kuchsiz oksidlovchi moddalar, hatto havodagi kislorod ta’sirida oksidlanib, dialkildisulfid hosil qiladi:



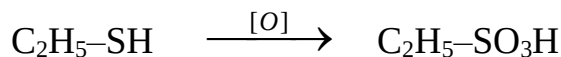
Merkaptanlar iod ta'sirida ham osongina dialkildisulfidlarga aylanadi:



Dialkildisulfidlar oson qaytarilib yana tiospirtlarga aylanishi mumkin:

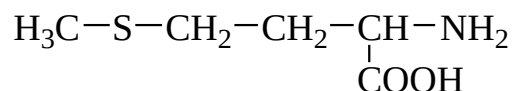


Kuchli oksidlovchilar merkaptanlarni sulfokislotalargacha oksidlaydi:



Merkaptanlarning ba'zilar amaliy ahamiyatga ega. Quyi merkaptanlarning yoqimsiz qo'lansa hidi juda oz konsentratsiyada ham sezilarlidir. Shuning uchun ham izoamilmerkaptan oz miqdorda deyarli hidsiz bo'lgan tabiiy gazga qo'shiladi. Qo'shilgan izoamilmerkaptanni hididan gaz quvurlarining shikastlangan joylari aniqlanadi.

Dodetsilmerkaptan $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ sintetik kauchuk ishlab chiqarishda emulsion polimerlanishning regulyatori sifatida ishlatiladi. Metilmerkaptan chorvachilikda qo'llaniladigan metionin olishda ishlatiladi.



20.2. Tioefirlar yoki sulfidlar

Tioefirlarni molekulasidagi ikkita vodorod atomi alkillarga almashingan vodorod sulfid hosilalari deb qarash mumkin. Ularning umumiy formulasi R-S-R yoki R-S-R^1 .

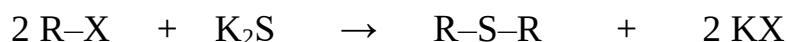
Tioefirlar quyidagicha nomlanadi:

$\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$ dimetilsulfid, metiltiometan

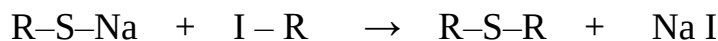
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$ dietilsulfid, etiltioetan

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ etilpropilsulfid, 1-etiltiopropan

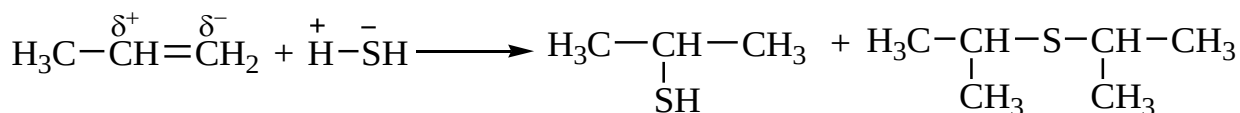
Olinishi. 1. Galogenalkanlarga kaliy yoki natriy sulfid ta'sirida:



2. Merkaptanlarga galogenalkanlar ta'sir ettirish:



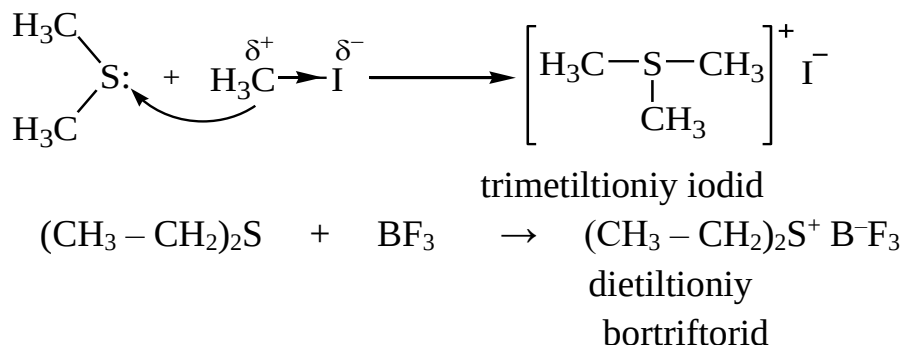
3. Nosimmetrik alkenlarga vodorod sulfidning birikishi Markovnikov qoidasiga asosan boradi. Reaksiya natijasida tiospirtlarning tioefirlar bilan aralashmasi hosil bo'ladi:



izopropildiizopropil merkaptansulfid

Bu reaksiya peroksid va UB nur ta'sirida Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

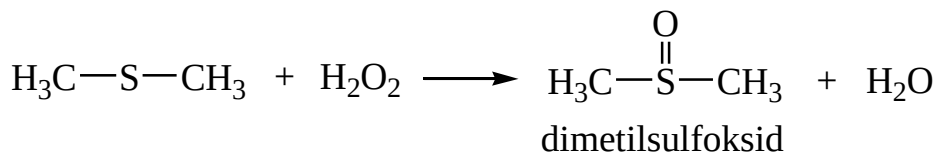
Tioefirlar tegishli oddiy efirlarga nisbatan ancha yuqori haroratda (masalan, dietilefir 34°C , dietilsulfid 92°C da) qaynaydigan qo'lansa hidli, suvda erimaydigan suyuqlik. Sulfidlar neytral moddalar bo'lib, kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Sulfidlar oltingugurt atomidagi umumlashmagan elektron jufti hisobiga alkilgalogenidlar (ayniqsa, metiliodid), shuningdek, aprotonlikislotalar bilan reaksiyaga oson kirishib, **sulfoniy** (tioniy) tuzlarini hosil qiladi:



Bu reaksiyalarda sulfidlarning nukleofil xossalari namoyon bo'ladi.

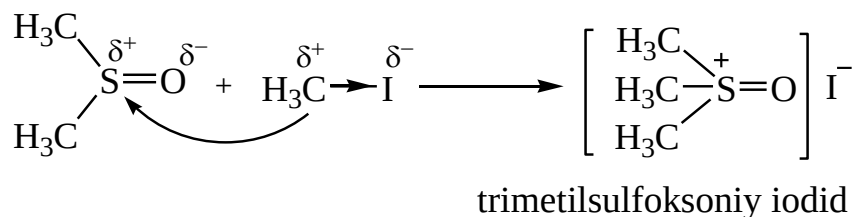
20.3. Sulfoksid va sulfonlar

Sulfoksidlar dialkilsulfidlarning vodorod peroksid ta'sirida oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi:

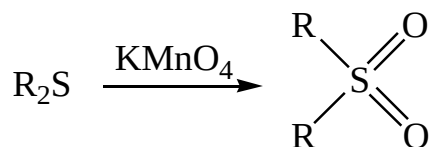


Sulfoksidlardan eng muhim vakili dimetilsulfoksid (DMSO)dir. U qutbli erituvchi sifatida keng miqyosda ishlatiladi.

Sulfoksidlar sulfidlar singari metiliodid bilan reaksiyaga kirishib, sulfoksoniy tuzlarini hosil qiladi:



Sulfidlar kaliy permanganat yoki konsentrlangan nitrat kislota ta'sirida oksidlanganda sulfonlar hosil bo'ladi:



Sulfonlar qiyin qaytariladigan juda barqaror kristall moddalardir. Ba'zi bir sulfonlar tibbiyotda tinchlantiruvchi dori sifatida ishlatiladi.

21-BOB. GIDROKSI- VA OKSOKISLOTALAR

21.1. Hidroksikislotalar

Molekulasida ham karboksil, ham gidroksil guruhlarini tutgan aralash funksiyali organik birikmalarga gidroksikislotalar deyiladi. Ularning umumiy formulasi $(\text{COOH})_n\text{--R--}(\text{OH})_m$

21.1.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

Gidroksikislotalar molekulasidagi karboksil guruhlarining soniga qarab bir, ikki, uch va hokazo asosli, gidroksil guruhlarining soniga qarab (karboksillarning gidroksillari ham hisobga olinadi) esa ikki, uch, to‘rt va hokazo atomli bo‘ladi.

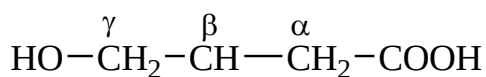
Karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, α -, β -, γ -, δ -, ε - va hokazo gidroksikislotalar farqlanadi.

Gidroksikislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlanadi:

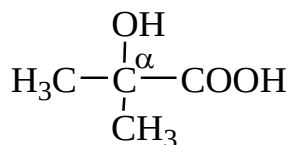
$\text{HO--CH}_2\text{--COOH}$	glikol kislota (T), gidroksisirka kislota (R), gidroksietan kislota (S)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	sut kislota, α -gidroksipropion kislota, 2-gidroksipropan kislota
$\begin{array}{c} \text{HOOC--CH}_2\text{--CH--COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	olma kislota, gidroksiqahrabo kislota, 2-gidroksibutandi kislota
$\begin{array}{c} \text{HOOC--CH--CH--COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	vino kislota, α,α' -digidroksiqahrabo kislota, 2,3-digidroksibutandi kislota
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HOOC--CH}_2\text{--C--CH}_2\text{--COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	limon kislota, β -gidroksikarbalil kislota, 2-gidroksipropan-1,2,3-trikarbon kislota

Gidroksikislotalarda uglerod skeletining tuzilishi hamda karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishi bilan farq qiladigan izomerlar uchraydi. Masalan, to‘rtta uglerod atomi bor gidroksikislota beshta tuzilish izomeri holida uchraydi:

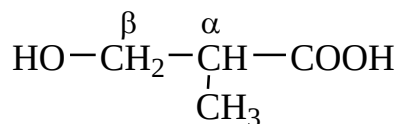
$\begin{array}{c} \alpha \\ \text{H}_3\text{C--CH}_2\text{--CH--COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -gidroksimoy kislota, 2-gidroksibutan kislota
$\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{H}_3\text{C--CH--CH}_2\text{--COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	β -gidroksimoy kislota, 3-gidroksibutan kislota



γ -gidroksimoy kislota,
4-gidroksibutan kislota



α -gidroksiizomoy kislota,
2-gidroksi-2-metilpropan kislota

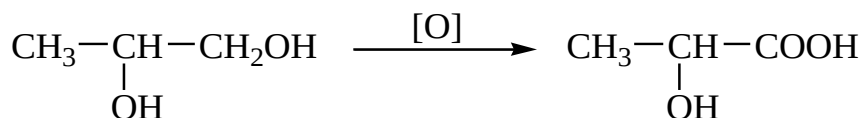


β -gidroksiizomoy kislota,
3-gidroksi-2-metilpropan kislota

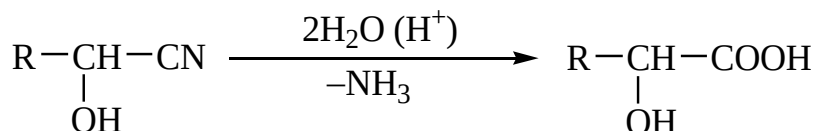
Tuzilish izomeriyasidan tashqari ko'pchilik gidroksikislotalar uchun fazoviy izomeriya ham xos. Izomeriyaning bu turi bilan ayrim vakillari misolida tanishamiz.

21.1.2. Olinish usullari

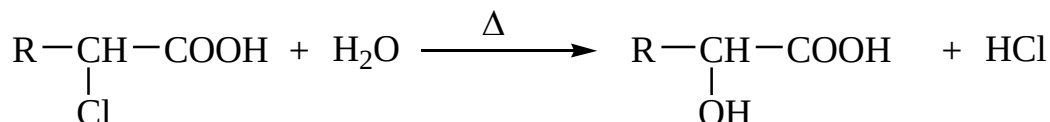
1. Glikollarni oksidlash:



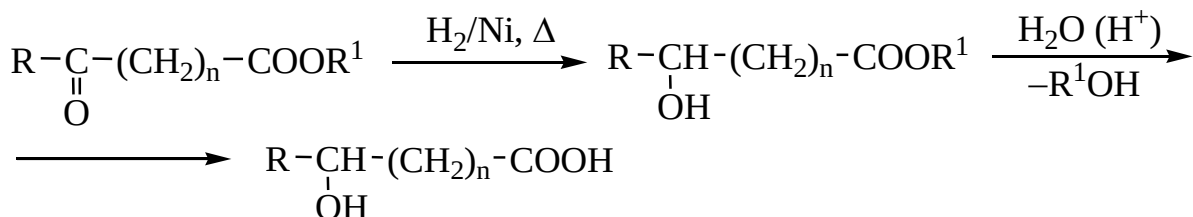
2. Siangidrinlarni gidrolizlash:



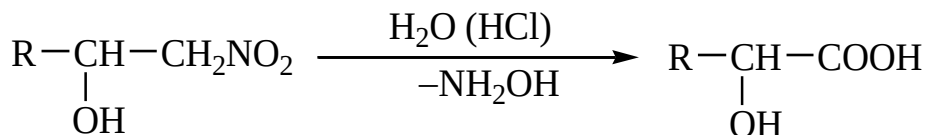
3. Galogenkarbon kislotalarni gidrolizlash:



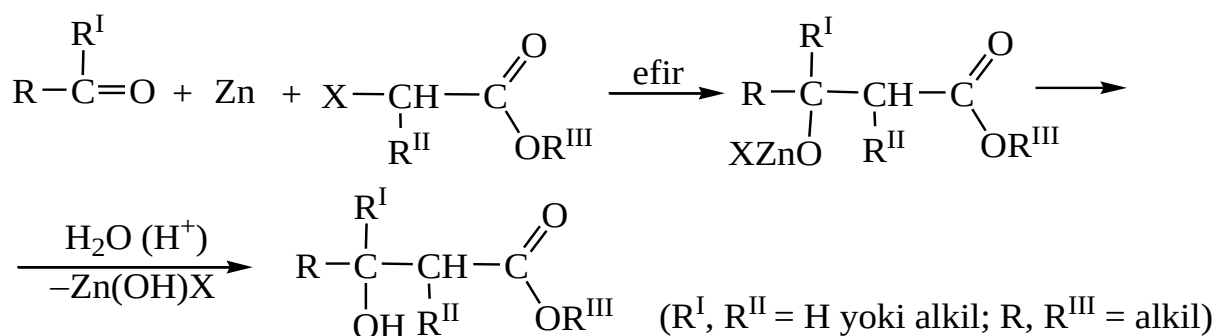
4. Oksokarbon kislotalar murakkab efirlarini gidrogenlash:



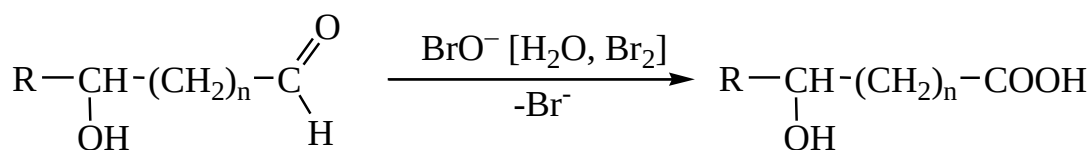
5. α -Nitrospirtlarni gidrolizlash (V.V. Perekalin):



6. α -Galogenkarbon kislotalarning murakkab efirlariga rux ishtirokida karbonil birikamalarni ta'sir ettirish (Reformatskiy reaksiyasi, 1887-yil):



7. Gidroksialdegidlarni turli oksidlovchilar ta'sirida gidroksikislotalargacha oksidlash:



21.1.3. Xossalari

Gidroksikislotalar suvda eriydigan, nordon ta'mli, rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir.

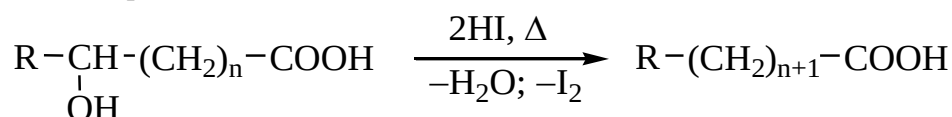
Kislota xossalari

Gidroksil guruhining –I-effekti tufayli barcha gidroksikislotalar tegishli karbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Gidroksil karboksilga qanchalik yaqin joylashgan bo'lsa, gidroksikislota shunchalik kuchli bo'ladi. Masalan, glikol kislotaning dissotsilanish konstantasi sirka kislotanikidan 8,5 marta katta.

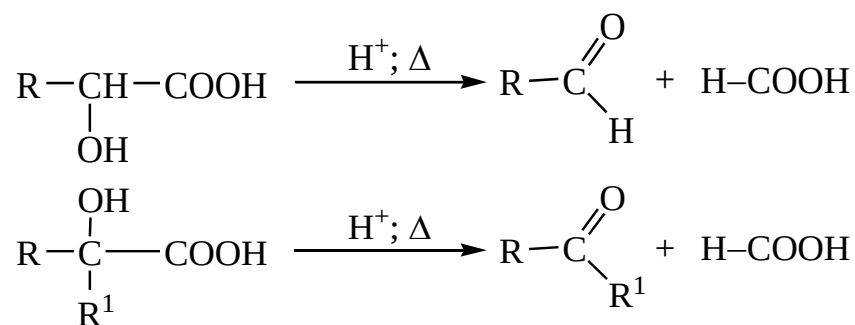
Gidroksikislotalar karbon kislotalar singari tuz, murakkab efir, amid, galogenangidridlarni, spirtlar singari esa alkogolyat, oddiy efir, galogenli hosila, oksidlanish mahsulotlarini hosil qiladi.

Faqat gidroksikislotalar uchun xos bo'lgan (karboksil va gidroksil guruhlarini birgalikda ishtirok qiladigan) quyidagi reaksiyalar ham bor:

A. Gidroksikislotalar vodorod iodid ta'sirida oson qaytarilib, tegishli karbon kislotalarni hosil qiladi:

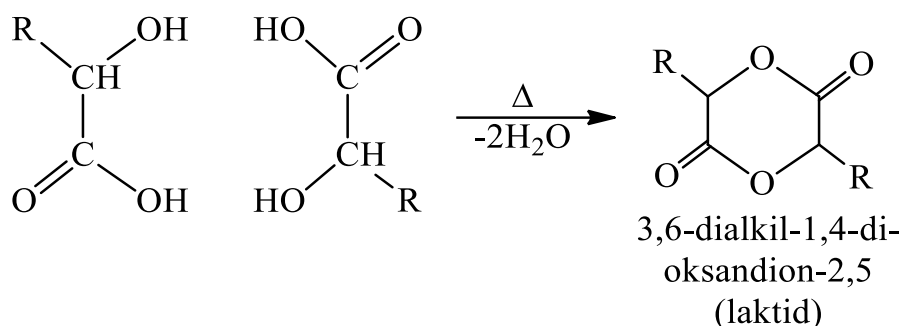


B. α-Gidroksikislotalarni suyultirilgan sulfat yoki xlorid kislotalar bilan qizdirganda aldegid yoki keton va chumoli kislota hosil bo'ladi:



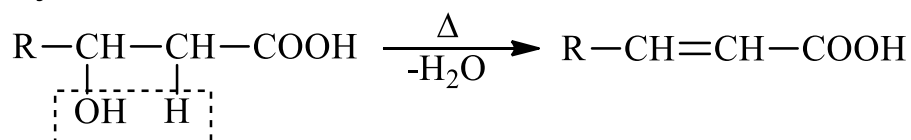
D. Barcha gidroksikislotalar qizdirilganda suvni oson ajratib chiqaradi. Hosil bo'lgan mahsulotlarning xarakteriga qarab degidratlangan gidroksikislotalarning tuzilishi to'g'risida fikr yuritish mumkin.

α-Gidroksikislotalar qizdirilganda halqali murakkab efirlar – *laktidlar* hosil bo'ladi:

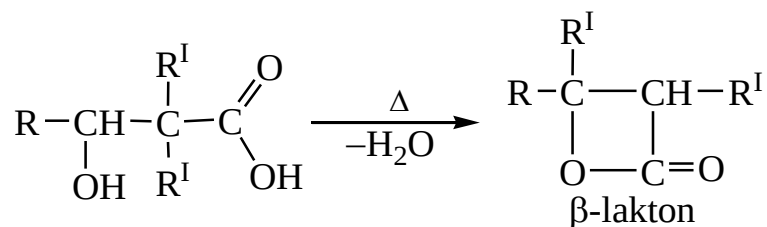


Birinchi marta sut kislotasidan olingani uchun *laktid* deb nom berilgan. *α*-Gidroksikislotalardan barqaror *α*-laktonlar hozirgacha olingan emas.

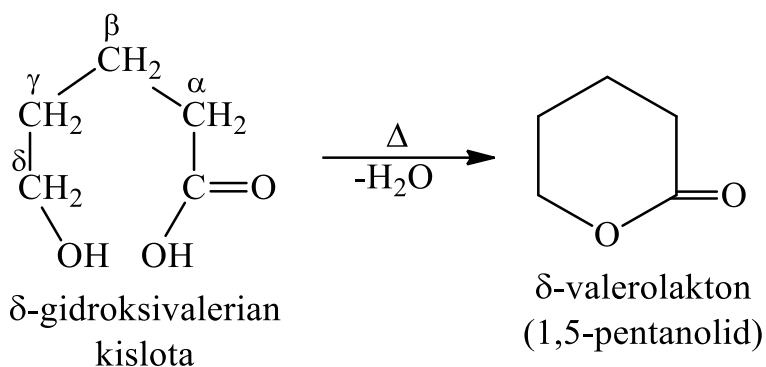
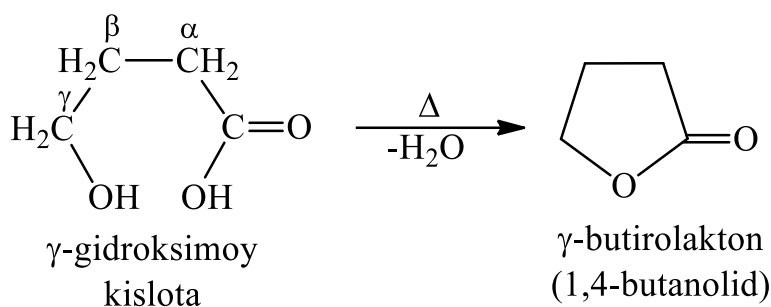
β-Gidroksikislotalar qizdirilganda degidratlanib, *α*, *β*-to'yinmagan karbon kislotalarga aylanadi:



β-Gidroksikislotalardan faqat maxsus usullar bilan *β*-laktonlar olish mumkin:



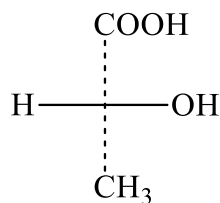
γ- va *δ*- gidroksikislotalar barqaror *γ*- va *δ*-laktonlarni juda oson hosil qiladi:



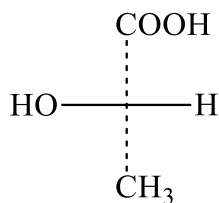
Muhim vakillari va ularning fazoviy kimyosi

Glikol kislota suvda yaxshi eriydigan, rangsiz modda bo'lib, tabiiy mahsulotlar (pishmagan uzum, qand lavlagi va shakarqamish) tarkibida uchraydi. U organik sintezda qo'llaniladi.

Sut kislota ikkita optik izomer va bitta ratsemat holida uchraydi:



D (–)-sut kislota yoki
R (–)-sut kislota

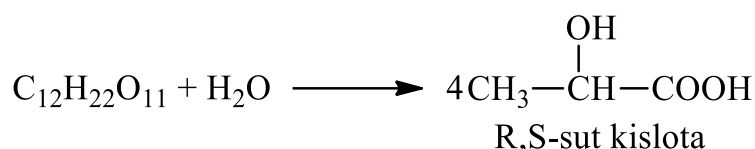


L (+)-sut kislota yoki
S (+)-sut kislota

R(–)- va S(+)- sut kislotalarning teng miqdordagi aralashmasi optik faolmas ratsemat yoki R,S (±)-sut kislota deyiladi.

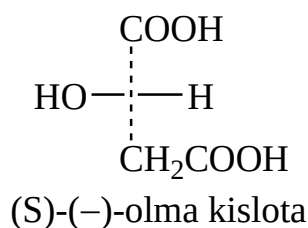
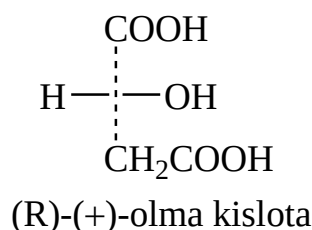
R(–)- va S(+)-sut kislotalar 26°C da suyuqlanadigan qattiq moddalar, R,S-sut kislota esa 18°C da qaynaydigan qovushqoq suyuqlikdir. Sut kislotalarning tuzlariga **laktatlar** deyiladi. Organizm charchagan vaqtda muskullarda og'riq hosil bo'lishi sut kislotalarning miqdori ortganligidan dalolat beradi. Agar sut kislotalarning miqdori me'yorga yetsa og'riq yo'qoladi va inson o'zini dam olgandek his qiladi.

S(+)- sut kislota (go'sht-sut kislota) mushak to'qimasida uchraydi. R,S-sut kislota sanoatda laktoza, maltoza yoki glyukozani sut kislotali biyog'itish bilan olinadi:



Sut kislota oziq-ovqat sanoatida ba'zi mahsulotlarga nordon ta'm berishda, mahsulotlarni konservalashda, ko'pchilikda charmga ishlov berishda, to'qimachilik sanoatida, gazlamalarni bo'yashda, o'zi va tuzlari dori-darmon sifatida ishlatiladi.

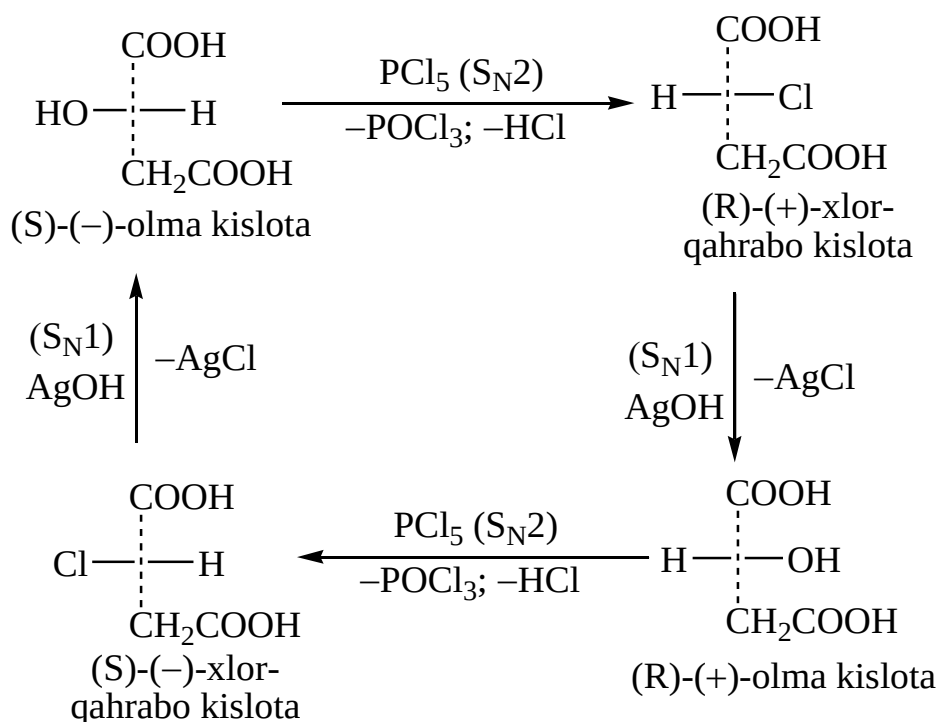
Olma kislota – ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi:



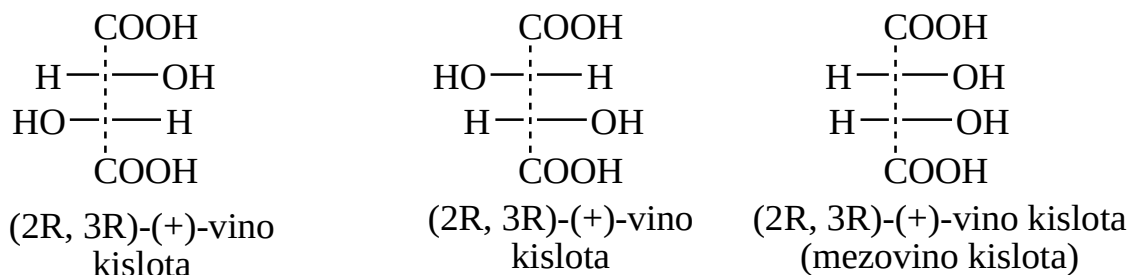
(S)-(-)-olma kislota olma, uzum, nok, ryabina, malina, tamaki, g'o'za bargi tarkibida uchraydi.

(R)-(+)- va (S)-(-)-olma kislotalar 100,5°C da, ratsemat esa 128,5°C da suyuqlanadigan kristall moddalardir. Olma kislotaning tuzlariga **malatlar** deyiladi.

1896-yilda Valden olma kislotalardan foydalanib, bir fazoviy izomerni boshqasiga aylantirish usulini kashf qildi. Bu aylanishlar Valdenning aylanma jarayoni deb yuritiladi. (-)-olma kislotaga PCl_5 ta'sir qilinsa, molekulaning konfiguratsiyasi o'zgarib, (+)-xlorqahrabo kislota hosil bo'ladi. (+)-xlorqahrabo kislota ga AgOH ta'sir ettirilganda esa konfiguratsiya o'zgarmaydi va (+)-olma kislota hosil bo'ladi:



Vino kislotalar molekulasida bir xil o‘rinbosarlar bilan bog‘langan ikkita asimmetrik uglerod atomi bor. Shuning uchun ular (+) – vino kislota, (–)-vino kislota, mezovino kislota va ratsemat (uzum kislota) kislota holida uchraydi:

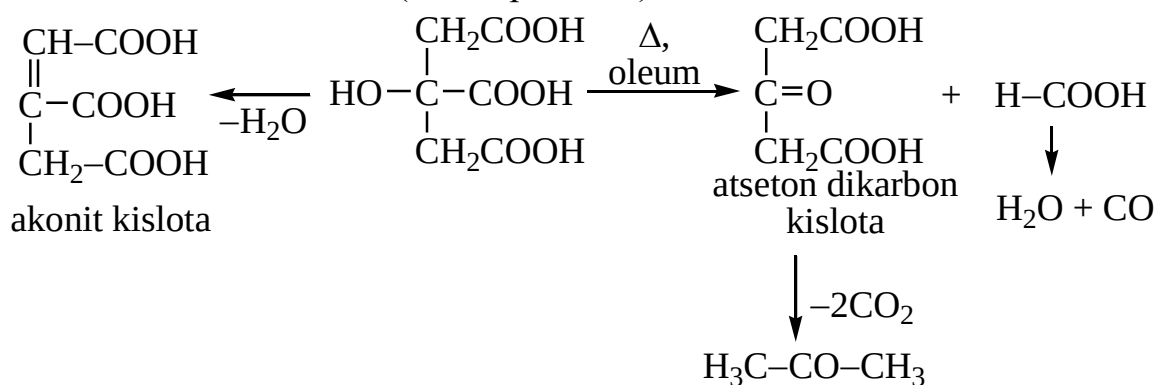


(2R, 3R)-(+)- va (2S, 3S)-(-)- vino kislotalarning teng miqdordagi aralashmasi (+)-vino kislota (uzum kislota) deyiladi. (2R, 3R)-(+)- vino kislota va (2S, 3S)-(-)-vino kislota bir-biriga enantiomer (optik antipod), (2R,3R)-(+)- va (2S,3S)-(-)- vino kislotalar mezovino kislotaga diastereomerdir.

(2R, 3R)-(+)-vino kislota erkin holda va nordon kaliyli tuzi shaklida uzumda bo‘ladi. Uzumdan vino tayyorlash jarayonida bu tuz vino toshi ko‘rinishida cho‘kmaga tushadi. (2R, 3R)-(+)- vino kislota va tabiatda uchramaydigan (2S, 3S)-(-)- vino kislota 180°Cda, (2R,3S)- yoki mezovino kislota 140°C da, uzum kislota esa 206°Cda suyuqlanadi. Vino kislota tuzlariga **tartratlar** deyiladi. Undan analitik kimyoda kationlar kationlar sifat tahlilida qo‘llaniladi.

(2R, 3R)-(+)-vino kislota yaxna ichimliklarga qo‘shiladi. (2R, 3R)-(+)-kaliy natriy tartrat $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Segnet tuzi nomi bilan yuritiladi va Feling reaktivini tayyorlash uchun ishlatiladi.

Limon kislota 153°C da suyuqlanadigan kristall modda bo‘lib, uni 1784-yil Sheele limondan ajratib oldi. U smorodina, gilos, olcha, lavlagi, malina va boshqa mevalarda, tamaki va g‘o‘za bargida, shuningdek, sut va qonda uchraydi. Limon kislota moddalar almashinuvi jarayonlarida hal qiluvchi rol o‘ynaydi. Uni mono- va disaxaridlardan limon kislotali bijg‘itish orqali olinadi. Limon kislotani 175°C gacha qizdirganda akonit (propen-1,2,3-trikarbon) kislota, tutovchi sulfat kislota ta’sirida esa atsetondikarbon (3-oksopentandi) kislota hosil bo‘ladi:



Limon kislota to'qimalarni bo'yashda, alkogolsiz ichimliklar ishlab chiqarishda, qandolatchilikda, tibbiyotda qon plazmasini tayyorlashda, temirli tuzi kam qonli bemorlarga beriladigan preparat sifatida ishlatiladi.

21.2. Oksokislotalar

Oksobirikmalar– molekulasida karboksil va karbonil guruhlarini tutgan aralash funksiyali birikmalardir.

21.2.1. Sinflanishi, nomlanishi

Oksokislotalar karboksil va karbonil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, α -, β -, γ -, δ - va hokazo oksobirikmalarga bo'linadi. Oksobirikmalarning har bir guruhi o'z navbatida aldegid- va ketokislotalarga bo'linadi. Aldegidkislotalar molekulasida aldegid va karboksil, ketokislotalar esa keto- va karboksil guruhlarini tutadi.

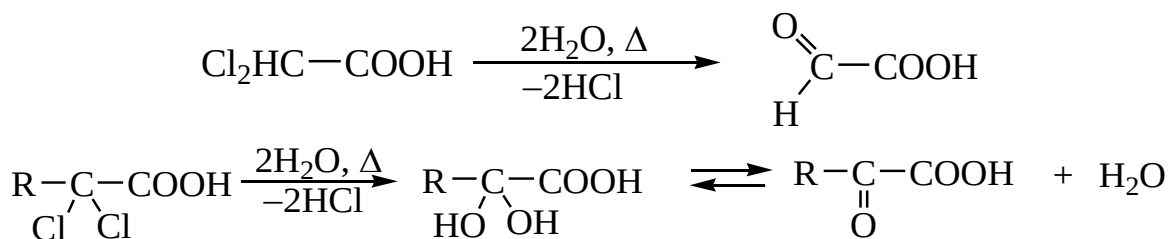
Aldegid- va ketokislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	glioksil kislota, 2-oksoetan kislota
$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$	pirouzum kislota, α -ketopropion kislota, 2-oksopropan kislota
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	malonaldegid kislota, formilsirka kislota, 3-oksopropan kislota
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	atsetosirka kislota, β -ketomoy kislota, 3-oksobutan kislota
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	levulin kislota, γ -ketovalerian kislota, 4-oksoptantan kislota

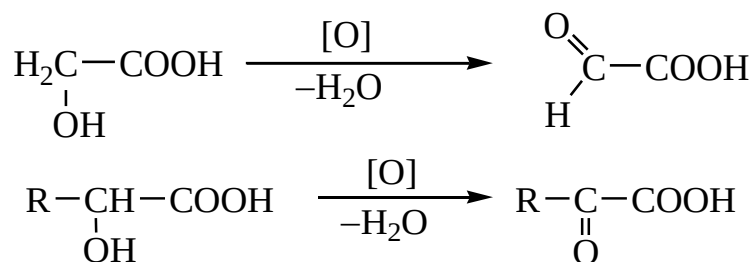
21.2.2. Olinish usullari

α -Oksokislotalar quyidagi usullar bilan olinadi.

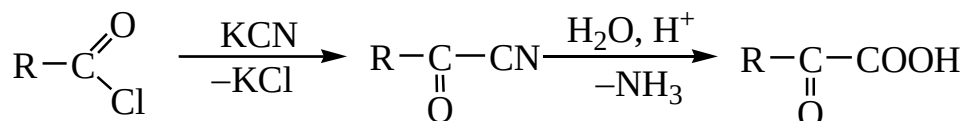
1. α,α -Digalogenkarbon kislotalarni gidrolizlash:



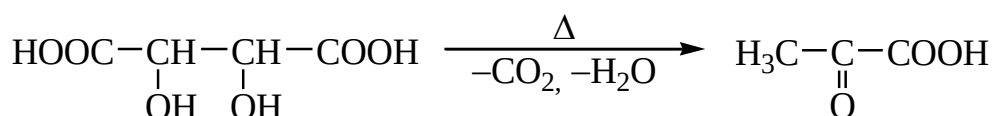
2. α -Gidroksikislotalarni oksidlash:



3. Atsilgalogenidlardan olinadigan α -oksonitrillarni gidrolizlash:

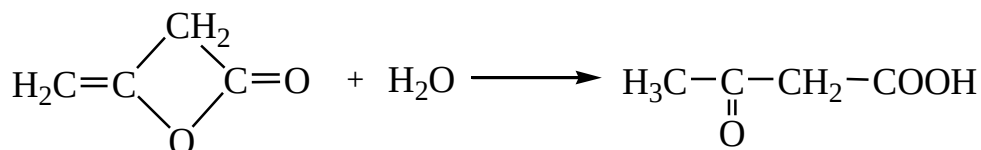


4. α -Ketopropionkislota uzum kislotani piroliz qilib olingani uchun unga pirouzumkislota deb nom berilgan:

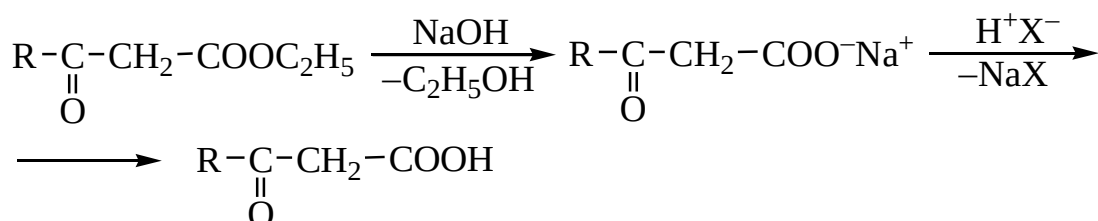


β -Oksokislotalarning olinishi:

1. Diketenga suv ta'sirida:

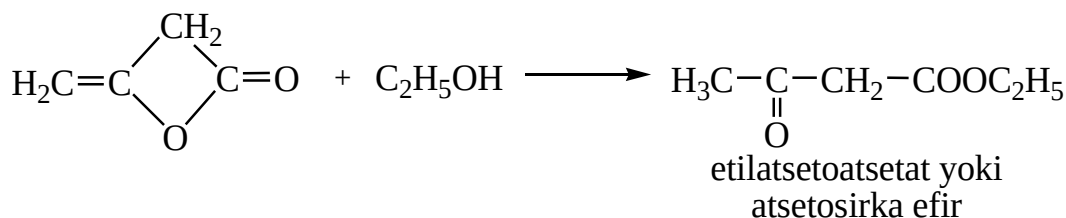


2. β -Oksokislotalar murakkab efirlarini gidrolizlash:

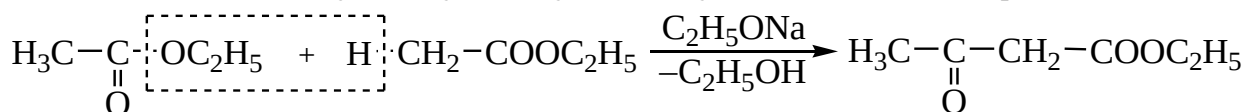


β -Ketoefirlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Diketenga etil spirtini ta'sir ettirish:

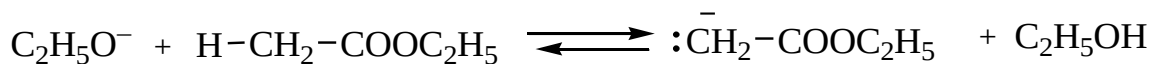


2. Sirkaetil efirni natriy, natriy etilat yoki natriy amidi ishtirokida qizdirish:

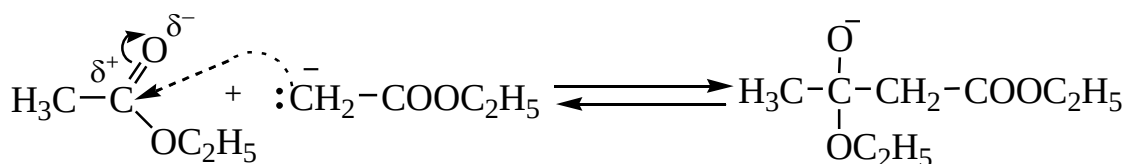


L. Klayzen tomonidan ochilgan bu reaksiya murakkab efir kondensatlanish reaksiyasiga kiradi. L. Klayzen reaksiyasi yoki kondensatlanishi quyidagi mexanizmida boradi:

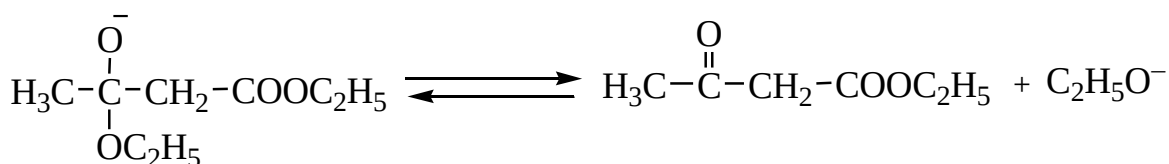
Birinchi bosqichda kuchli asos (masalan, C_2H_5ONa) ta'sirida etilatsetatan ioni hosil bo'ladi:



Kuchli nukleofil bo'lgan bu karbanion etilatsetatning ikkinchi molekulasidagi karbonil uglerodiga hujum qiladi:

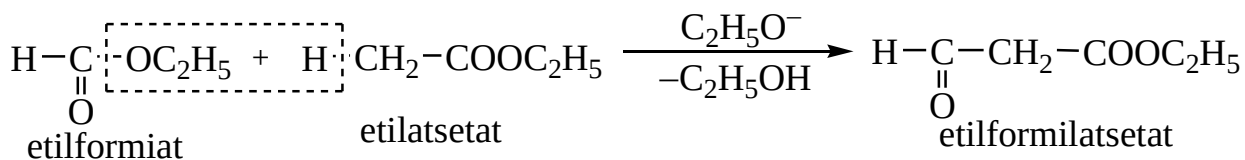


Oxirgi bosqichda etilat-ion (katalizator) ajralib chiqadi va atsetosirka kislota etil efiri hosil bo'ladi:

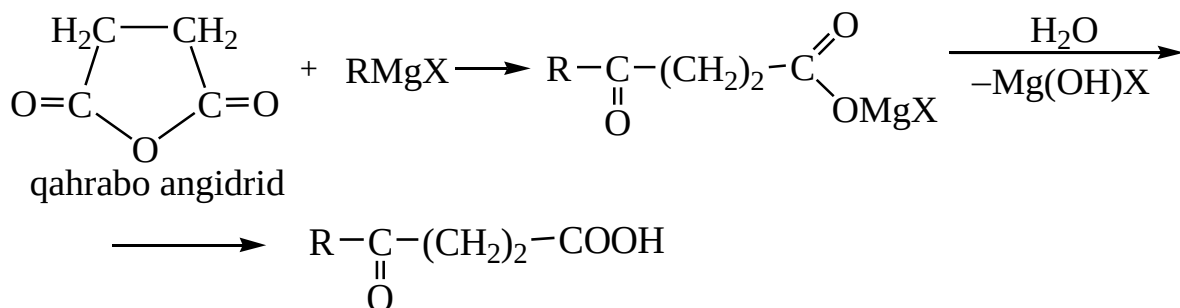


$C_2H_5O^-$ natriy bilan birikib, C_2H_5ONa ni hosil qiladi.

Chumoli va boshqa karbon kislota murakkab efirlari aralashmasining kondensatlanishi natijasida β -aldegidokislotalarning efirlari hosil bo'ladi:



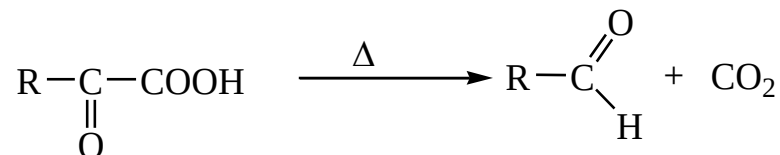
γ - va δ -oksokislotalar tegishli gidroksikislotalarni oksidlash yoki maxsus usullar bilan olinadi:



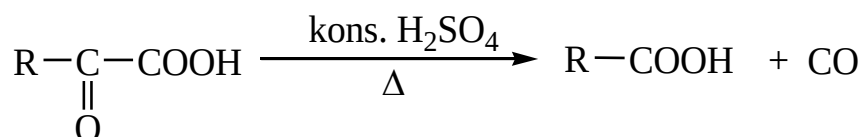
21.2.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

A. α -Oksokislotalar – suvda eriydigan, rangsiz suyuqliklar bo'lib, karbon kislota va karbonil birikmalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishadi. Karboksil va karbonil guruhlarining o'zaro induktiv ta'siri bu guruhlarining reaksiyaga

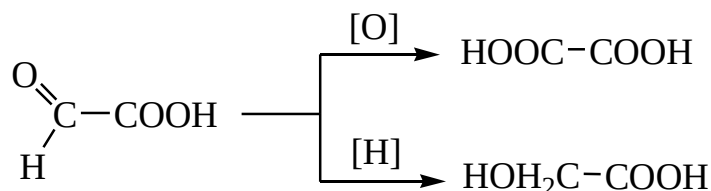
kirishish qobiliyatini oshiradi. Masalan, pirouzum kislota keton sifatida odatdagi ketonlardan faol, kislota sifatida esa sirka kislotadan kuchlidir. α -Oksokislotalar hatto α -gidroksikislotalarga nisbatan ham kuchli kislotalardir. Qizdirilganda ular oddiy karbon kislotalarga nisbatan oson dekarboksillanadi:



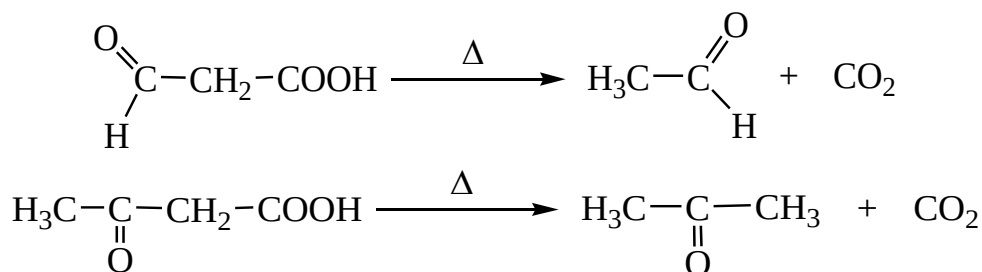
α -Ketokislotalar konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda dekarbonillanadi:



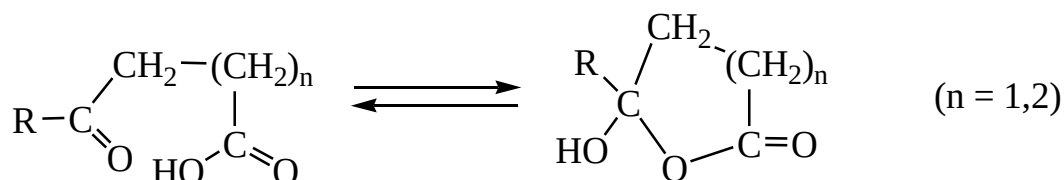
Aldegid kislotalar oksidlanganda dikarbon kislotalar, qaytarilganda esa gidroksikislotalar hosil bo'ladi:



B. β -Oksokislotalar – rangsiz, termik beqaror birikmalar bo'lib, qizdirilganda dekarboksillanadi:

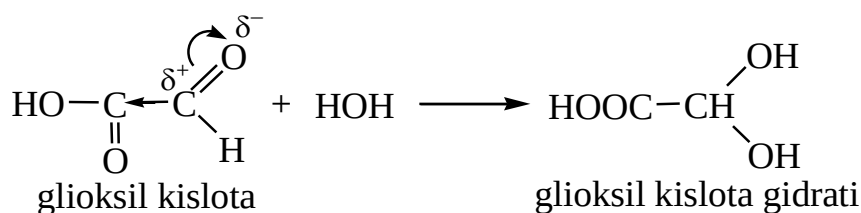


D. γ - va δ -oksokislotalar karbon kislotalar va karbonil birikmalarning barcha xossalarini namoyon qiladi. Karboksil guruhining karbonilga birikishi hisobiga ichki molekulyar halqalanish reaksiyalariga ham kirishadi:

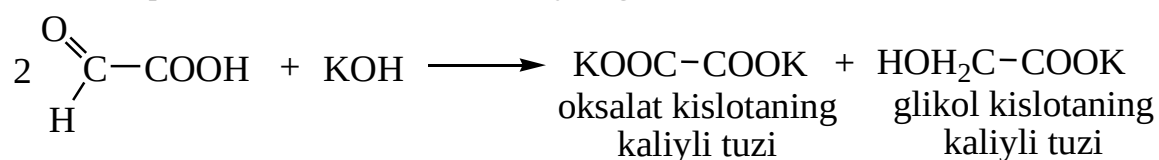


Muhim vakillari

Atsetosirka efir. Glioksil(glioksal) kislota 98°C da suyuqlanadigan gidrat holida mavjud bo'ladigan yagona α -aldegidkislotaadir:



U xom mevalarda uchraydi. O'simlik va mikroorganizmlarda boradigan moddalar almashinuvida muhim rol o'ynaydi. Glioksil kislota molekulasidagi aldegid guruhi qo'shni karboksil ta'sirida kuchli qutblangan. Shuning uchun u gidrat hosil qiladi va Kannitssaro reaksiyasiga kirishadi:



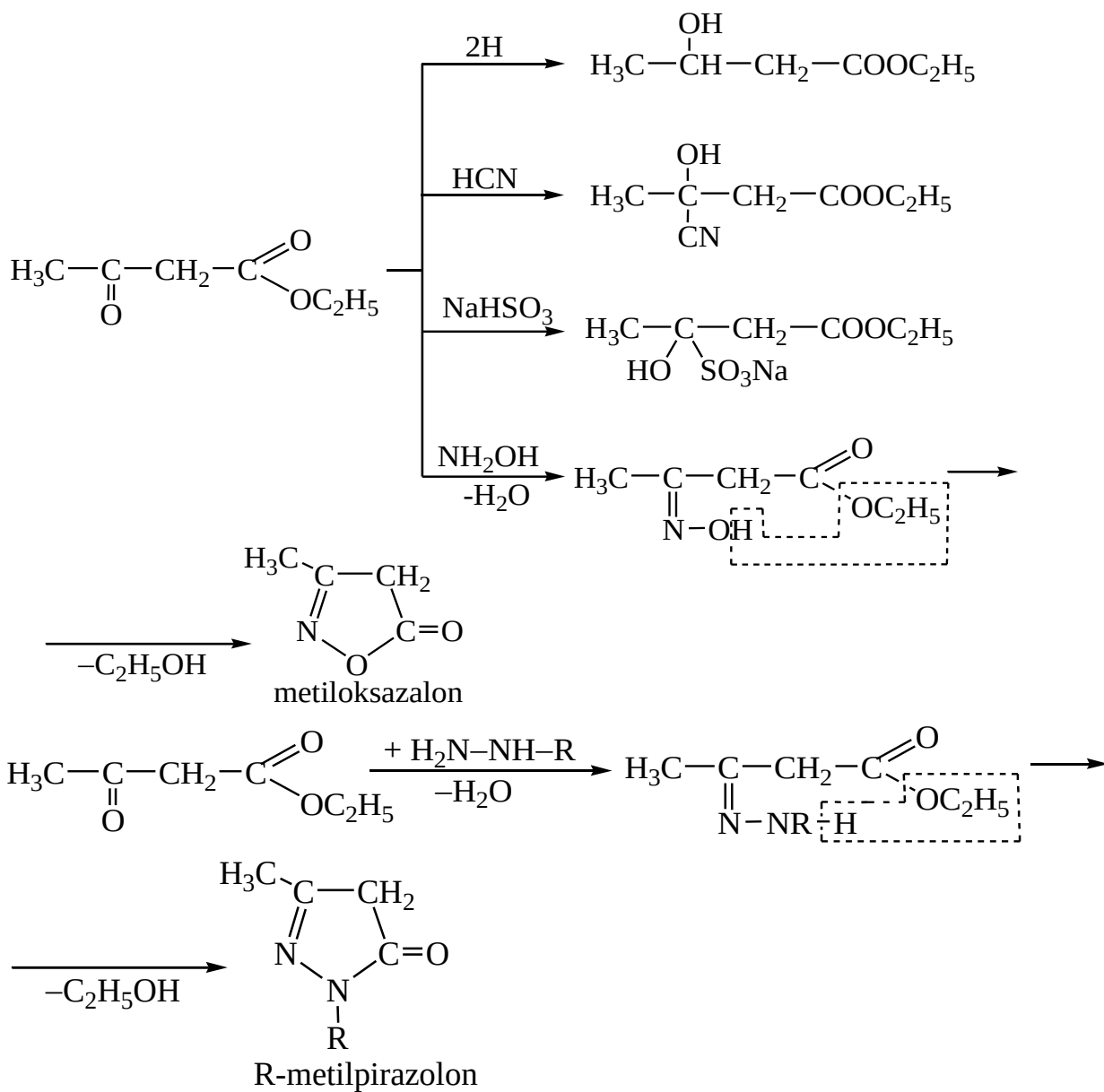
Faol aldegid guruhi borligi tufayli glioksil kislota organik sintezda qo'llaniladi.

Pirouzum kislota 165 °C da qaynaydigan, suvda eriydigan, sirka kislota hidli, rangsiz suyuqlikdir. U organizmning barcha to'qimalarida uchraydi va turli biokimyoviy jarayonlarda ishtirok qiladi. Sut kislotali va spirtli bijg'ishda, aminokislotalar biosintezida oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi va katta biologik rol o'ynaydi. U uzum kislotani kaliy gidrosulfat ishtirokida qizdirish va sut kislotani oksidlash orqali olinadi.

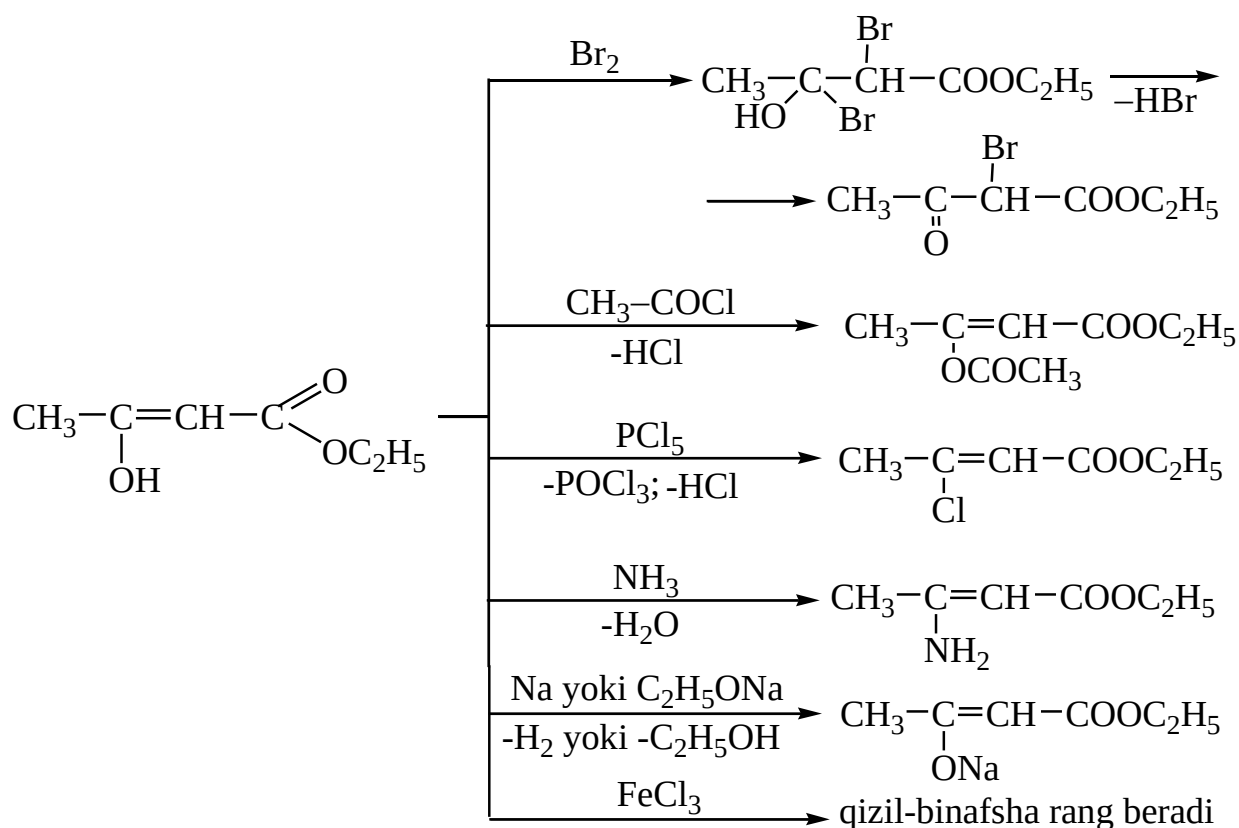
Atsetosirka kislota suvda yaxshi eriydigan, beqaror siropsimon suyuqlik bo'lib, sal qizdirilganda atseton va CO₂ ga parchalanadi. Uning etil efiri (atsetosirka efir) nazariy va amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega.

Atsetosirka efir 181°C da qaynaydigan, yoqimli hidli, rangsiz suyuqlikdir. Uning tuzilishi ko'p olimlarning diqqatini tortdi va ilmiy bahslashuvlarga olib keldi. Chunki u ikki moddaning aralashmasidek ya'ni β -ketokislota (keton shakli) va to'yinmagan gidroksikislota (yenol shakli) reaksiyaga kirishadi.

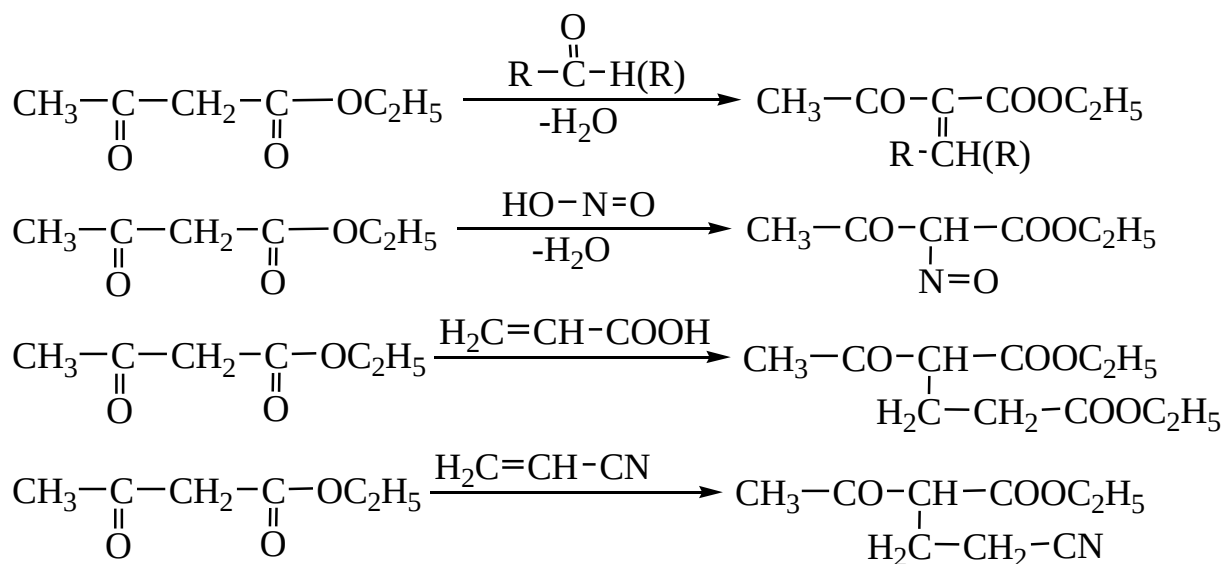
Keton (dikarbonil) shaklning reaksiyalari:



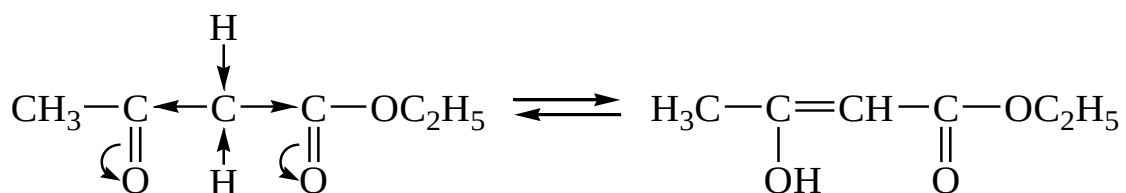
Yenol shaklining reaksiyalari:



Quyidagi reaksiyalar ikkita karbonil guruhi ta'sirida faollashgan metilen guruhi hisobiga boradi:

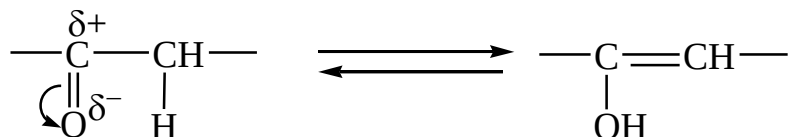


Demak, atsetosirka efir bir-biriga aylana oladigan ikkita izomerning aralashmasi ekan:



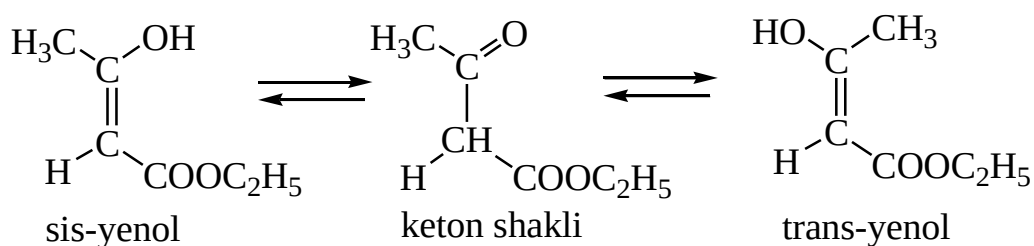
Xona haroratida atsetosirka efir 92,3% keton va 7,7% yenol shaklida bo'ladi. Bir-biriga o'z-o'zidan o'ta oladigan izomer shakllar tautomerlar, bu hodisa esa tautomeriya (yunoncha **tauto** – o'shaning o'zi va **meros**– qism) deyiladi. Tautomeriya atamasini fanga 1885-yilda Laar kiritdi. Keto-yenol tautomeriya prototrop tautomeriyaga mansub, chunki u protonning ko'chishi bilan amalga oshadi.

Ikkita karbonil ta'sirida metilen guruhining vodorodi harakatchan ($pK_a = 10,68$) bo'lib qoladi:

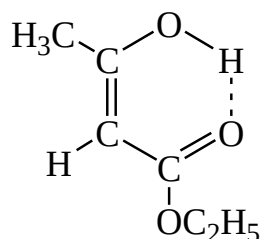


Atsetosirka efirning petroley efirdagi eritmasini kuchli sovutish (-78°C gacha) orqali keton shaklini sof holda ajratib olish mumkin. Bu tautomer shakl -39°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall moddadir. Natriyatsetosirka efirning dietil efirdagi eritmasiga gazsimon vodorod xlorid ta'sir ettirish orqali moysimon yenol shaklini olish mumkin. Lekin vaqt o'tishi bilan xona haroratida ularning har ikkalasi ham yana 92,3% keton va 7,7% yenol shaklidan iborat aralashmaga aylanadi.

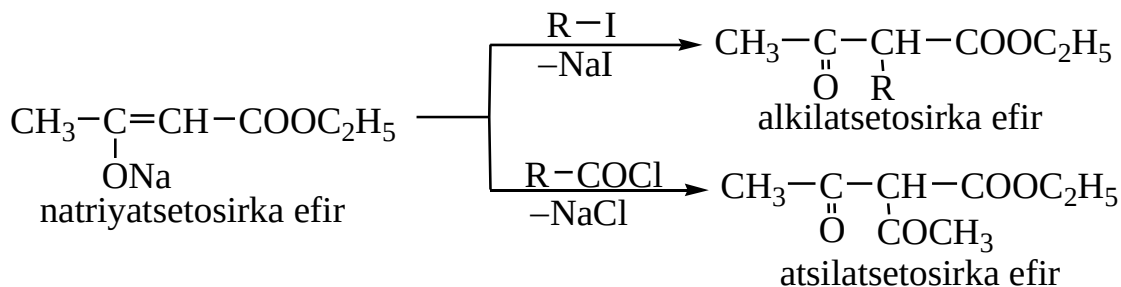
Yenol shaklining tuzilishiga qaraganda u sis- va trans-izomerlar holida uchrashi mumkin:



Lekin odatdagi sharoitda atsetosirka efirning faqat sis-yenol shakli mavjudligi isbotlangan. Chunki ichki molekulyar vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi sis-yenolni barqaror qiladi:

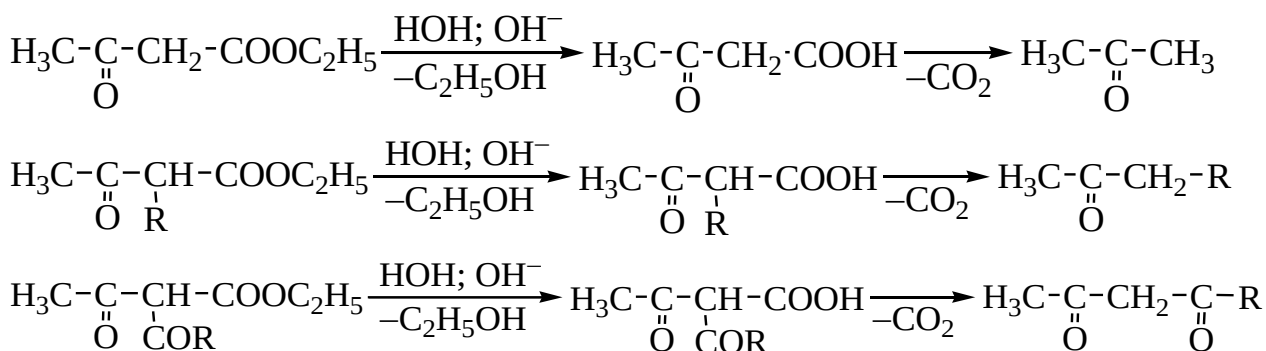


Natriyatsetosirka efir organik sintezda keng ishlatiladi. Uni alkillash va atsillash reaksiyalari reaksiyon markazining ko'chishi bilan boradi (A.N. Nesmeyanov). Natijada kutilgan O-alkil yoki O-atsilli hosilalar emas, balki tegishli C-hosilalari (alkil- va atsilatsetosirka efirlar) hosil bo'ladi:

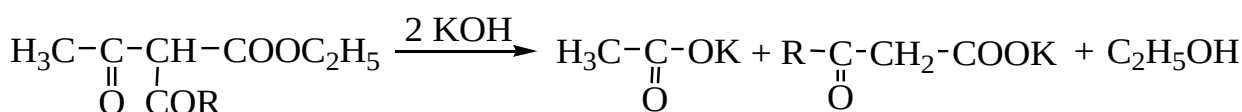
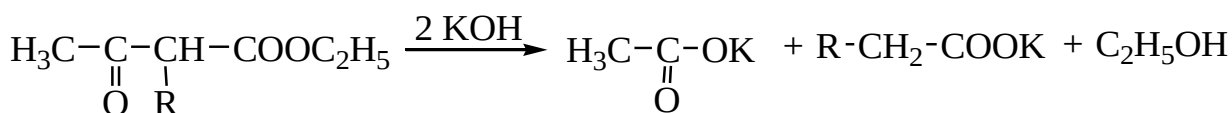
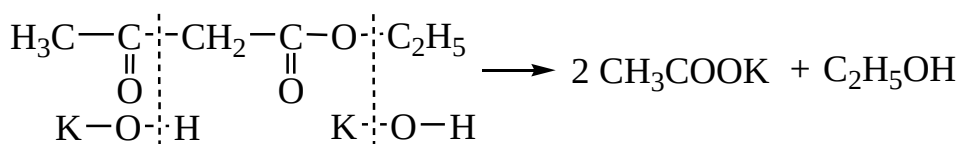


Alkil- va atsilatsetosirka efirlar sintezlarda dastlabki moddalar sifatida ishlatiladi.

Atsetosirka efir, shuningdek, alkil- va atsilatsetosirka efirlarning ketonli va kislotali parchalanish reaksiyalari katta ahamiyatga ega. Ularning ketonli parchalanishi kislota yoki ishqorlarning suyultirilgan eritmasi ta'sirida amalga oshadi. Bunda dastlab efir sovunlanadi, so'ngra hosil bo'lgan β -ketokislota dekarboksillanib, metilketonlar hosil bo'ladi:



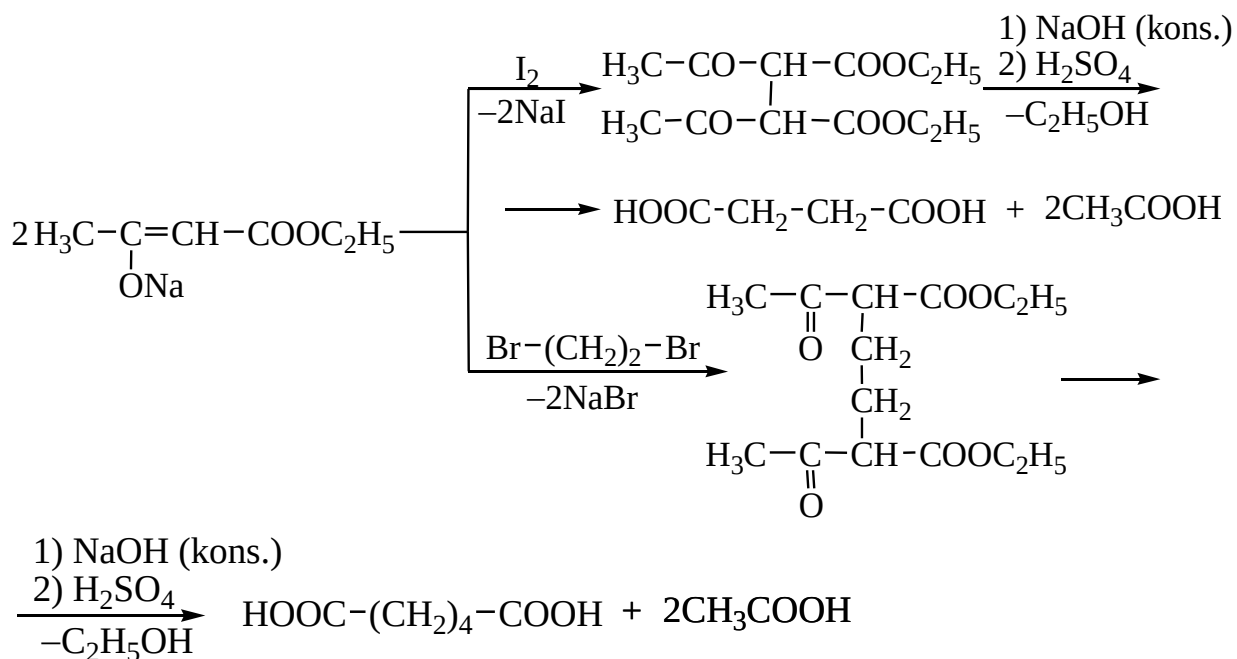
Atsetosirka efir va uning alkilli va atsilli hosilalarining kislotali parchalanishi ishqorning spirtidagi konsentrlangan eritmasi ta'sirida boradi va turli karbon kislotalar hosil bo'ladi:



Shunday qilib, atsetosirka efir va uning alkilli va atsilli hosilalarining ketonli va kislotali parchalanishi natijasida atseton va uning gomologlari, diketonlar,

ketokislotalar, sirka kislota va uning gomologlari va hokazolarni sintez qilish mumkin.

Endi natriyatsetosirka efir va boshqa reagentlardan foydalanib ayrim dikarbon kislotalarning sintezi sxemalarini keltiramiz:

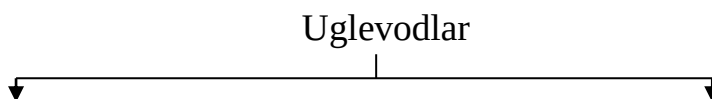


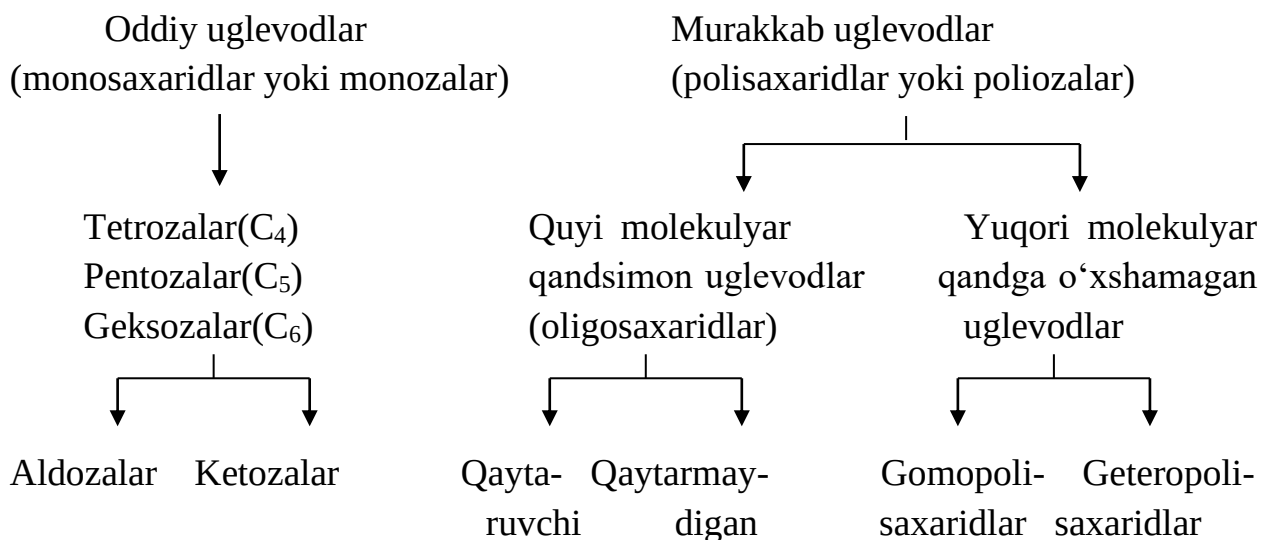
22-BOB. UGLEVODLAR

Uglevodlar tirik tabiatda keng tarqalgan organik birikmalardir. O‘simliklar quruq massasining 80 foizini, tirik organizmlar quruq massasining esa 20 foizini uglevodlar tashkil etadi. Ular oqsillar, nuklein kislotalar va lipidlar singari tirik hujayraning tarkibiy qismi bo‘lib, muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Organizmlarning hayot faoliyati jarayonlarini boshqaradigan ayrim proteidlari, nuklein kislotalar va boshqa moddalar o‘z tarkibida uglevodlar molekulalarining qoldiqlarini tutadi.

XIX asrda bu birikmalarning birinchi vakillari (riboza $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, glyukoza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, saxaroza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, kraxmal $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ va hokazo) o‘rganilganda, ularning tarkibi $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ umumiy formulaga muvofiq kelishi aniqlandi. Shuning uchun ular uglerod va suvning birikmalari (uglerodning gidratlari) deb hisoblandi va uglevodlar (K. Shmidt, 1844-yil) deb nomlandi. Keyinchalik tarkibi $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ formulasiga muvofiq kelmaydigan vakillari (masalan, dezoksipentozalar $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, ramnoza va fukoza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, metilgeksozalar $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ va hokazo) topilgan bo‘lsada, **uglevodlar** atamasi fanda saqlanib qoldi.

Uglevodlarning sinflanishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



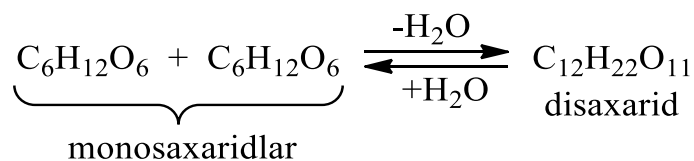


22.1-sxema. Uglevodlar klassifikatsiyasi.

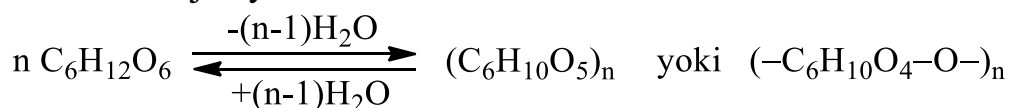
Monosaxaridlar – gidrolizga uchramaydigan oddiy uglevodlar bo‘lib, molekulasidagi uglerod atomlari soniga qarab tetrozalar (C₄), pentozalar (C₅), geksozalar (C₆) va hokazolarga bo‘linadi. Aldegid guruhini tutgan monosaxaridlar **aldozalar** (aldegidspirtlar) sinfiga, keton guruhini tutganlar esa **ketoza-**lar (ketospirtlar) sinfiga kiritiladi.

Polisaxaridlar gidrolizlanib, monosaxaridlarni hosil qiladigan uglevodlardir. Polisaxaridlarning molekulalari monosaxaridlarning n ta molekulalaridan n-1 ta suv molekulalarining ajralib chiqishidan hosil bo‘ladi. Polisaxaridlar o‘z navbatida oligosaxarid va polisaxaridlarga bo‘linadi.

Oligosaxaridlar (yunoncha “*oligos*” – ko‘p emas) – ikki-o‘nta bir xil yoki turli xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan, suvda eriydigan, shirin ta‘mli moddalardir. Molekulalaridagi monosaxaridlar qoldiqlari soniga qarab, oligosaxaridlar disaxarid, trisaxarid, tetrasaxarid va hokazolarga bo‘linadi. Ulardan eng oddiysi va ahamiyatlisi disaxaridlardir:



P o l i s a x a r i d l a r – o‘ntadan ortiq (mingtagacha va undan ham ko‘p) bir xil yoki turli xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan, suvda erimaydigan shirin ta‘mga ega bo‘lmagan murakkab uglevodlardir. Bu geterozanjirli biopolimerlar polikondensatlanish jarayonida monosaxaridlardan hosil bo‘ladi:



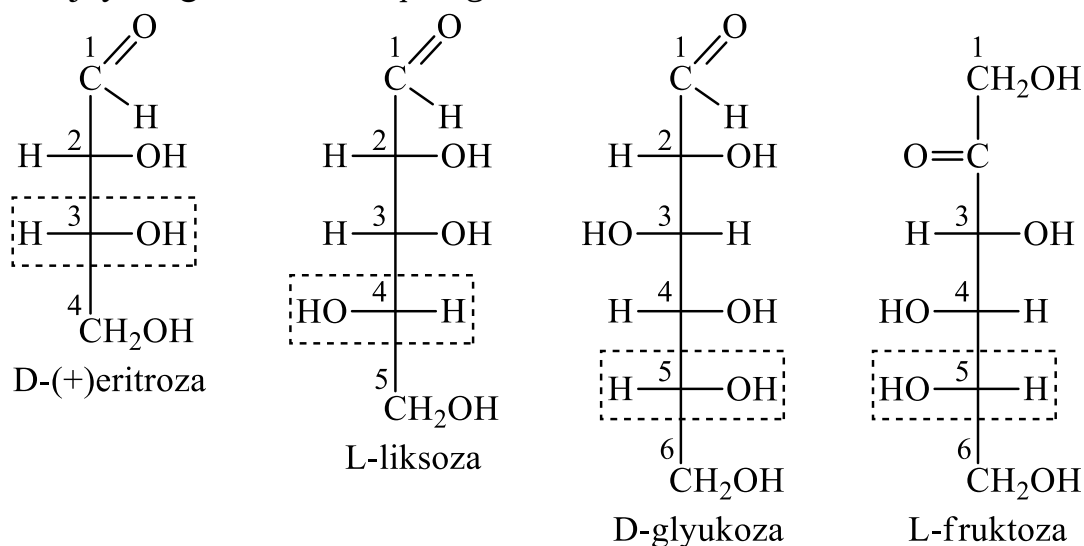
Bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan polisaxaridlarga gomopolisaxaridlar, turli monosaxaridlarning qoldiqlaridan iborat polisaxaridlarga esa geteropolisaxaridlar deyiladi.

22.1. Monosaxaridlar

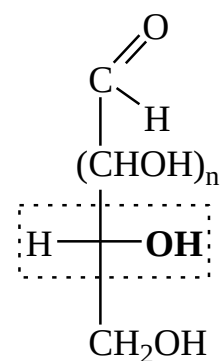
22.1.1. Tuzilishi, stereokimyosi, tautomeriyasi

Tuzilishiga ko'ra monosaxaridlar poligidroksialdegidlar yoki poligidroksiketonlardir. Monosaxaridlarning **-oza** qo'shimchasi bor trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Masalan, D-(–)-eritroza, L-(+)-treoza va hokazo. D- va L-harflari ayni monosaxaridning D- yoki L-qatorga mansubligini, (–) va (+) belgilari esa qutblangan nur tekisligini tegishli ravishda chapga va o'ngga burishini ko'rsatadi.

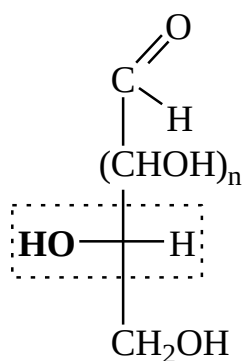
Nemis olimi **E.Fisher glyukozani** kimyoviy xossasini o'rganib uning **aldegidospirt** ga to'g'ri keladigan formulasini taklif qildi. Fisherining proyeksion formulalarida gidroksil guruhi oxirgi asimmetrik uglerod atomi (tetrozalarda uchinchi, pentozalarda to'rtinchi, geksozalarda esa beshinchi uglerod atomi) ning o'ng tomonida joylashgan bo'lsa, bunday monosaxaridlar D-qatorga, chap tomonida joylashgan bo'lsa, L-qatorga kiritiladi:



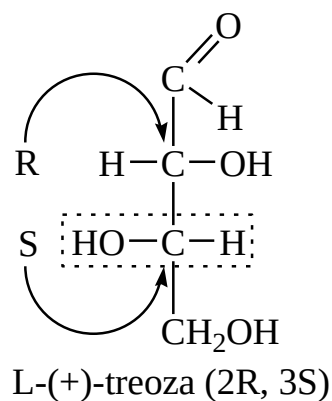
Umumlashtirib yozsak:



D-qator
monosaxaridlari



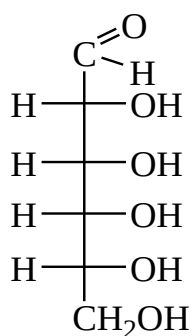
L-qator
monosaxaridlari



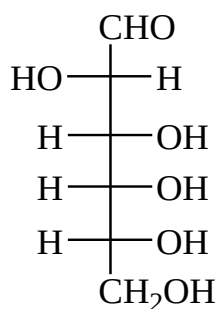
L-(+)-treoza (2R, 3S)

Monosaxaridlar molekularidagi asimmetrik uglerod atomlarining konfiguratsiyalari **R** yoki **S** bilan belgilanadi.

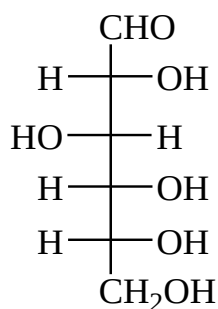
$N=2^n$ (n –monosaxarid molekulasidagi asimmetrik uglerod atomlarining soni) formulaga asosan aldopentozalarning 8 ta, aldogeksozalarning 16 ta, ketopentozalarning 4 ta, ketogeksozalarning esa 8 ta stereoizomeri bor. Aldogeksozalarning 16 ta (8 juft) stereoizomer (diastereomer) laridan 8 tasi D-qatorga, 8 tasi esa L-qatorga mansub:



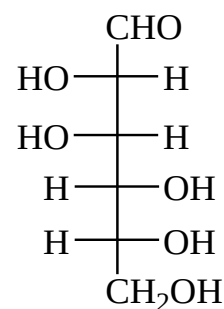
D-alloza



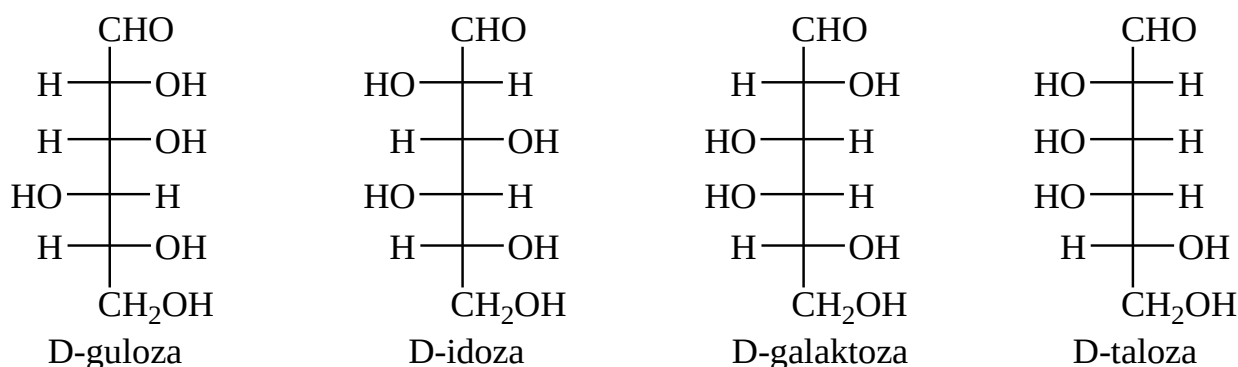
D-altroza



D-glyukoza



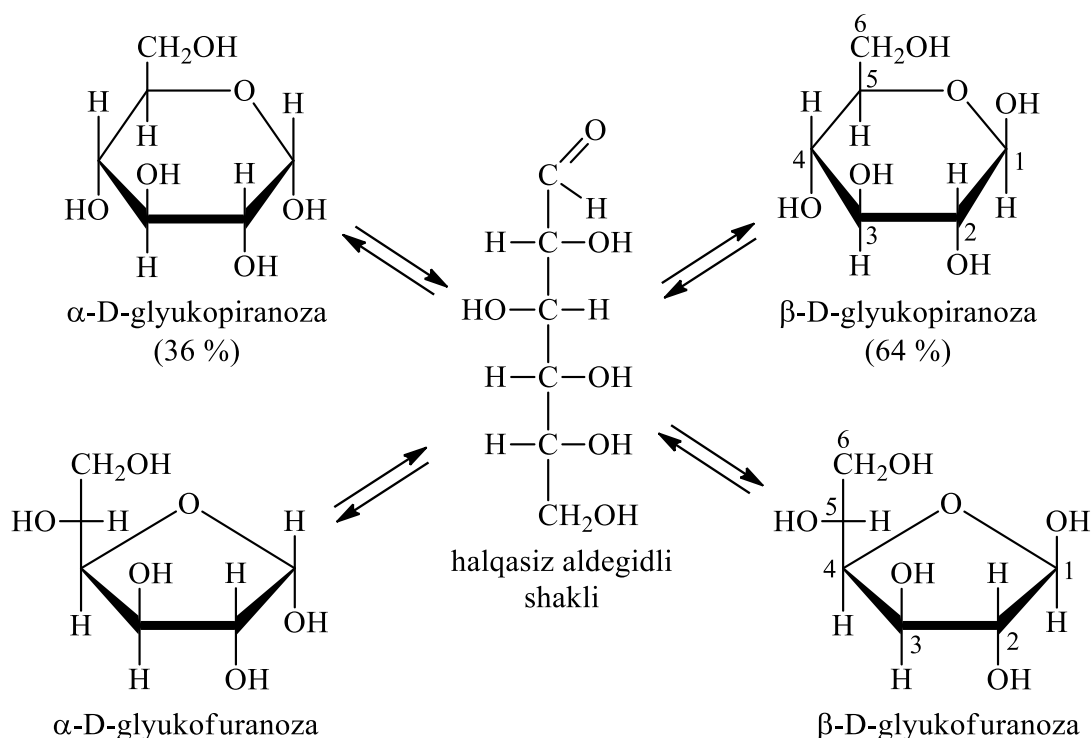
D-mannoza



L-qator aldogeksozalari proyeksion formulalarini o'zingiz yozing.

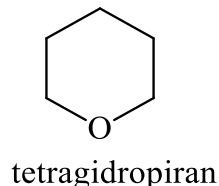
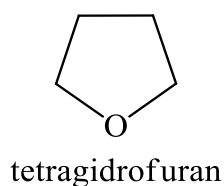
Aldogeksozalarning 16 ta diastereomeri ham tabiiy mahsulotlardan ajratib olindi yoki Fisher tomonidan sintez qilindi.

Monosaxaridlar suvdagi eritmalarda bir necha tautomer shakllarda (halqazanjirli yoki okso-gidroksi tautomeriya) uchraydi. Masalan, D-glyukozaning quyidagi tautomer shakllari bor:



D-glyukozaning α va β -izomerlari formulsini ingliz olimi **Xeuors** ifodalagan.

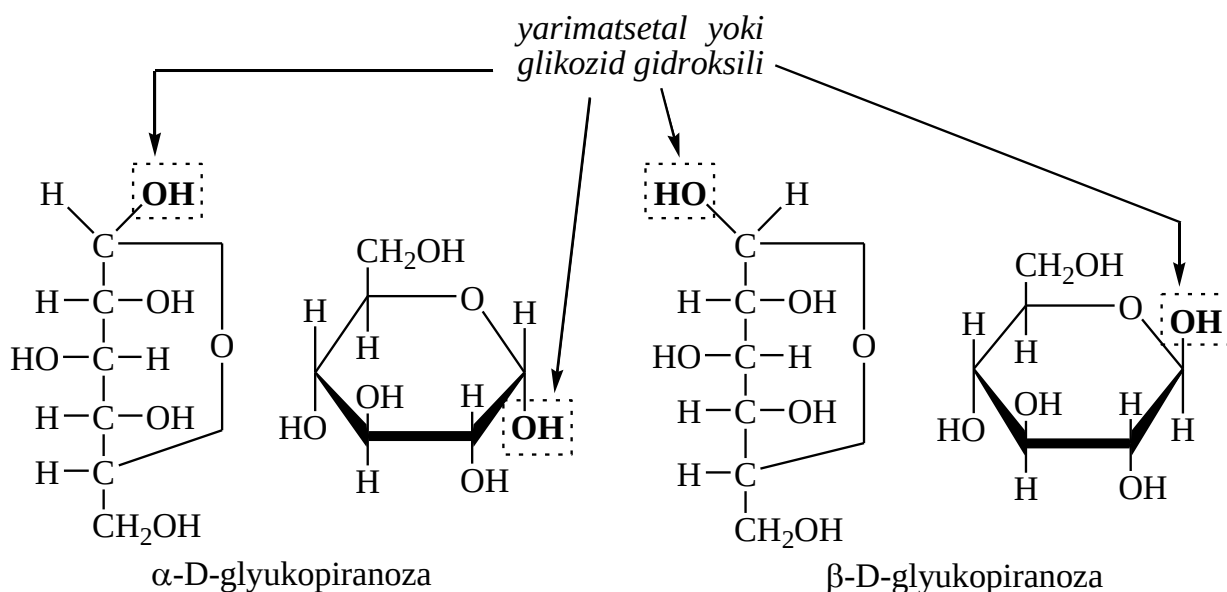
Tetragidrofuran halqasi tutgan monosaxaridlarga **furanozalar**, tetragidropiran halqasi borlariga esa **piranozalar** deyiladi.



Kristall holatida aldogeksozalar piranozalar shaklida mavjud bo‘ladi. Eritmalarda esa halqali va aldegidli shakllardan iborat aralashma hosil bo‘ladi.

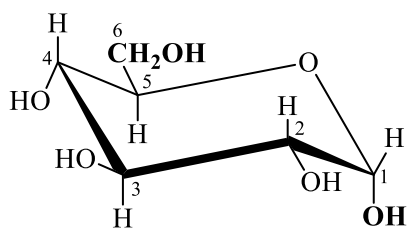
Har bir aldogeksozaning furanoza shakli ham, piranoza shakli ham o‘z navbatida α - va β - *anomerlar* holida uchraydi.

Monosaxaridlarning halqali shakllarini tasvirlash uchun Tollensning proyeksion formulalari va Xeuzrsning tekis perspektiv formulalaridan foydalanish mumkin:

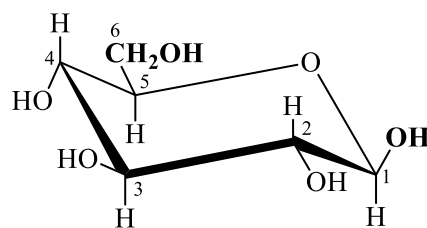


Tollens formulasida uglerod zanjirining chap tomonida joylashgan o‘rinbosarlarni Xeuzrs formulasida shartli tekis halqaning ustida, o‘ng tomonida joylashgan o‘rinbosarlarni esa shu halqaning ostida joylashtiriladi. Uglerod zanjiridagi oxirgi CH₂OH- guruhi D-qator monosaxaridlarida halqa tekisligining ustida, L-qator monosaxaridlarida esa pastida yoziladi.

Demak, α -anomerlarning Xeuzrs formulalarida yarimatsetal gidroksil va zanjir oxiridagi CH₂OH-guruh halqaning turli tomonlarida, β -anomerlarda esa bir tomonida joylashadi. Monosaxaridlarning reagentstruktura tadqiqi piranozalarning **kreslo** konformatsiyasida uchrashini ko‘rsatdi. Hajmli o‘rinbosarlar (CH₂OH va OH) ekvatorial holatni qanchalik ko‘p egallagan bo‘lsa, piranoza shunchalik barqaror bo‘ladi. Aldogeksozalardan faqat β -D(+)-glyukopiranozada CH₂OH va barcha OH guruhlari ekvatorial holatni egallaydi. Shuning uchun ham u eng barqaror hisoblanadi. α -D- va β -D-glyukopiranozalar uchun Rivzning konformatsion formulalari quyidagicha yoziladi:

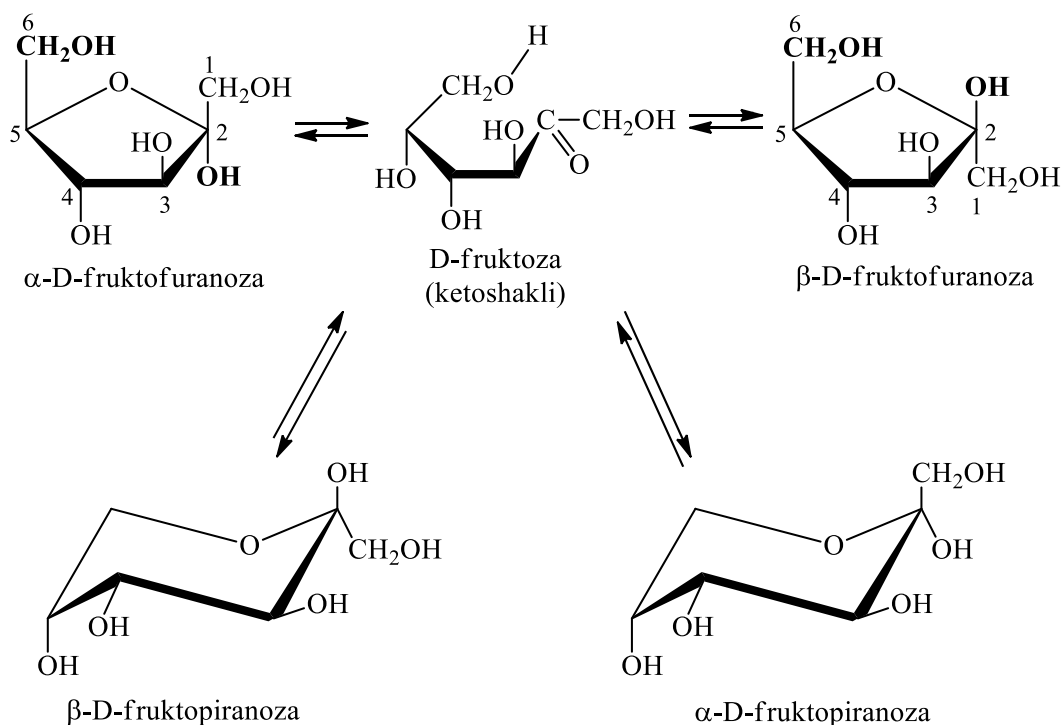


α -D-glyukopiranoza



β -D-glyukopiranoza

Ketogeksozalar ham furanozali va piranozali shakllarda uchraydi:



D-fruktozaning tautomer shakllari

Eslatma: Rivz formulalarida faqat $-\text{OH}$ va $-\text{CH}_2\text{OH}$ larni yozib, halqa uglerodi bilan bevosita bog'langan vodorod atomlarini yozmasa ham bo'ladi.

Furanozalarning β -anomerlarida glikozid gidroksili va beshinchi ugleroddagi CH_2OH guruhi sis-, α -anomerlarda esa bu guruhlar trans-holatda joylashadi.

α - va β -Anomerlar fizikaviy xossalari (eruvchanligi, suyuqlanish harorati, optik burishi) jihatidan bir-biridan farq qiladi. α - va β -anomerlar bir-biriga optik antipodlar emas, balki **diastereoizomerlardir**.

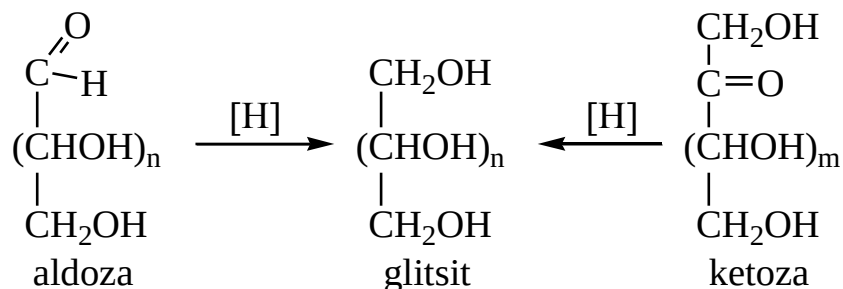
α - va β -D-glyukozalar toza tayyorlangan suvdagi eritmalarining burish burchagi tegishli ravishda $[\alpha]_D = +106^\circ$ va $+22,5^\circ$ ga teng. Vaqt o'tishi bilan α -D-glyukoza eritmasining burish burchagi kamayadi ($+106^\circ \rightarrow +52,5^\circ$), β -D-glyukoza eritmasining burish burchagi esa ortadi ($+22,5^\circ \rightarrow +52,5^\circ$).

Burish burchagi doimiy kattalik ($52,5^\circ$) ga etgandan so'ng o'zgarish to'xtaydi. Qandlar eritmasi burish burchagining yoki optik faolligining vaqt o'tishi bilan bunday o'zgarishiga **mutarotatsiya** hodisasi deyiladi.

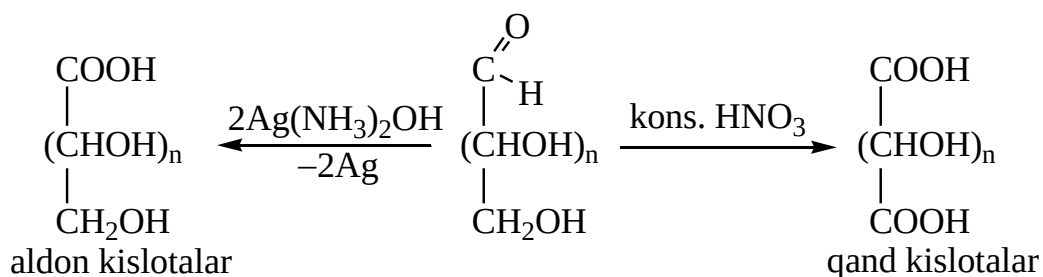
22.1.2. Xarakterli xossalari

Monosaxaridlar uchun karbonil birikmalar va ko‘p atomli spirtlarning reaksiyalari xarakterlidir.

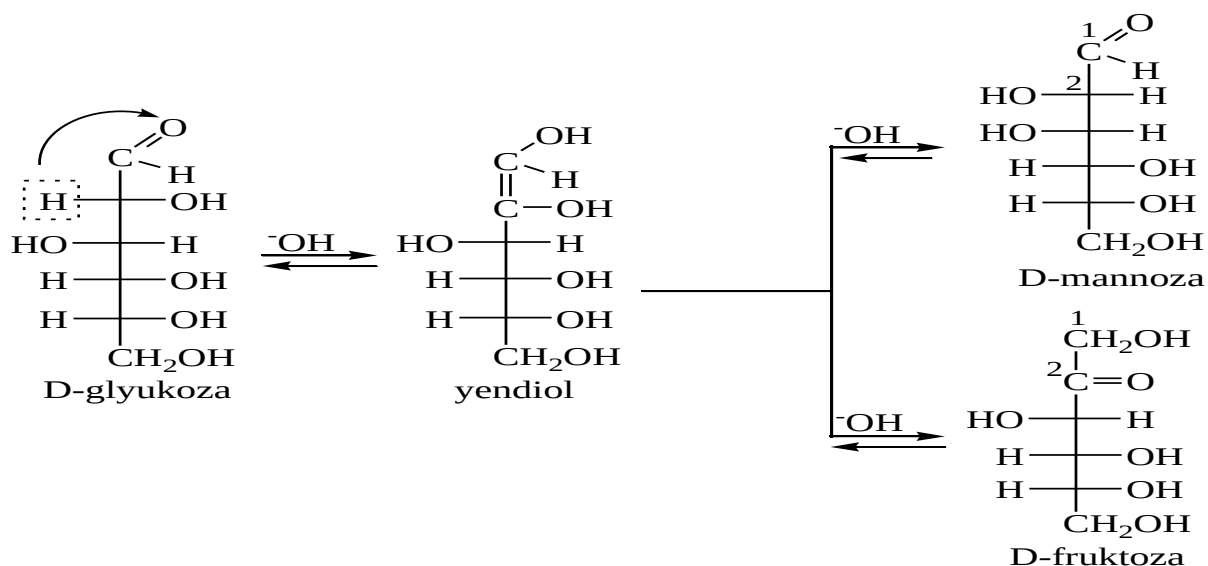
Qaytarilishi. Monosaxaridlarni NaBH_4 bilan qaytarganda tegishli ko‘p atomli spirtlar – glitsitlar (tetrir, pentir, geksir va hokazo) hosil bo‘ladi:



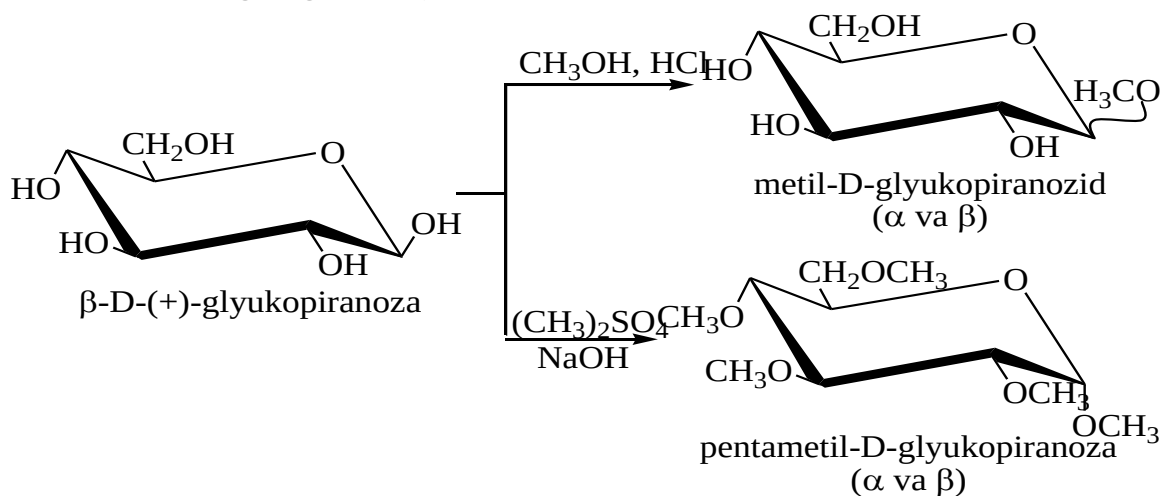
Oksidlanishi. Monosaxaridlar oson oksidlanadi. Kuchsiz oksidlovchilar (bromli suv, gipoxloritlar, Tollens reagent $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$) ta’sirida aldon kislotalar, konsentrlangan nitrat kislota bilan oksidlaganda qand kislotalar hosil bo‘ladi:



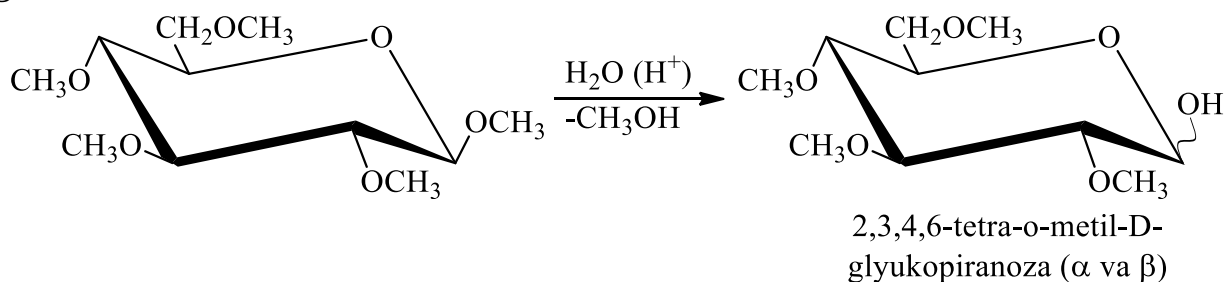
Ishqorlarning ta’siri. Ishqorlar ta’sirida barcha monozalar birinchi va ikkinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bilan o‘zaro farq qiladigan qandlar aralashmasiga izomerlanadi. Masalan, glyukoza, mannoza va fruktozadan uchta qandning aralashmasi hosil bo‘ladi. Jarayon oraliq mahsulot – yendiolning hosil bo‘lish bosqichi orqali boradi. Uchinchi, to‘rtinchi va beshinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bir xil bo‘lgan geksozalar **epimerlar** deyiladi:



Alkillanishi. Alkillaganda monozalar halqali tautomer shakllarda reaksiyaga kirishadi. Glikozid gidroksili kimyoviy faol bo'lgani uchun quruq vodorod xlorid ishtirokida metil spirti bilan oson reaksiyaga kirishib, α - va β -glikozidlar aralashmasini hosil qiladi. Qolgan gidroksil guruhlarini alkillash uchun kuchliroq alkillovchi reagentlar (dimetil sulfat va o'yuvchi natriy yoki kumush oksidi ishtirokida alkilgalogenidlar) ishlatiladi:

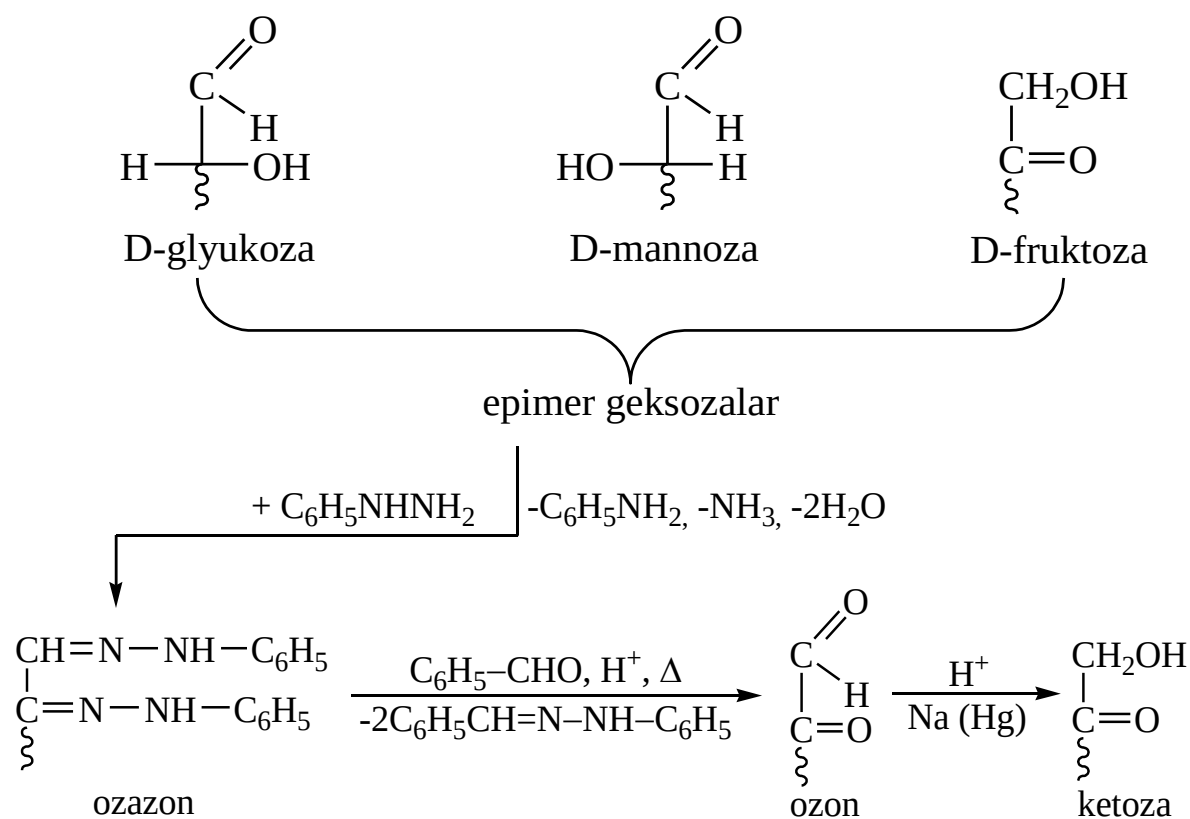


To'liq alkillangan monosaxaridlarga suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sir ettirganda faqat birinchi uglerod atomidagi metoksil guruhi (yarimatsetal) gidrolizlanadi:

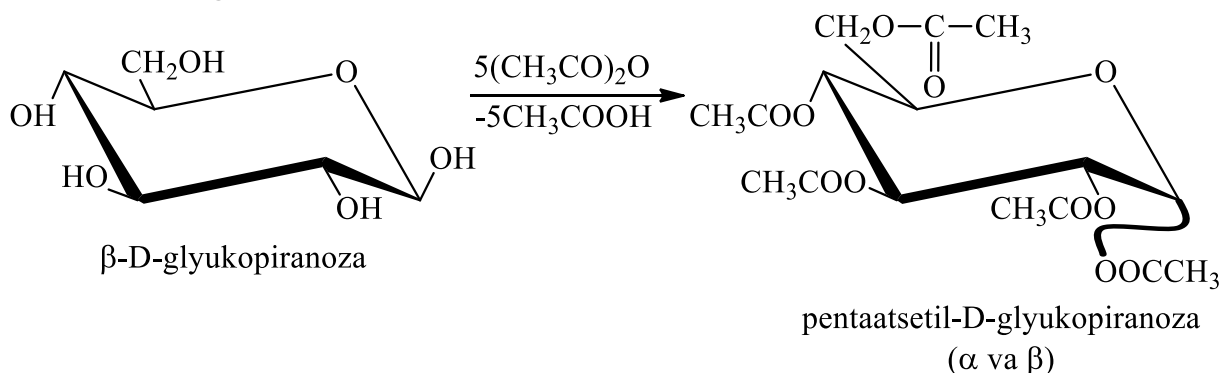


Fenilgidrazin bilan reaksiyasi. Fenilgidrazin bilan qizdirilganda geksozalar sariq rangli, yaxshi kristallanadigan ozazonlarni hosil qiladi. Epimer geksozalardan bir xil ozazon hosil bo‘ladi.

Ozazonlarni benzaldegid bilan qizdirib **ozon**larga aylantirish mumkin. Ozonlar kuchsiz kislotali muhitda natriy amalgamasi bilan qaytarilganda ketozalar hosil bo‘ladi. Bu usul bilan aldozalardan ozazon va ozonlar orqali ketozalarga o‘tish mumkin.



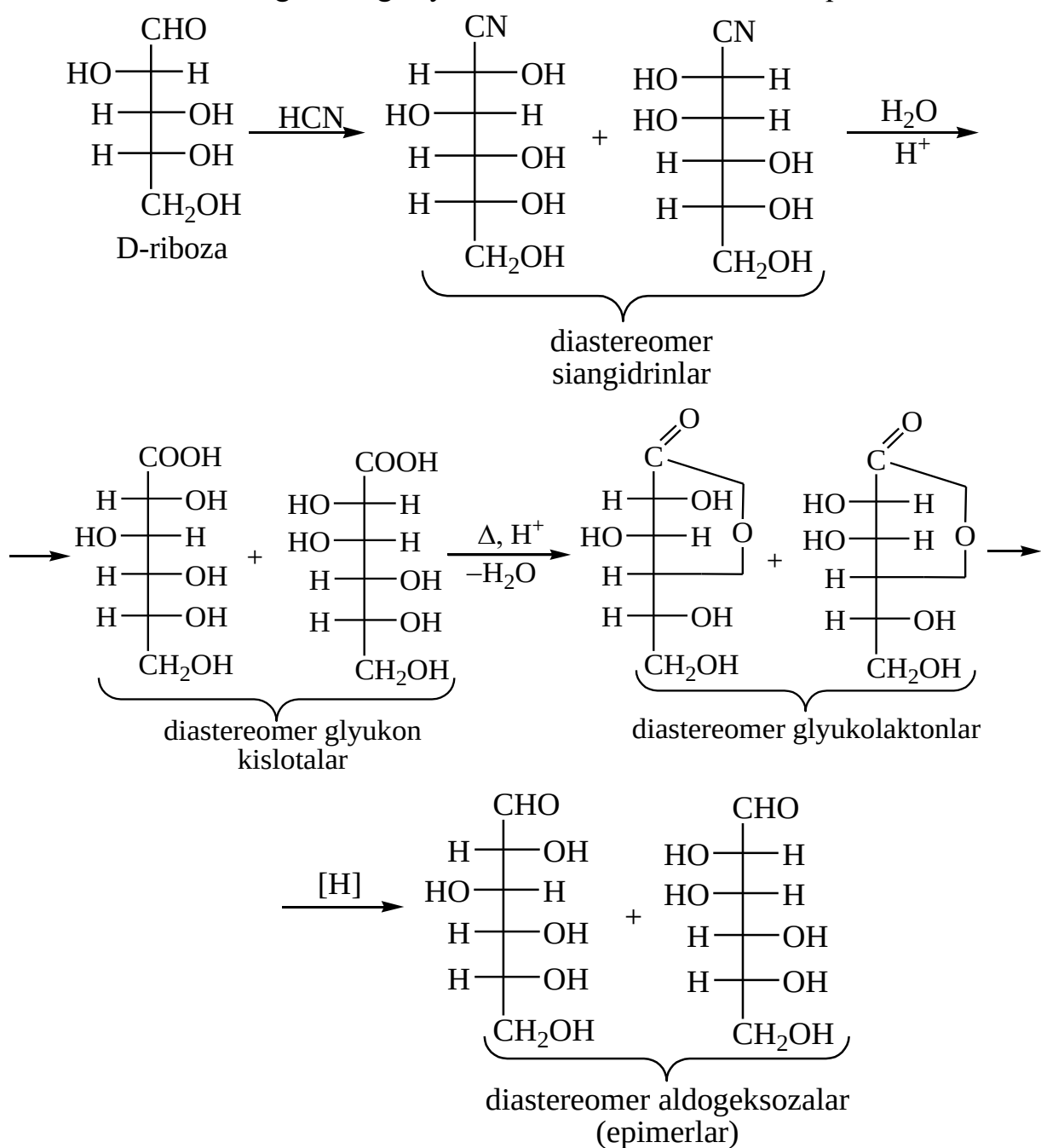
Atsillanishi. Kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sirida monozalarning murakkab efirlari hosil bo‘ladi:



Monosaxaridlar uglerod zanjirini uzaytirish va qisqartirish

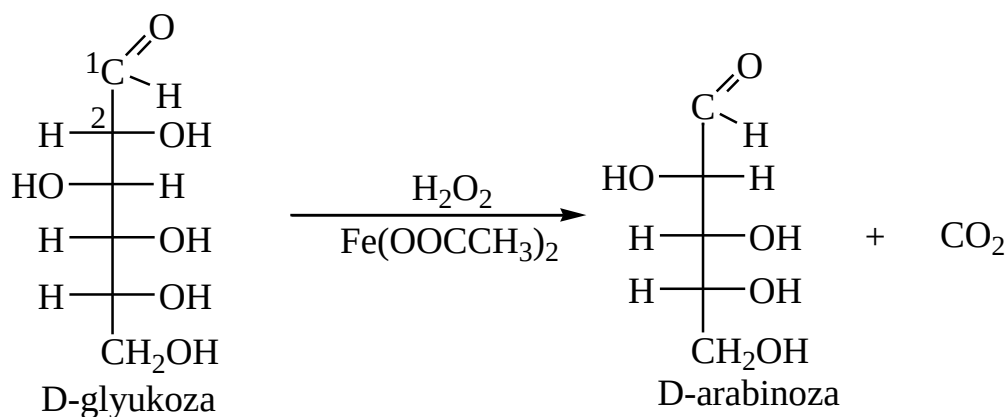
Oksinitril sintezi (Kiliani, 1886-yil va Fisher, 1890-yil) yordamida monosaxarid zanjirini bitta uglerodga uzaytirish mumkin.

D-ribozani aldogeksozaga aylantirish sxemasini ko'rib chiqamiz:



Hosil bo'lgan epimerlar fizikaviy xossalari bilan farq qilgani uchun, ularni bir-biridan ajratish mumkin. Lekin uglevodlarni tozalash qiyin bo'lganligidan, reaksiyaning diastereomer mahsulotlarini kislotalar hosil bo'lish bosqichida (ularning bariyli yoki kalsiyli tuzlarini olish orqali) ajratish ancha qulay hisoblanadi.

Aldozani temir atsetati ishtirokida vodorod peroksidi bilan oksidlaganda, uning zanjiri bir atom uglerodga kamayadi (Ruff bo'yicha parchalash):

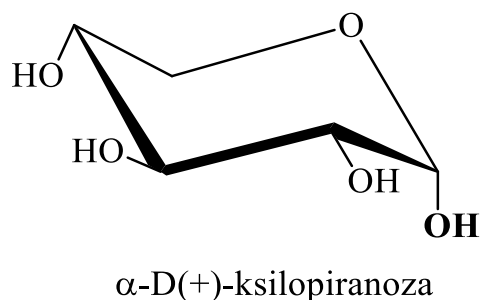
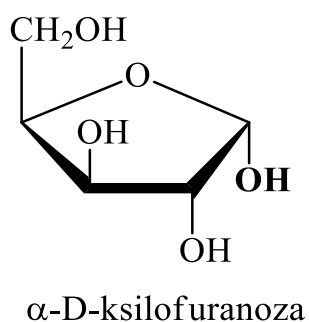
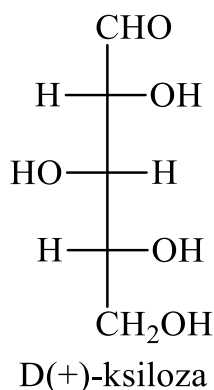


Reaksiya natijasida D-glyukoza karbonilining uglerodi CO₂ ko'rinishida ajraladi, zanjirdagi ikkinchi uglerod atomi esa aldegid guruhigacha oksidlanadi.

Muhim vakillari

Pentozalardan ksiloza, ribozava 2-dezoksiriboza, geksozalardan esa glyukoza, mannoza, galaktoza va fruktoza bilan tanishamiz.

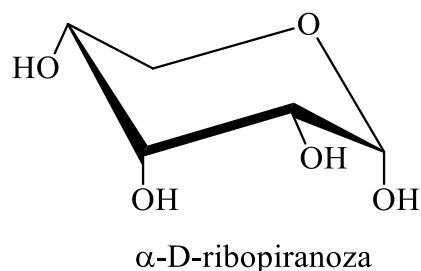
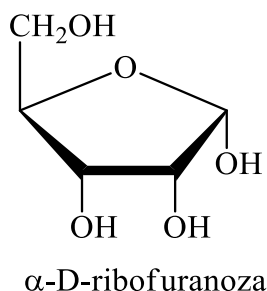
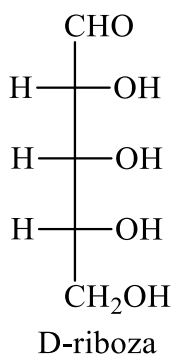
D-ksiloza—suvdagi eritmalarida tautomer (α - va β -D-ksilofuranoza, α - va β -D-ksilopiranoza hamda aldegidli) shakllarda mavjud bo'ladi:



Tabiatda D(+)-ksiloza keng tarqalgan bo'lib, u tarkibida ksiloza n polisaxaridi bor xomashyo (yog'och, somon, kungaboqar po'chog'i, makkajo'xori so'tasi) ni gidroliz qilganda hosil bo'ladi.

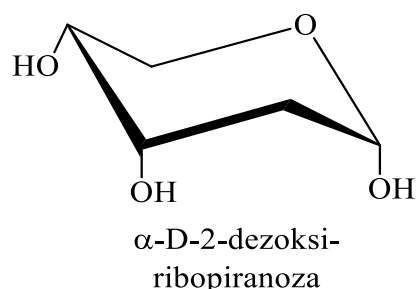
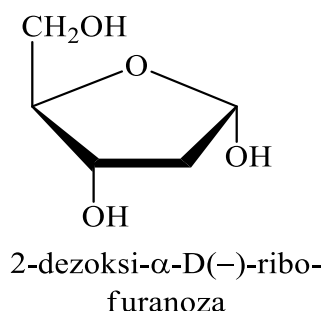
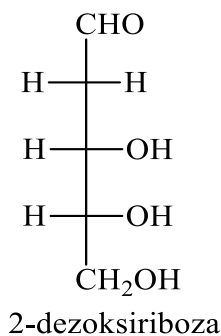
α -D(+)-ksilopiranoza 145⁰C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan rangsiz kristall modda. Ksilozani sulfat kislotaning suvdagi eritmasi bilan qizdirib sanoatda furfurool olinadi.

D-riboza suvdagi eritmalarida uch xil tautomer (α - va β -D-ribofuranoza, α - va β -D-ribopiranoza hamda aldegidli) shakllarda uchraydi.



D-riboza ribonuklein kislotalar va boshqa ayrim biologik muhim birikmalar tarkibiga kiradi. U arabinozani epimerlash va ribonuklein kislotalarni gidroliz qilish bilan olinadi. Kristall holdagi D-riboza β -D(-)-ribofuranaza shaklida mavjud bo‘ladi. β -D(-)-ribofuranaza 87°C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan kristall modda. Riboza nukleotidlarni sintez qilishda ishlatiladi.

2-dezoksiriboza– D-ribozaning ikkinchi uglerod atomida gidroksil guruhi yo‘q hosilasi bo‘lib, suvdagi eritmalarida tautomer [2-dezoksi- α -D(-)-ribofuranaza, 2-dezoksi- β -D(-)-ribofuranaza, α - va β -D-2-dezoksiribopiranoza, hamda aldegidli] shakllarda mavjud bo‘ladi:



2-dezoksiriboza dezoksiribonuklein kislotalarni gidroliz qilib olinadi. Kristall holdagi 2-dezoksiriboza furanoza shaklida mavjud bo‘ladi. 2-dezoksiriboza nukleozidlar sintezida qo‘llaniladi.

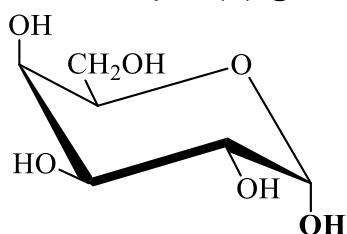
D(+)-glyukoza (uzum qandi, dekstroza) – tabiatda juda keng tarqalgan monosaxarid bo‘lib, erkin holda uzum va boshqa shirin mevalarning sharbatida, oz miqdorda odam va hayvonlar organizmida uchraydi. U disaxaridlar (saxaroza, laktoza, maltoza, sellobioza) va polisaxaridlar (kraxmal, sellyuloza, glikogen, dekstrinlar) molekulalari tarkibiga kiradi.

1811-yilda rus kimyogari **K.S.Kirxgof** kraxmalni gidrolizlab glyukoza olgan. Glyukoza sanoatda asosan kraxmal va sellyulozani gidroliz qilib olinadi. Kraxmalning gidrolizi yuqori bosim va 150°C da suyultirilgan ma’dan kislotalar ishtirokida olib boriladi.

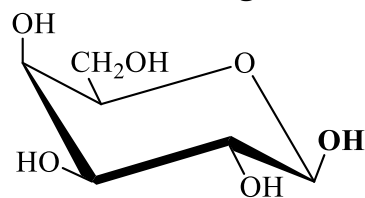
Tibbiyotda ishlatiladigan glyukoza texnik glyukozani suvli yoki suv-spirтли eritmalaridan qayta kristallash bilan olinadi. **Glyukoza** tibbiyotda quvvat beruvchi modda sifatida ishlatiladi. Glukoza sog'lom inson qonida **0.08-0.11%** muskullarda va oz miqdorda to'qimalarda bo'ladi. O'pka, burun va meda-ichakdan qon oqishida qonni to'xtatuvchi vosita sifatida **glyukon kislotaning kalsiyli tuzi (kalsiy glyukonat)** qo'llaniladi.

Glyukoza oziq-ovqat sanoatida, tibbiyotda, to'qimachilik sanoatida qaytaruvchi sifatida keng qo'llaniladi. Undan etil spirti, glyukon va askorbin kislota olinadi.

D(+)-galaktoza –tabiatda erkin holda, shuningdek, glikozidlar, laktoza, polisaxaridlar (galaktanlar, agar-agar, o'simlik elimlari) holida uchraydi. α -D(+)-galaktopiranoza va β -D(+)-galaktopiranozalar kristall holida olingan:



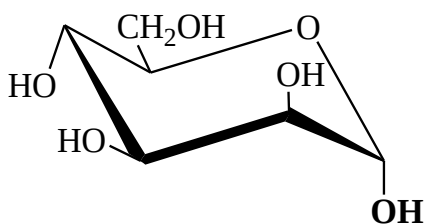
α -D(+)-galaktopiranoza



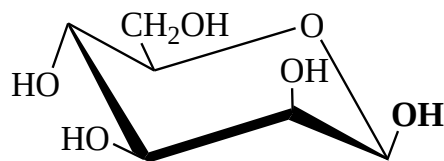
β -D(+)-galaktopiranoza

Galaktoza asosan laktozadan gidroliz qilib olinadi. Galaktoza qaytarilganda dultsit spirti, oksidlaganida esa oldin bir asosli galakton kislota, so'ngra ikki asosli shilliq (galaktar) kislota hosil bo'ladi.

D(+)-mannoza – tabiatda kam tarqalgan. U arpada va apelsin po'chog'ida bo'ladi. Mannoza zamburug'lar tarkibida uchraydigan mannan polisaxaridini gidrolizlab olinadi.



α -D(+)-mannopiranoza



β -D(+)-mannopiranoza

Mannoza qaytarilganda mannit spirti, oksidlanganda esa bir asosli mannon kislota hosil bo'ladi.

D(-)-fruktoza (meva qandi, levulaza) – erkin holida mevalarda, asalda (50% gacha) bo'ladi. U saxaroza disaxaridi, inulin polisaxaridi va boshqa murakkab qandlar molekulalari tarkibiga kiradi.

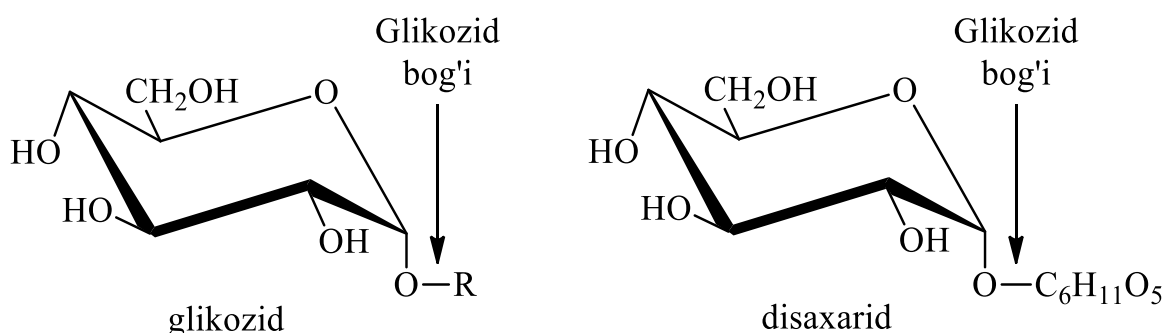
Fruktoza saxarozani gidrolizlash, D-glyukozani ishqor ta'sirida epimerlash bilan olinadi. Kristall holidagi tabiiy fruktoza β -piranoza shaklida mavjud bo'ladi.

β -D(-)-fruktopiranoza 102-104°C da suyuqlanadi. Fruktoza barcha qandlar ichida eng shirinidir. U saxarozadan bir yarim marta, glyukozadan esa uch marta shirin. Fruktoza tibbiyotda qimmatli ovqat mahsuloti sifatida ishlatiladi.

22.2. Disaxaridlar

Disaxaridlar meva va sabzavotlarda uchraydigan, polisaxaridlarning qisman gidrolizlanishidan hosil bo'ladigan tabiiy birikmalardir. Disaxaridlarning sintetik olinish usullari ham bor. Barcha disaxaridlar ma'dan kislota yoki fermentlar ishtirokida gidrolizlanib, ikki molekula monosaxaridni hosil qiladi.

Disaxaridlarni glikozid (glikozid gidroksili ishtirokida hosil bo'lgan oddiy efir) lar deb qarash mumkin:

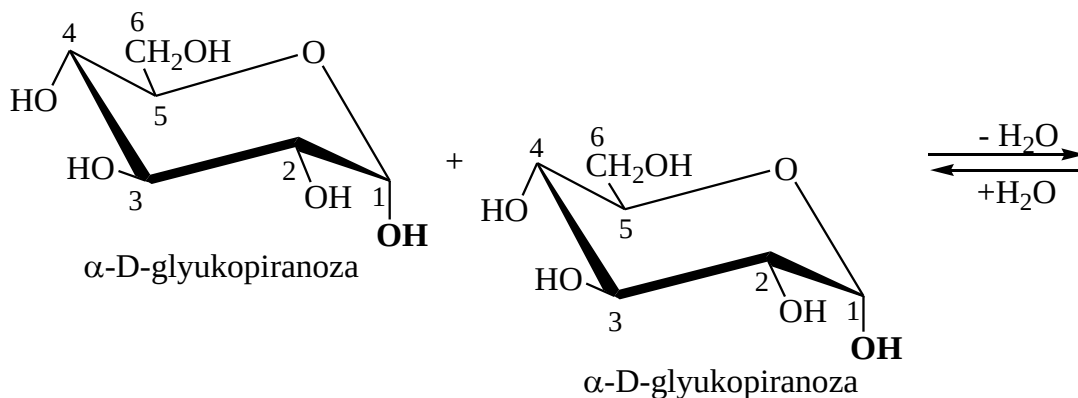


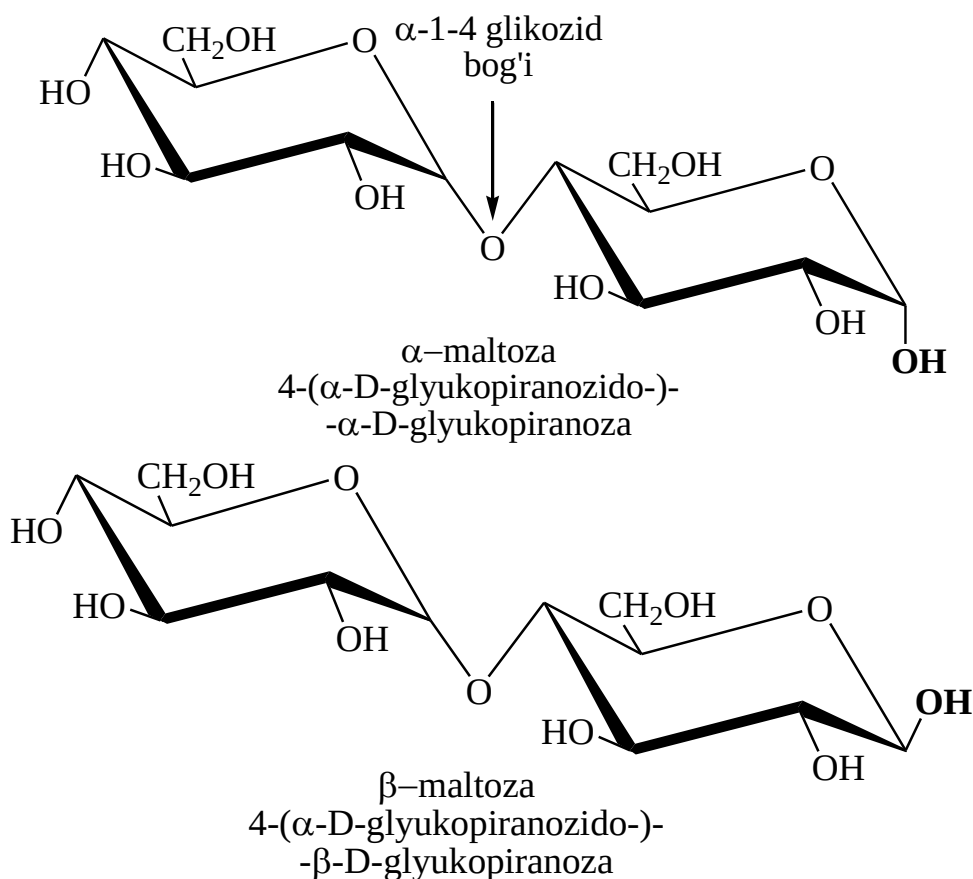
Disaxaridlar o'z navbatida qaytaruvchi va qaytarmaydigan disaxaridlarga bo'linadi.

Qaytaruvchi disaxaridlar (masalan: maltoza, laktoza, sellobioza) da glikozid bog' bir monosaxaridning glikozid gidroksili va ikkinchi monosaxaridning spirt (odatda 4-uglerod atomi bilan bog'langan OH) gidroksili hisobidan hosil bo'ladi.

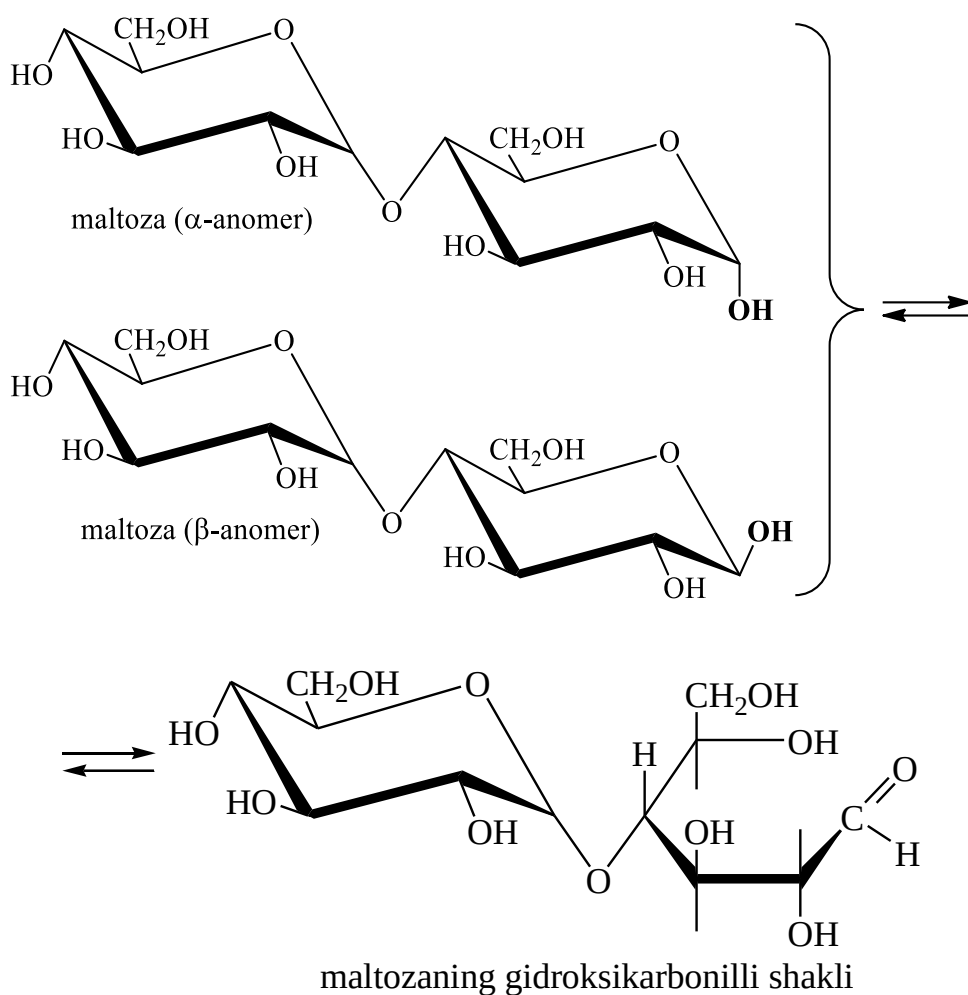
Maltoza (solod qandi) – oz miqdorda ayrim o'simliklarda bo'ladi. U kraxmalni diastaza fermenti ishtirokida qisman gidrolizlab olinadi. Kristall holidagi maltoza α - va β -shakllarda (α - va β -anomerlar holida) mavjud bo'ladi.

Maltozaning tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



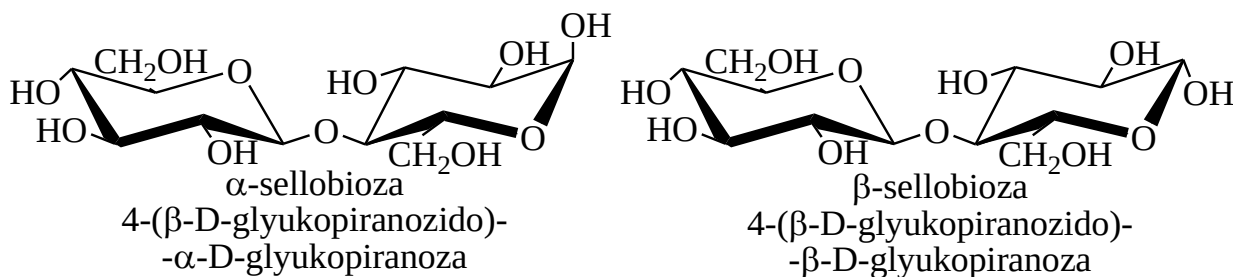


α -Maltoza 108°C da, β -maltoza esa 102°C da suyuqlanadi. Ularning solishtirma burish burchaklari tegishli ravishda $[\alpha]_{\text{D}}=+173^{\circ}$ va $[\alpha]_{\text{D}}=+111,7^{\circ}$. Maltoza suvda yaxshi eriydi va suvdagi eritmalarida mutarotatsiya tugaganidan so'ng $[\alpha]_{\text{D}}=136^{\circ}$ bo'ladi. Maltozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 40% cha kam. Maltoza vino va pivo ishlab chiqarishda oraliq mahsulot hisoblanadi. U maltaza fermenti ishtirokida D-glyukozagacha parchalanadi. Maltoza odam organizmida glyukozagacha fermentativ parchalanadi. Erkin glikozid gidroksili borligi uchun maltoza qaytaruvchi xossalarini namoyon qiladi (Feling suyuqligini qaytaradi, gidrazon va ozazon hosil qiladi), chunki uning glikozid gidroksili bor halqasi ochiq zanjirli oksikarbonilli shaklga o'tadi, ya'ni siklo-oksotautomeriya hodisasi ro'y beradi:



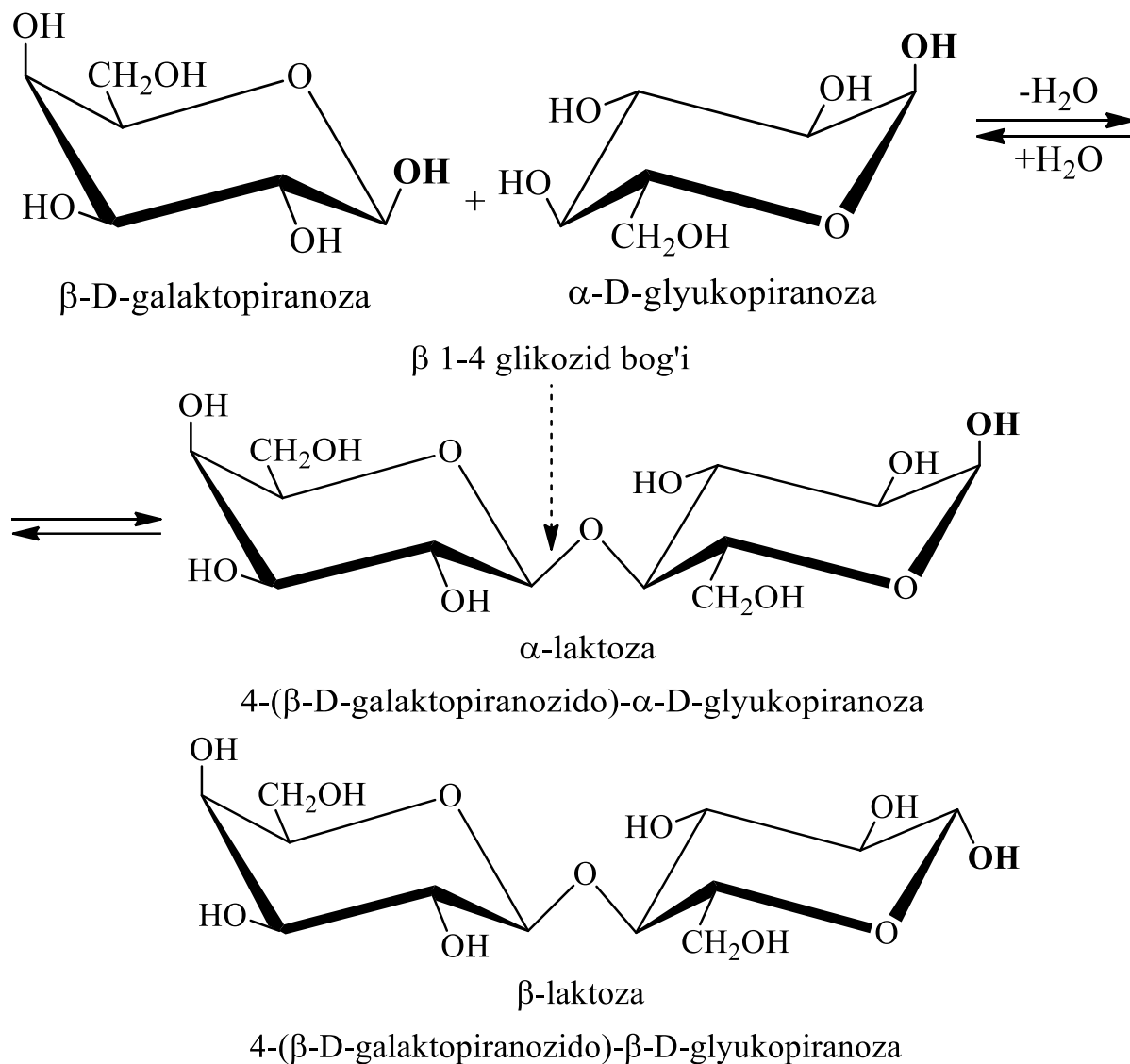
Maltozaning oksikarbonilli shakli gidroksillar va aldegid guruhi hisobidan reaksiyalarga kirishadi.

Sellobioza 225°C da suyuqlanadigan suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, sellyulozaning gidrolizlanishidan hosil bo'ladi. Sellobiozada ikkita β -D-glyukopiranoza qoldiqlari β -1,4-glikozid bog' bilan bog'langan va halqalar bir-biriga nisbatan 180° ga burilgan:



Sellobioza odam organizmida parchalanmaydi. Shuning uchun undan ovqat mahsuloti sifatida foydalanib bo'lmaydi. Sellobioza faqat sellyulaza fermenti yoki kislota ta'siridagina β -D-glyukopiranozagacha parchalanadi. Sellobioza qaytaruvchi disaxaridlarning barcha xossalarini namoyon qiladi. Uning eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi ($[\alpha]_D +14,2^{\circ}$ dan $+34,6^{\circ}$ gacha o'zgaradi).

Laktoza (sut qandi) – sutdan olingani uchun shunday nom berilgan (lotincha *lactum*–sut). Sisir sutida 4-5%, ona sutida 5,5-8,4% laktoza bor. Laktoza ham maltoza singari qaytaruvchi xossalarga ega. Demak, uning molekulasida bitta erkin glikozid gidroksili bor. Bu gidroksil α -D-glyukopiranoza qoldig'iga mansub bo'lib, kislorod ko'priklasi β -galaktopiranoza qoldig'ining birinchi uglerod atomi bilan α -D-glyukopiranoza qoldig'ining to'rtinchi uglerod atomini bog'laydi:



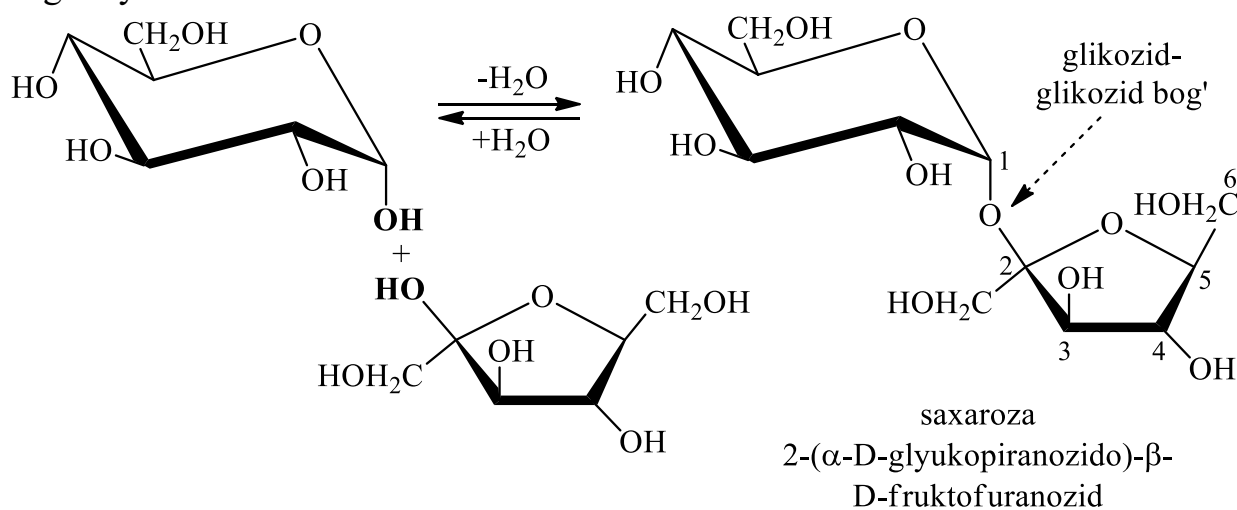
Laktozaning eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Mutarotatsiya tugaganidan so'ng $[\alpha]_D = +52,2^\circ$ bo'ladi. Laktozaning α - va β -anomerlari kristall holida ajratilgan. Laktoza suvda yomon eriydi, u gigroskopik emas. Laktozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 5 marta kam. Laktoza farmatsevtik preparatlar tayyorlashda va emizikli bolalar uchun asosiy ovqat sifatida ishlatiladi.

Qaytarmaydigan disaxaridlardan saxaroza bilan tanishamiz.

Saxaroza (shakarqamish yoki lavlagi qandi) 185°C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan, shirin ta'mli kristall modda bo'lib, qadimdan (Hindistonda

eramizdan 3000 yil oldin, Yevropada esa 1500 yildan) ma'lum. Saxaroza o'simliklar dunyosida keng tarqalgan. Qand lavlagida 16-20%, shakarkamishda 14-26%, palma daraxti (palma shirasi)da, makkajo'xorida, o'rik, shaftoli, nok, ananas va boshqa mevalarda, shuningdek, o'simliklarning barglari va urug'larida ma'lum miqdorda saxaroza uchraydi.

Saxaroza molekulasida α -D-glyukopiranoza va β -fruktofuranoza qoldiqlari glikozid bog' orqali bog'langan. Glikozid bog' har ikkala monosaxaridning glikozid gidroksillari hisobidan hosil bo'ladi. Bunday bog'ga glikozid-glikozid bog' deyiladi:

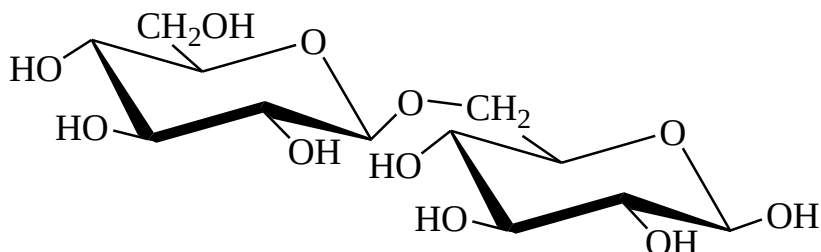


Saxaroza optik faol bo'lib, uning burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$. Uning suvdagi eritmalarida mutarotatsiya kuzatilmaydi. D-(+)-Saxaroza kislotalar va invertaza fermenti ta'sirida gidrolizlanib, D-(+)-glyukoza va D(-)-fruktozaning teng miqdordagi aralashmasini hosil qiladi. D(-)-fruktozaning chapga burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$, D-(+)-glyukozaning o'ngga burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = +52,5^\circ$ dan katta bo'lganligi uchun gidrolizlangan saxaroza eritmasi ham chapga buradi. Demak, gidrolizlanishi jarayonida saxaroza eritmasining o'ngga burish burchagi $[\alpha]_D^{20} = +66,5$ dan o'zgarib, chapga buradigan bo'lib qoladi. Shuning uchun saxarozaning gidrolizi inversiya (lotincha *inversio* – qayta burilish), hosil bo'lgan D-(+)-glyukoza va D(-)-fruktozaning aralashmasiga esa inversiyalangan yoki invert qand deyiladi. Asal tabiiy invert qandga misol bo'la oladi, chunki uning asosiy tarkibi teng miqdordagi glyukoza va fruktozadan iborat.

Saxaroza odam va hayvonlar organizmida fermentativ oson parchalanadi. Qaytaruvchi disaxaridlardan farqli ravishda saxaroza faqat ko'p atomli spirtlardek oddiy va murakkab efirlar hosil qilish reaksiyalarigagina kirishadi. U qaytaruvchi xossalriga ega emas (kumush ko'zgu reaksiyasini bermaydi), chunki molekulasida erkin glikozid gidroksili yo'qligidan ochiq aldegidli shaklga o'tish imkoniyati bo'lmaydi.

Saxaroza sanoatda shakarqamish va qand lavlagidan olinadi. U muhim oziq-ovqat mahsuloti sifatida, shuningdek, etil spirtini olishda, farmatsevtik preparatlarning ta'mini yaxshilovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Gensiobioza [6-(β -D-glyukopiranozido-)-D-glyukopiranoza] – tabiatda uchramaydigan disaxarid bo'lib, uni 1926-yilda Gelferix sintetik usul bilan oldi. U quyidagicha tuzilgan:



Raffinoza (D-galaktozido-D-glyukozido-D-fruktozid) – trisaxaridlarning vakili bo'lib, qand lavlagida bo'ladi.

22.3. Polisaxaridlar

Polisaxaridlar makromolekulalari ko'plab monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan yuqori molekulali biopolimerlardir. Ulardan kraxmal va sellyuloza katta ahamiyatga ega.

Kraxmal – yashil o'simliklarning barglarida fotosintez natijasida hosil bo'ladi. U barglarda oligo- va disaxaridlarga parchalanib, tuganak hamda donlarga o'tadi va qaytadan kraxmalga aylanadi. Guruchda 62-82%, makkajo'xori donida 65-75%, bug'doy donida 57-75%, kartoshka tuganaklarida esa 12-24% kraxmal bor.

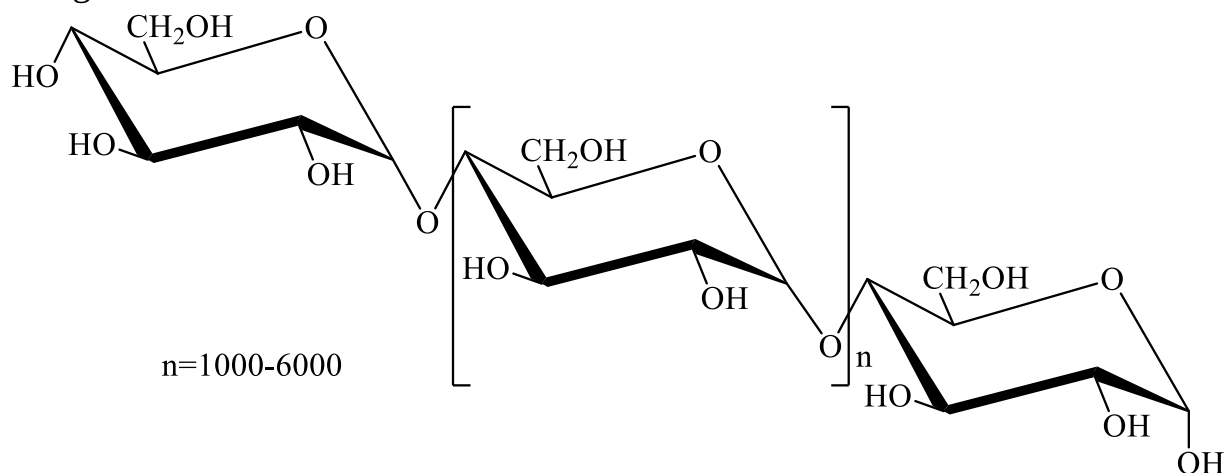
Kraxmal unga o'xshash oq amorf kukun bo'lib, tarkibida 10-20% suv saqlaydi. U sovuq suvda erimaydi, qaynoq suvda esa kolloid eritma (kleyster) hosil qiladi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi, $[\alpha]_D = +195^\circ$.

Kraxmal bir jinsli modda emas. U molekulasi zanjirining tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladigan ikkita polisaxarid (amiloza va amilopektin)ning aralashmasidir.

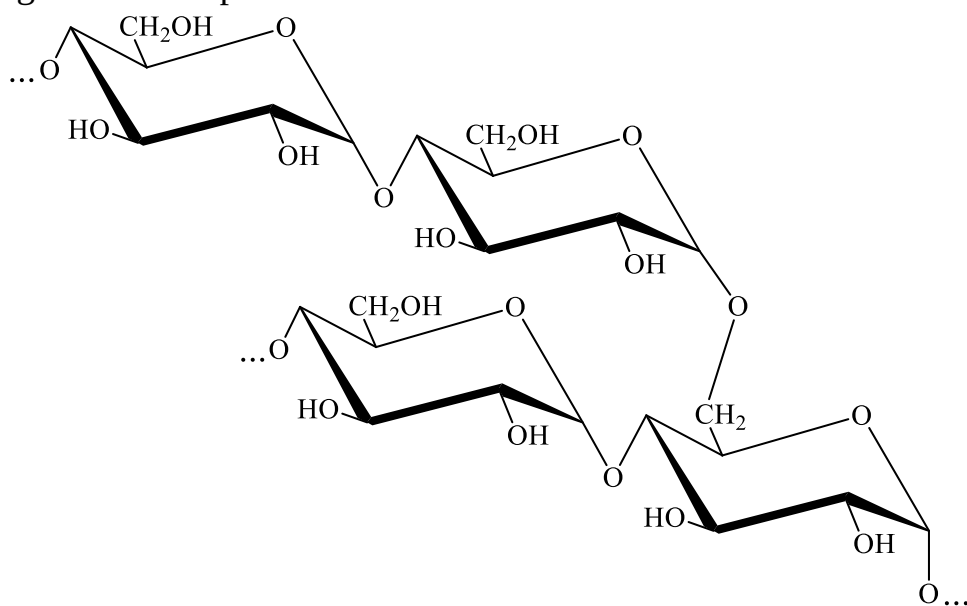
Ko'p o'simliklarning kraxmali 15-25% amiloza va 75-85% amilopektindan iborat. Ularni bir-biridan butil spirti va boshqa erituvchilar yordamida, shuningdek xromatografik adsorbsiya usuli bilan ajratish mumkin. Masalan, 80^o li qaynoq suvda kraxmaldagi amiloza eriydi, amilopektin esa faqatgina bo'kib, suvga o'tmaydi. Suvli eritmani bug'latib, amilozani ajratib olish mumkin. Tibbiyotda kraxmal asosida malham dorilar, **sepki dorilar** tayyorlanadi.

Amiloza makromolekulalari asosan tarmoqlanmagan, ya'ni ipsimon tuzilishga ega polisaxariddir. Kartoshka amilozasining o'rtacha molyar massasi 400000, makkajo'xori va guruchniki esa 100000-200000 g/mol ga teng.

Amiloza iod bilan ko'k rang beradi. Amiloza makromolekulasi 1→4 holatda glikozid bog' bilan bog'langan α-D-glyukopiranoza qoldiq (zveno)laridan tuzilgan:

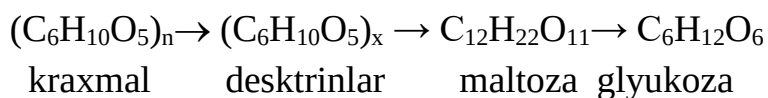


Amilopektin makromolekulalari 600–6000 ta α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan iborat (molyar massasi 100000-1000000 g/mol ga teng) tarmoqlangan tuzilishli polisaxariddir.



Amilopektinda ko'pchilik α-D-glyukopiranoza qoldiqlari, amilozadagidek α-1,4-glyukozid bog'lar bilan, tarmoqlanish nuqtalarida esa 1,6-glyukozid bog' bilan bog'langan. Tarmoqlanish har 18-27 monosaxarid qoldig'idan keyin bo'ladi va u ko'p marta takrorlanadi. Amilopektin iod bilan binafsha rang beradi. Amiloza va amilopektin makromolekulalaridagi ko'p sonli α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan faqatgina bittasida erkin glikozid gidroksili bor. Shuning uchun bu

poliozalar qaytaruvchi xossalriga ega emas. Kraxmalning kislotalar yoki maxsus fermentlar ishtirokida gidrolizi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Dekstrinlar – molekulyar massasi kraxmalga nisbatan kichik ($x < n$) bo'lgan polisaxaridlardir. Yumshoq sharoitda gidrolizning oraliq mahsulotlari (dekstrinlar, oligosaxaridlar, maltoza)ni ajratib olish mumkin. Non pishirganda un kraxmali qisman dekstrinlarga aylanadi. Dekstrinlar suvda yaxshi erigani uchun oson hazm bo'ladi.

Glikogen yoki hayvon kraxmali $(C_6H_{10}O_5)_n$ – zaxira polisaxarid bo'lib, hayvon organizmining barcha hujayralarida uchraydi. Jigarda (10–20%) va ayniqsa muskul to'qimasida uning miqdori (40% gacha) ko'p. Glikogen hayvon organizmi uchun muhim energiya manbalaridan biridir. Barcha biologik jarayonlar glikoliz (glikogenning parchalanishi va sut kislotaning hosil bo'lishi) bilan boradi. Glikogen – suvda erib kolloid eritmalarini hosil qiladigan, oq amorf kukun. Kislotalar va fermentlar ta'sirida u oson gidrolizlanib, oraliq mahsulotlar sifatida dekstrinlar va maltozani, to'liq gidrolizlaganda esa D-glyukozani hosil qiladi.

Glikogen kimyoviy tuzilishi bilan amilopektinni eslatadi. Lekin uning makromolekulasi amilopektinga nisbatan ko'p tarmoqlangan. Tarmoqlanish α -D-glyukopiranozaning har 8-14 qoldig'idan keyin takrorlanadi. Glikogenning molyar massasi 5000000-15000000 g/mol gacha etadi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi, $[\alpha]_D = +196^\circ$.

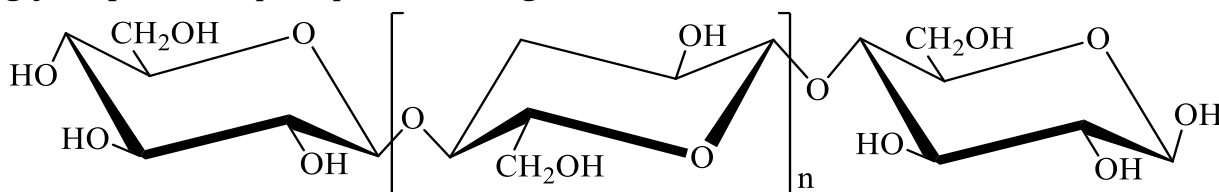
Inulin $(C_6H_{10}O_5)_n$. Inulin ba'zi o'simliklarning ildiz qismida ko'p bo'ladi. U glikogen singari suvda yaxshi eriydi va kolloid eritma hosil qiladi. Iod ta'sirida rangi o'zgarmaydi. Inulinning kislota va fermentlar ta'sirida to'liq gidrolizlanishidan D-fruktoza hosil bo'ladi.

Sellyuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sellyuloza yoki kletchatka barcha o'simliklar tarkibiga kiradi va ularning hujayra qobig'ini hosil qiladi. Lotincha sellula (ruscha kletka) – hujayra demakdir. Paxta, zig'ir va kanop tolalari, filtr qog'ozi asosan sellulozadan iborat. Toza paxtada 92-96%, yog'ochda esa 40-50% selluloza bor.

Sellyulozaning kraxmaldan farqli tomoni selluloza molekulalari chiziqli va β -glukozadan (kraxmal chiziqli - tarmoqlangan α -glukozadan) tashkil topganligidir

Sellyuloza kislotali yoki fermentativ gidrolizlanganda oraliq mahsulotlar sifatida oligosaxaridlar (sellobioza, sellotrioza, sellotetroza va hokazo), oxirgi mahsulot sifatida esa β -D-glyukoza hosil bo'ladi. Demak, sellulozaning

chiziqsimon makromolekulasi o‘zaro β -1,4-bog‘lar bilan bog‘langan β -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tuzilgan:

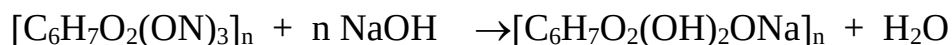


Sellyulozada o‘rtacha polimerlanish darajasi $n=6000-12000$ ga, molyar massasi esa $1000000-2000000$ g/mol ga teng. Sellyuloza makromolekulasidagi har bir β -D-glyukopiranoza qoldig‘ida uchtadan erkin OH guruhi bor. Shuning uchun uning formulasini $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ ko‘rinishida ham yozish mumkin.

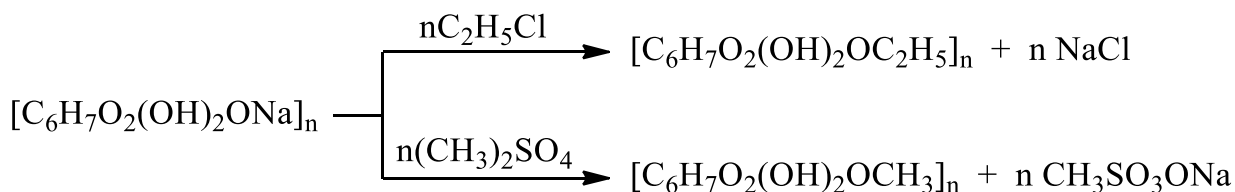
Sellyuloza makromolekulalari bir-biriga nisbatan parallel joylashgan va o‘zaro molekulalararo vodorod bog‘lar hisobidan tola hosil qiladi. Shuning uchun kraxmaldan farqli o‘laroq selluloza suvda bo‘kmaydi va erimaydi. U ba‘zi erituvchilardagina (masalan, *Shveytser reaktivi*– mis gidroksidning konsentrlangan ammiakdagi eritmasida, 41-42% li xlorid kislotada, konsentratsiyasi 72% dan yuqori bo‘lgan sulfat kislotada, rux xloridining xlorid kislotadagi eritmasida) eriydi.

Sellyuloza ko‘p atomli spirtlardek reaksiyaga kirishib, alkogolyat va efirlarni hosil qiladi. Masalan, unga natriy metalini ta’sir ettirib, selluloza trinatriyalkogolyati $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$ ni olish mumkin.

Quyi spirtlardan farqli ravishda selluloza ishqorlarning konsentrlangan eritmasi ta’sirida bo‘kadi va alkalitsellyulozaga aylanadi:



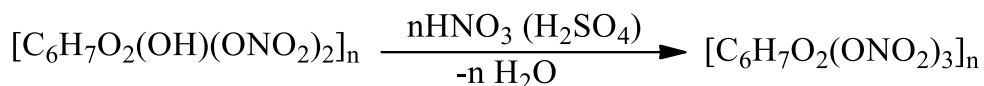
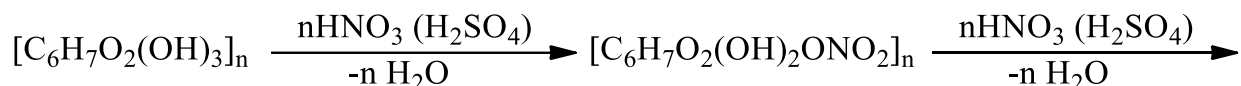
Bu jarayon (meriserizatsiya) paxtadan tayyorlangan to‘qimalarning bo‘yalishini osonlashtirish va tashqi ko‘rinishini yaxshilash maqsadida keng qo‘llaniladi. Sellyulozaning oddiy efirlarini olish uchun alkalitsellyulozaga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlar ta’sir ettiriladi:



Sellyulozaning oddiy efirlaridan metil-, etil- va benzilsellyulozalar texnikada keng qo‘llaniladi. Uning murakkab efirlaridan nitro-, atsetil- va ksantogenatsellyulozalar katta ahamiyatga ega.

Nitrotsellyulozani olish uchun selluloza konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolanadi. Nitrat kislotaning miqdori va reaksiyaning

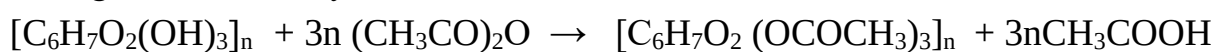
sharoitiga qarab, sellyulozaning mono-, di va trinitratlari (mononitro-, dinitro- va trinitrotsellyulozalar) hosil bo'ladi:



Mononitrotsellyuloza va dinitrotsellyuloza aralashmasiga kolloksilin deyiladi. Mono- va dinitrosellyulozalar aralashmasi-**koloksilin**, sipirt va efir bilan aralashtirilib, tibbiyotda **kollodiy** nomi bilan ishlatiladi. Bundan tashqari kolloksilin nitrolak, nitrobo'yoq, nitrolinoleum va selluloid plastmassasini olishda ham qo'llaniladi.

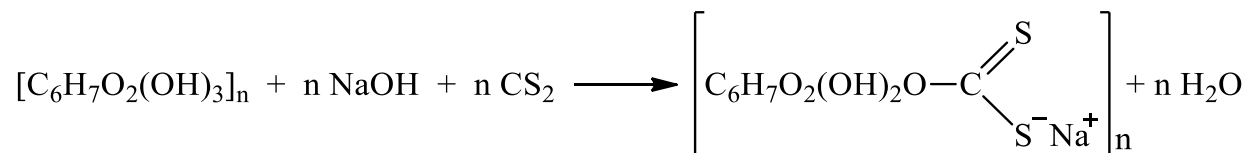
$[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$ formulasiga asosan trinitrotsellyuloza tarkibida 14,1% azot bo'lishi kerak. Amalda esa 12,5-13,5% azoti bor mahsulot olinadi va u texnikada piroksilin deb yuritiladi. Piroksilin tutunsiz porox olishda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

Sellyulozaga sirka ангидрид yoki H_2SO_4 ishtirokida sirka kislota ta'sir ettirilganda atsetilsellyuloza hosil bo'ladi:



Triatsetilsellyuloza va diatsetilsellyulozadan atsetat ipagi, yonmaydigan kino va fotoplyonkalari, plastmassalar, maxsus laklar ishlab chiqariladi.

Sellyulozaga CS_2 va ishqor ta'sir ettirilganda ksantogen kislota efirining natriyli tuzi – sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi:



Sellyuloza ksantogenati ishqorlarda eriydi va bunday eritmaga viskoza (lotincha **viskozus** – yelim) deyiladi. Viskoza eritmasi fileralardan o'tkazilib, sulfat kislotali vannaga tushirilsa, viskoza ipagi hosil bo'ladi. Viskoza eritmasidan hosil qilingan tiniq plyonka sellofan deb ataladi.

23-BOB. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR

23.1. Aminokislotalar

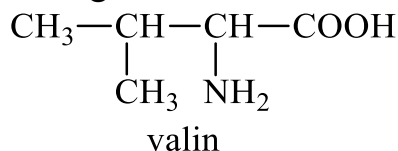
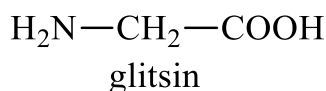
Aminokislotalar molekulasida ham amino-, ham karboksil guruhlari bor geterofunksional birikmalardir.

23.1.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

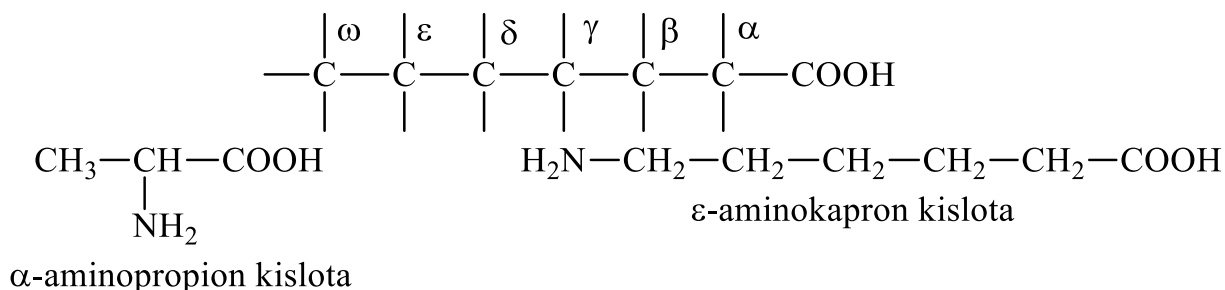
Aminokislotalar tarkibidagi ikkita funksional guruhning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab α -, β -, γ -, δ -, ε - va hokazo aminokislotalarga, funksional guruhlarning soniga qarab esa monoaminokarbon, monoaminodikarbon, diaminomonokarbon va hokazo kislotalarga bo'linadi. Amino- va karboksil guruhlari bilan bog'langan uglevodorod radikalining tuzilishiga qarab alifatik, aromatik va geterotsiklik aminokislotalar farqlanadi. Amino- va karboksil guruhlaridan tashqari gidroksi- va tiol guruhlarini tutgan aminokislotalar ham bor.

Aminokislotalar tabiiy (o'simlik va hayvon organizmlarida topilgan) va sintetik (laboratoriyalarda sintez qilingan, tabiiy analoglari yo'q) aminokislotalarga bo'linadi. Tabiiy aminokislotalar esa o'z navbatida proteinogen (oqsillar tarkibiga kiruvchi) va noproteinogen (oqsillar tarkibiga kirmaydigan) aminokislotalarga bo'linadi. Hayvon va odam organizmi sintez qila olmaydigan tabiiy aminokislotalar **almashinmaydigan** aminokislotalar guruhiga ajratiladi. Lizin, treonin, triptofan, metionin, fenilalanin, leytsin, valin va izoleytsin odam organizmi uchun almashtinmaydigan aminokislotalar bo'lib, ular ovqat bilan qabul qilinishi kerak. Hozirgi kunda tabiiy ob'ektlarda 150dan ziyod aminokislota topilgan bo'lib, ularning 26 tasi oqsillar tarkibiga kiradi.

Ko'pchilik aminokislotalarning trivial nomlari keng ishlatiladi:

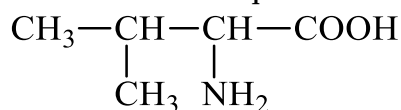


Ratsional nomenklaturaga binoan aminokislotalarning nomlari tegishli karbon kislotalarning trivial nomlari va **amino** old qo'shimchasidan hosil qilinadi. Aminoguruhning zanjirdagi holati α -, β -, γ - va hokazo yunon harflari bilan ko'rsatiladi. Belgilash karboksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi:

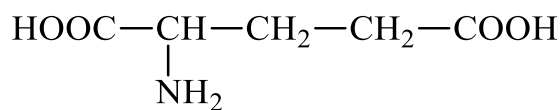


Aminokislotalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli karbon kislotaning sistematik nomiga **amino** old qo'shimchasi qo'shiladi

va aminoguruhning zanjirdagi holati raqam bilan ko'rsatiladi. Uglerod zanjiri karboksildan boshlab raqamlanadi:



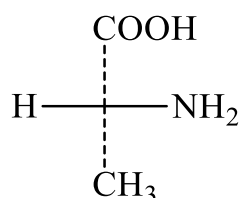
2-amino-3-metilbutan kislota



2-aminopentandi kislota

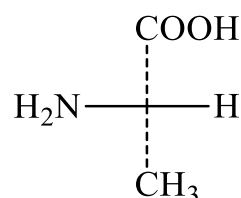
Aminokislotalarning tuzilish izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga va aminoguruhning karboksilga nisbatan joylashishiga bog'liq. Masalan, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ tarkibli aminokislotaning beshta tuzilish izomeri (2-, 3- va 4-aminobutan kislotalar hamda 2-amino-2-metil- va 3-amino-2-metilpropan kislotalar) bor.

Glitsin (aminosirka kislota)dan boshqa barcha tabiiy aminokislotalar molekulasida bitta yoki bir nechta asimmetrik uglerod atomi bo'ladi. Xuddi uglevodlardek, ular optik faol enantiomerlar holida mavjud bo'ladi. Masalan, alaninda bitta asimmetrik uglerod atomi borligi uchun, uning ikkita optik faol enantiomeri va bitta ratsemati mavjud:



D-alanin

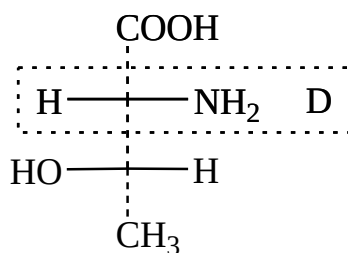
[(2R)-2-aminopropan
kislota]



L-alanin

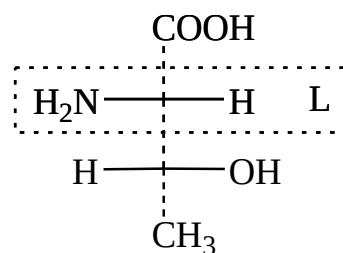
[(2S)-2-aminopropan
kislota]

D va L harflari aminokislotalarning D va L-qatorga mansubligini ko'rsatsa, (+) va (–) ishoralari qutblangan nurning burilish yo'nalishini bildiradi. Treonin quyidagi to'rtta optik faol fazoviy izomer va ikkita ratsemat holida uchraydi, chunki uning ikkita xiral markazi bor:



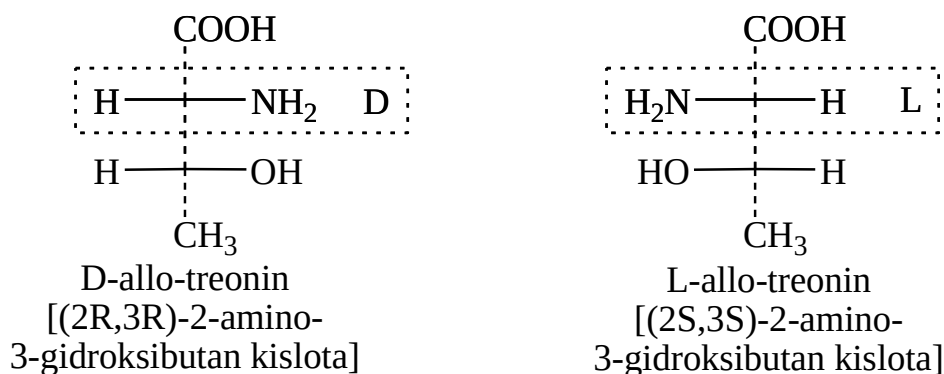
D-treonin

[(2R,3S)-2-amino-
3-gidroksibutan kislota]



L-treonin

[(2S,3R)-2-amino-
3-gidroksibutan kislota]



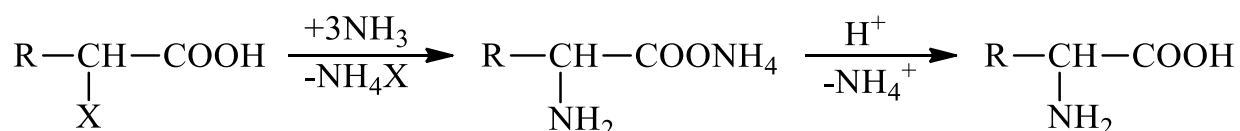
Barcha tabiiy α -aminokislotalar L-qatorga (S-konfiguratsiya) mansub bo'lib, quyidagi fazoviy tuzilishga ega. D-qator aminokislotalari (R-konfiguratsiya) tabiatda juda ham kam uchraydi.



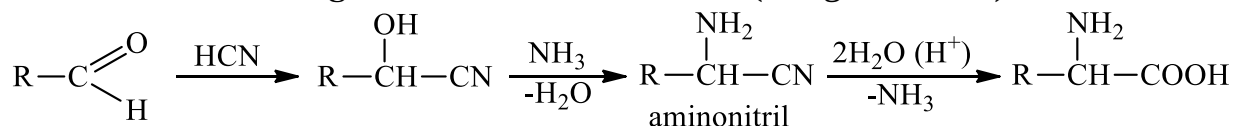
23.1.2. Olinish usullari

1. Oqsillarning gidrolizi. Oqsillarni ferment, kislota yoki ishqor ishtirokida gidroliz qilganda α -aminokislotalarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan ayrim aminokislotalarni sof holda ajratib olish usullari ishlab chiqilgan.

2. α -Galogenkarbon kislotalarni aminlash (U. Perkin, 1858-yil). α -Galogenkarbon kislotalar mo'l olingan ammiak bilan reaksiyaga kirishganda α -aminokislotalarning ammoniyli tuzi hosil bo'ladi:

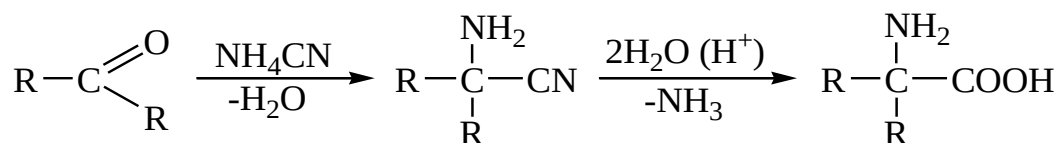


3. α -Gidroksinitrillarga ammiakni ta'sir ettirish (siangidrin usuli):

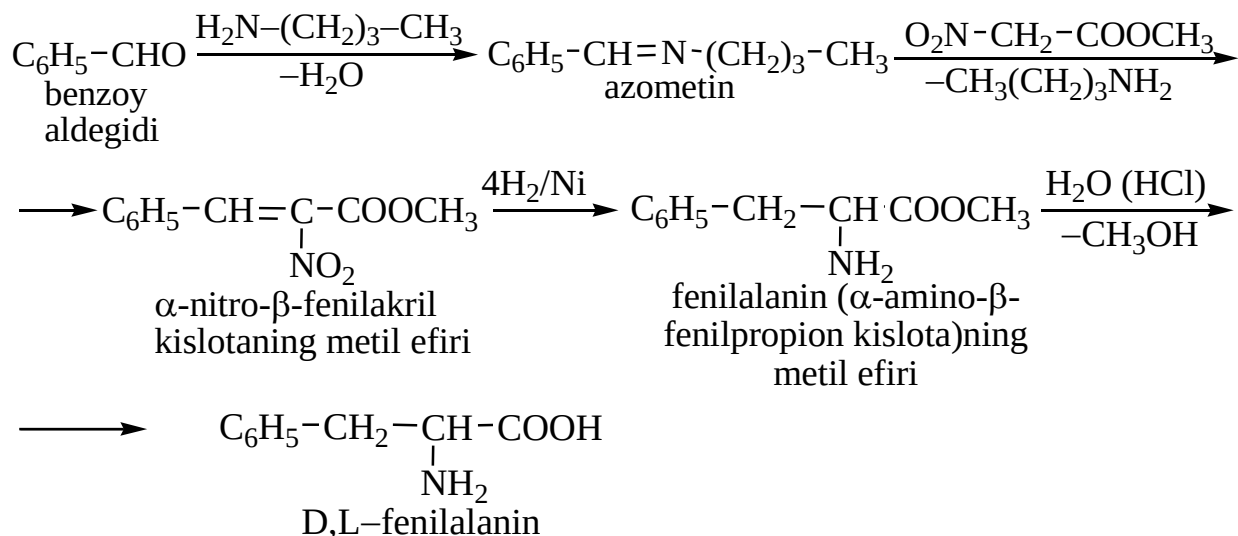


Shtrekker sintezi deb yuritiladigan bu reaksiya yordamida aldegid va ketonlardan aminokislotalarga o'tish mumkin.

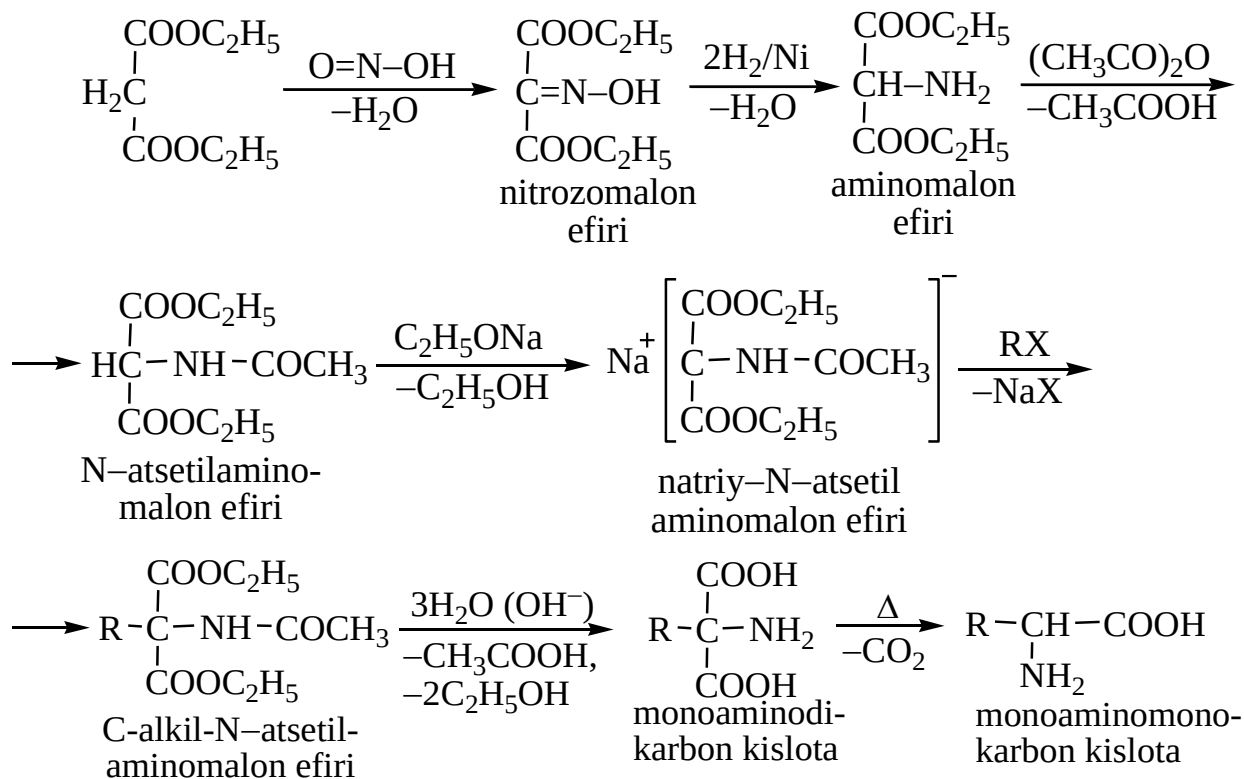
N.D. Zelinskiy usulida α -aminokislotalarni olish uchun aldegid yoki ketonlarga kaliy sianid bilan ammoniy xloridning suvdagi eritmalarini aralashtirganda hosil bo'ladigan ammoniy sianid ta'sir ettiriladi:



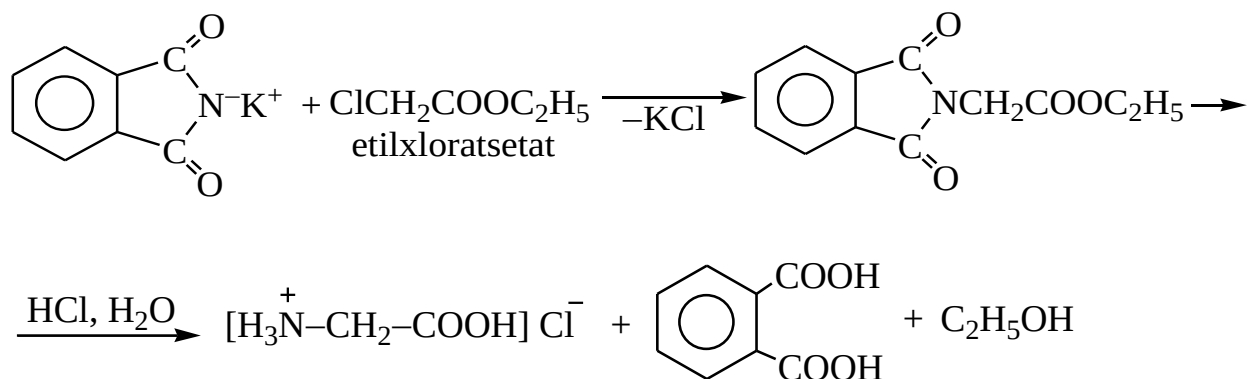
4. Nitrosirka efir ishtirokidagi sintezlar. Organik asoslar ishtirokida nitrosirka efirni aldegidlar bilan kondensatlab, α -nitroalkenkarbon kislotalarning efirlari olinadi. Bu efirlarni avval qaytarib, so'ngra gidroliz qilinsa, α -aminokarbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, fenilalaninning sintezi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



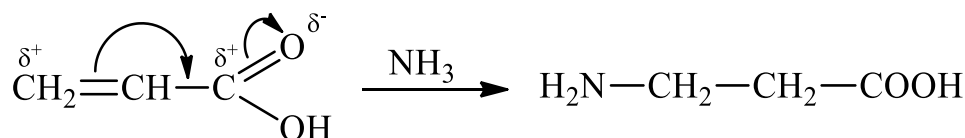
5. Malon efiridan sintez qilish. Quyidagi sxema bo'yicha boradigan reaksiyalar yordamida malon efiridan monoaminokarbon kislotalar olinadi:



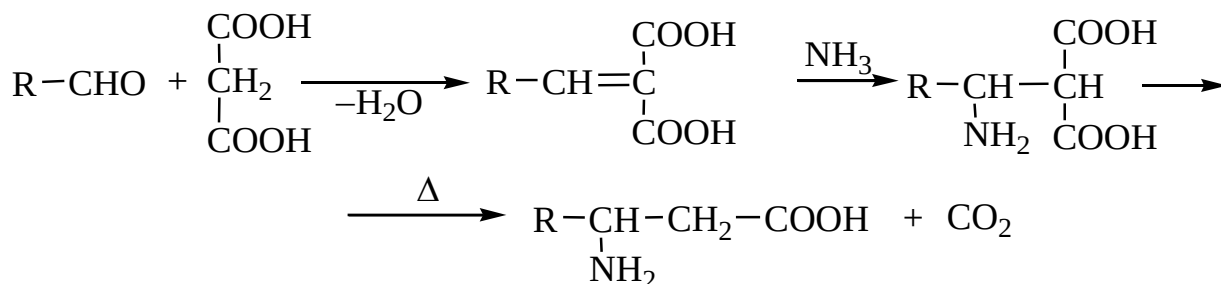
6. Kaliy ftalimidi va α -galogenefirlardan:



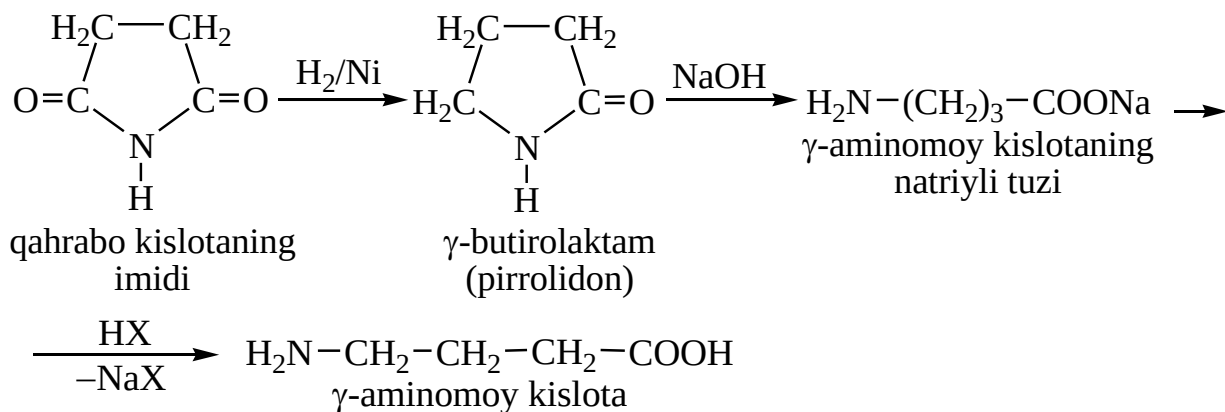
7. α, β -To'yinmagan karbon kislotalarga ammiak yoki aminlarning birikishidan β -aminokislotalar hosil bo'ladi. Ammiakning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi:



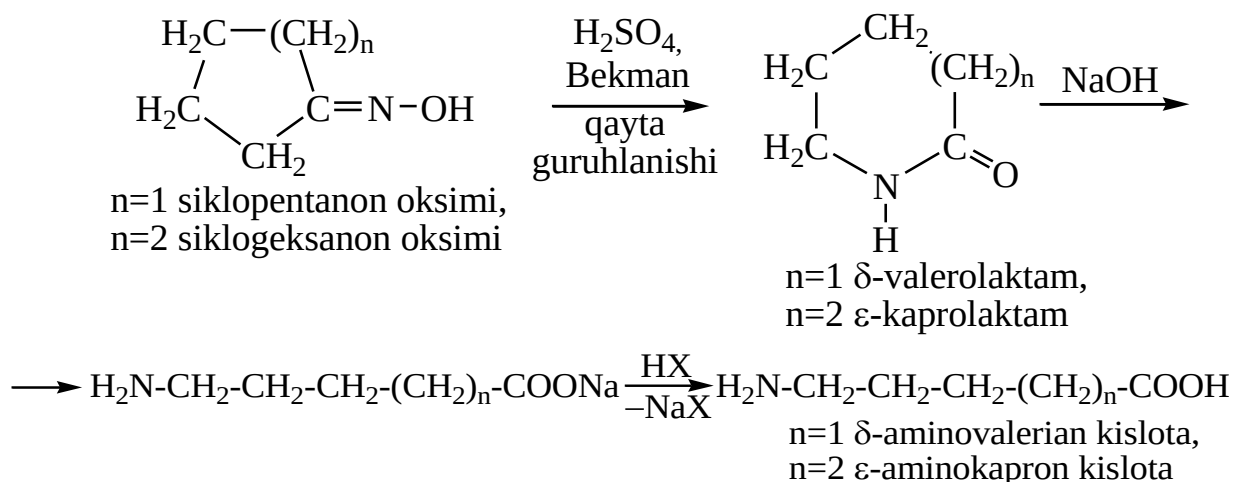
8. Aldegidlarga ammiak ishtirokida malon kislota ta'sir ettirganda (V.M. Rodionov usuli, 1926-yil) ham β -aminokislotalar hosil bo'ladi:



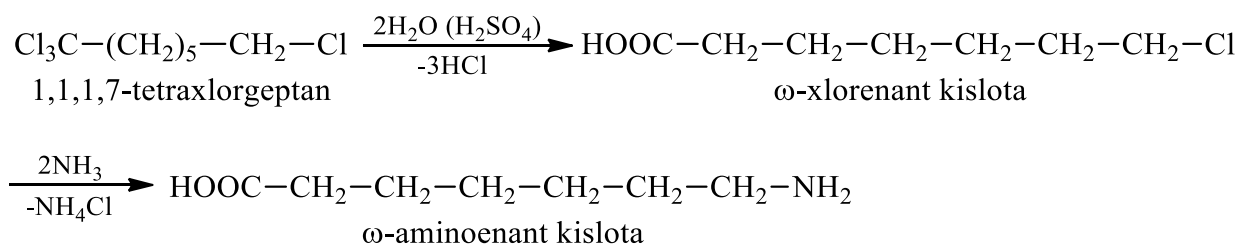
9. Laktamlar gidrolizi. γ -, δ -, ϵ - va ω -aminokislotalarni olish uchun tegishli laktamlar (aminokislotalarning halqali amidlari) ishqoriy gidroliz qilinadi. Laktamlar esa turli usullar bilan olinadi. Masalan, γ -aminomoy kislota quyidagi sxema bo'yicha sintez qilinadi:



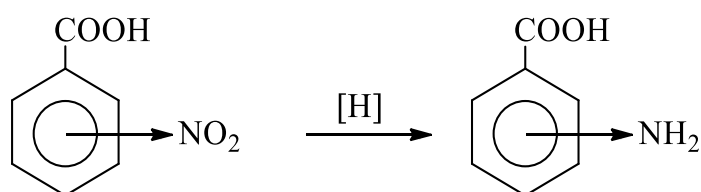
δ -Valerolaktam va ε -kaprolaktamni ishqoriy gidroliz qilib, tegishli ravishda δ - va ε -aminokislotalar olinadi. Bu laktamlar esa halqali ketonlarning oksimlaridan Bekman qayta guruhlanishi natijasida hosil bo'ladi:



ω -aminoenant, ω -aminopelargon va ω -aminoundekan kislotalari etilen va uglerod tetraxloridning telomerlanish mahsulotlaridan sintez qilinadi. Masalan, telomerlar aralashmasidan 1,1,1,7-tetraxlorgeptan ajratiladi va undan ω -xlorient kislota olinadi. Ammiak ta'sirida bu kislota ω -aminoenant kislota aylantiriladi:



10. Nitroarenkarbon kislotalarni qaytarish. Bu usul bilan aminoarenkarbon kislotalari olinadi:



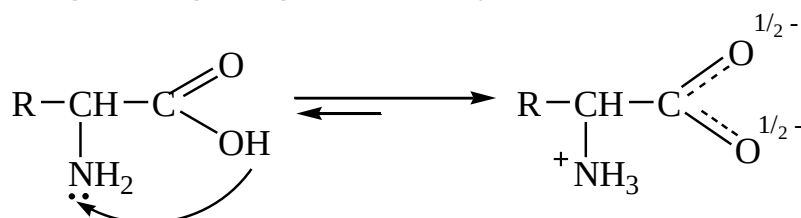
Ayrim aminokislotalar (D,L-metionin, D,L-triptofan, D,L-glutamin kislota, D,L-lizin va boshqalar) arzon va qulay maxsus usullar bilan sintez qilinadi.

23.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Aminokislotalar yuqori haroratlarda suyuqlanadigan (22-jadval), rangsiz, kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi, organik erituvchilarda esa yomon eriydi. Ko'p hollarda D-qator aminokislotalari shirin ta'mli, L-qator aminokislotalari esa achchiq yoki ta'msiz bo'ladi.

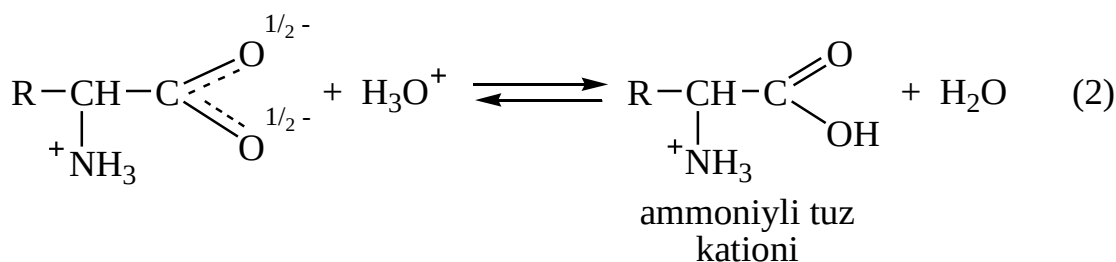
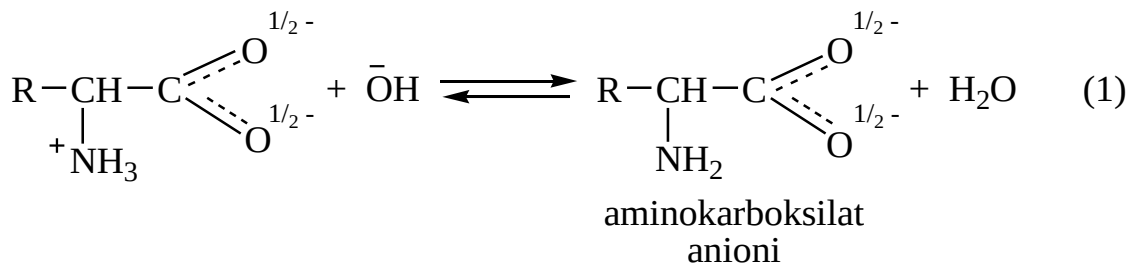
Tuzilishi va kislota-asos xossalari

Aminokislotalar molekulalarida kimyoviy tabiati jihatidan bir-biriga qarama-qarshi ikkita funksional guruh (asos xossalariga ega aminoguruh va kislota xossalarini namoyon qiladigan karboksil guruh)ning borligi ichki tuzlarning hosil bo'lishi uchun imkoniyat yaratadi. Shuning uchun monoaminomonokarbon kislotalar kristall va suvdagi eritmalarida ichki tuzlar (biquitbli yoki svitter-ionlar) holida mavjud bo'ladi. Bu ichki tuzlar aminokislota molekulasidagi karboksil protonining aminoguruhga o'tishi natijasida hosil bo'ladi:



Aminokislotalarning konsentratsiyasi biquitbli ion-betainning konsentratsiyasiga qaraganda nihoyatda (10^5 - 10^6 marta) kichik. Shu sababdan aminokislotalarning neytral eritmaları IQ-spektrlarida erkin amino- va karboksil guruhlari uchun xos tebranish chastotalari yo'q. Lekin bu eritmaga kislota qo'shilsa karboksil guruhi uchun xos tebranishlar, ishqor qo'shilganda esa aminoguruhga tegishli tebranishlar paydo bo'ladi.

Biquitbli ion ishqoriy muhitda aminokarboksilat anioniga (1-reaksiya), kislotali muhitda esa ammoniyli tuz kationiga (2-reaksiya) aylanadi:



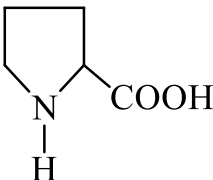
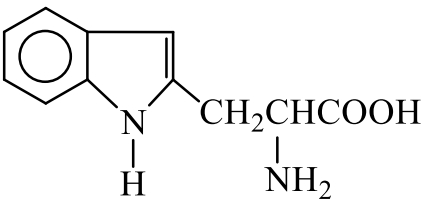
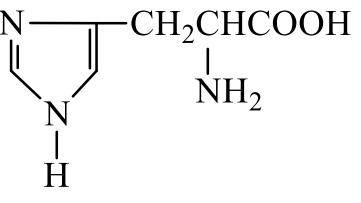
23.1-jadval

Muhim tabiiy α -aminokislotalarning fizikaviy doimiyliklari

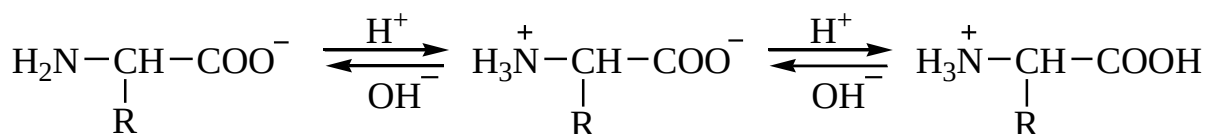
Nomi	Formulasi	Qisqartirilgan o'zbekcha va	Su yuq- lanish harorati,	L -qator n ing

		lotincha nomi	°C	solish- t irma b urishi [α] _D ²⁵ (H ₂ O)
1	2	3	4	5
1. Monoaminomonokarbon kislotalar				
Glitsin, glikokol (aminosirka k-ta)	H ₂ NCH ₂ COOH	Gli; Gly	29 2	-
α -Alanin (α - amino-propion kislota)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala; Ala	29 7	1 ,8
Valin (γ - aminoizo-valerian kislota)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val; Val	31 5	5 ,6
Leysin (α - amino- γ - metilvalerian kislota)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ley; Lel	33 7	- 11
Izoleysin (α - amino- β - metilvalerian kislota)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile; Ile	28 4	1 2,4
Fenilalanin (α -amino- β - fenilpropion kislota)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Fal; Phen	27 8	- 34,5
II. Monoaminodikarbon kislotalar				
Asparagin kislota (aminoqahrabo	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	p; As As	251	5 ,0

kislota)		p		
Glutamin kislota (α - aminoglutar kislota)	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Gl u; Gl u	248	1 2,6
III. Diaminomonokarbon kislotalar				
Lizin(α,ϵ - diamino-kapron kislota)	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Liz ; Ly s	224	1 3,5
1	2	3	4	5
IV. Hidroksi- va tioloaminokislotalar				
Serin (α - amino- β - gidroksipropion kislota)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Ser ; Ser	228	- 7,5
Treonin (α - amino- β - gidroksimoy kislota)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Tre ; Thr	251	- 28,5
Sistein (α - amino- β -tiopropion kislota)	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Sis; Cys	178	- 16,5
Metionin (α - amino- γ - metiltiomoy kislota)	$\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Me t; Met	283	- 9,8
Tirozin (α - amino- β -(<i>n</i> - gidroksifenil) propion kislota)	$\text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	Tir; Tyr	290 -295 (sek in qizd ir.) 340	- 10 (5M S1) N

			(tez qizdir.)	
V. Geterosiklik aminokislotalar				
Prolin (α-pirroli-dinkarbon kislota)		P ro; Pro	2 05	- 86,2
Triptofan (α-amino-β-indolilpropion kislota)		T ri; Try	3 82	- 33,7
Gistidin (α-amino-β-5-imadazolilpropion kislota)		G is; His	2 86	- 38,5

Ammoniyli tuzlarning kationlari kuchli OH-kislota ($pK_a=1-3$), biqutbli ionlar esa kuchsiz NH-kislotalar ($pK_a=9-10$) dir. Erkin NH_2 -guruhi bor anion va erkin $-COOH$ guruhini tutgan kation biqutbli ion bilan muvozanatda bo‘ladi:



Shuning uchun aminokislotalar aminlar va karbon kislotalarga xos reaksiyalarni namoyon qiladi.

β -, γ -, δ -, ϵ - va ω -aminokislotalar, shuningdek, diaminomonokarbon va monoaminodikarbon kislotalar ham ichki tuzlarni hosil qiladi. Lekin diaminomonokarbon va monoaminodikarbon kislotalarning ichki tuzlari ikkinchi amino- yoki karboksil guruhi hisobiga tegishli ravishda asos yoki kislota xossalarini namoyon qiladi. Shuning uchun diaminomonokarbon kislotalar ammiak tengi asoslar, monoaminodikarbon kislotalar esa sirka kislotadan kuchliroq kislotalardir.

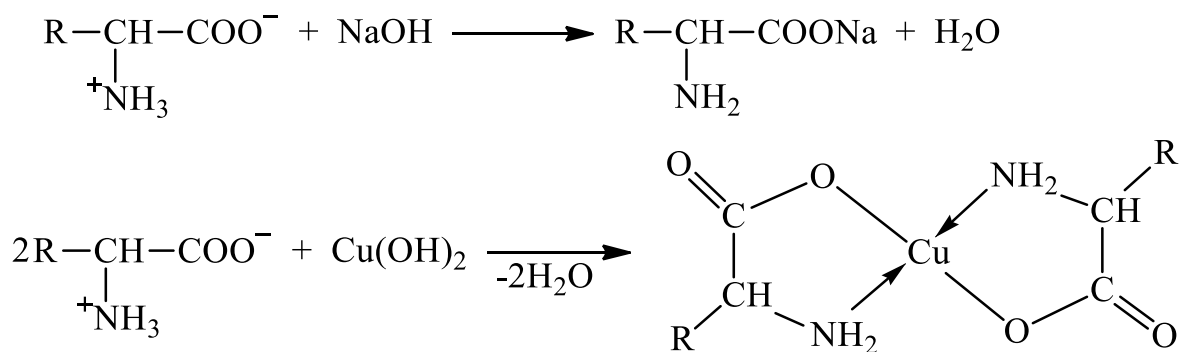
Muvozanatdagi biqutbli ionning konsentratsiyasi ammoniyli tuz kationi va karboksilat anioni konsentratsiyasiga nisbatan eng maksimal bo'lgan pH qiymati aminokislotaning **izoelektrik nuqtasi** deyiladi va u pH_i bilan belgilanadi.

α -Aminokislotalar uchun $pH_i = 6,1$. Izoelektrik nuqtada α -aminokislotaning suvda eruvchanligi eng minimal bo'ladi. pH_i kattaliklari aminokislota eritmasining elektr o'tkazuvchanligini turli pH qiymatlarida o'lchash bilan aniqlanadi. Izoelektrik nuqtada elektroneytral biqutbli ion elektrmaydonida katodga ham, anodga ham intilmaydi. Ya'ni u elektr toki ta'siriga indifferentdir. Shuning uchun aminokislota eritmasida biqutbli ionning konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, uning elektr o'tkazuvchanligi shunchalik kichik bo'ladi. $pH > pH_i$ bo'lsa aminokislota ammoniyli tuz kationi holida katodga, $pH < pH_i$ bo'lganda esa aminokarboksilata n ioni shaklida anodga qarab intiladi. Izoelektrik nuqtada aminokislotalar eritmalaridagi anion va kationlarning konsentratsiyalari teng bo'ladi.

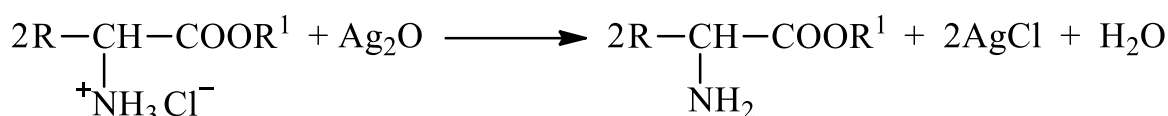
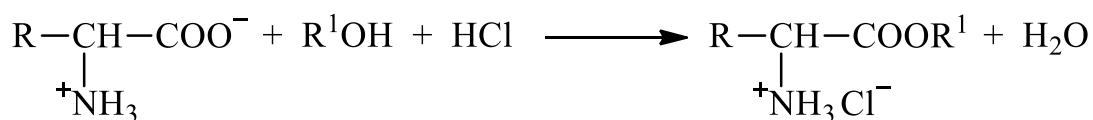
Xulosa qilib aytganda, aminokislotalar alifatik aminlardan kuchsiz asoslar, karbon kislotalardan esa kuchsiz kislotalardir. Masalan, aminosirka kislotaning kislotalik konstantasi $K_a = 1,6 \cdot 10^{-10}$, asoslik konstantasi $K_b = 2,5 \cdot 10^{-12}$ ga teng bo'lgani holda, ko'pchilik karbon kislotalar va alifatik aminlar uchun bu konstantalar tegishli ravishda 10^{-5} va 10^{-4} ga teng. Aminokislotalar amfoter birikmalar bo'lib, kislotali eritmalarda asoslardek, ishqoriy eritmalarda esa kislotalardek reaksiyaga kirishadi.

Karboksil guruhining reaksiyalari

1. Tuzlarning hosil bo'lishi. Aminokislotalar asoslar bilan odatdagi tuzlarni, og'ir metallar, masalan, mis(II) ionlari bilan esa kompleks birikmalarni hosil qiladi. Bu kompleks tuzlarda mis(II) ion va azot atomlari semipolyar bog' bilan bog'langan. Komplekslar ochiq ko'k rangli xelat birikmalar bo'lib, ishqoriy muhitda barqarordir:

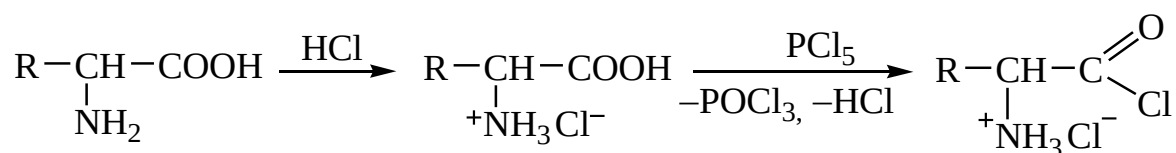


2. Eterifikatsiya. Ma'dan kislotalar ishtirokida α -aminokislotalar va spirtlardan murakkab efirlarning tuzlari hosil bo'ladi. So'ngra bu tuzlardan erkin efirlar olinadi:

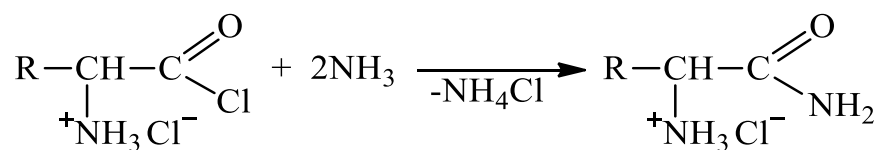


Aminokislotalarning metil va etil efirlari vakuumda oson haydaladigan suyuqliklardir. Shuning uchun bu reaksiya aminokislotalar aralashmasini ajratish uchun ishlatiladi.

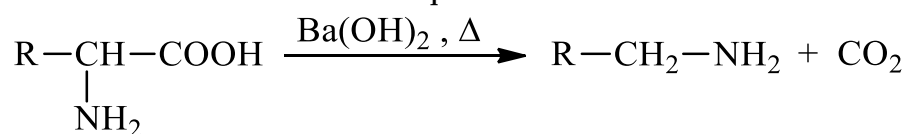
3. α -Aminoatsilxloridlarning hosil bo'lishi. α -Aminoatsilxloridlarni olish uchun kislotali muhitda aminokislota PCl_5 ta'sir ettiriladi, chunki uning aminoguruhi protonlangandan so'ng α -aminokislota PCl_5 bilan reaksiyaga kirishadi:



α -Aminoatsilxloridlarning tuziga ammiak ta'sir ettirganda aminokislota amidining tuzi hosil bo'ladi:

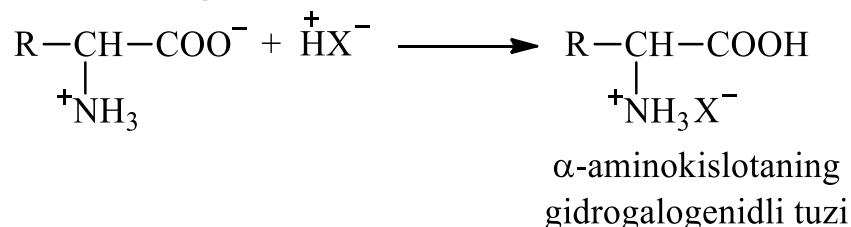


4. Dekarboksillanish. Kristall holidagi aminokislotalar yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilar yoki baritli suv bilan qizdirilganda dekarboksillanib tegishli birlamchi aminlarni hosil qiladi:

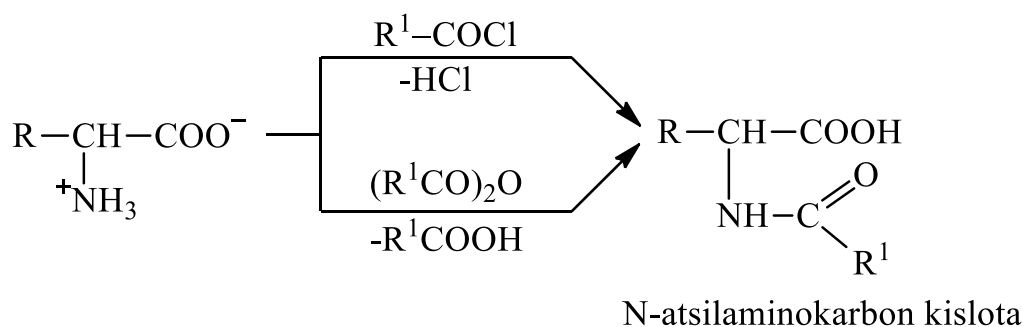


Aminoguruhning reaksiyalari

1. Tuzlarning hosil bo'lishi:

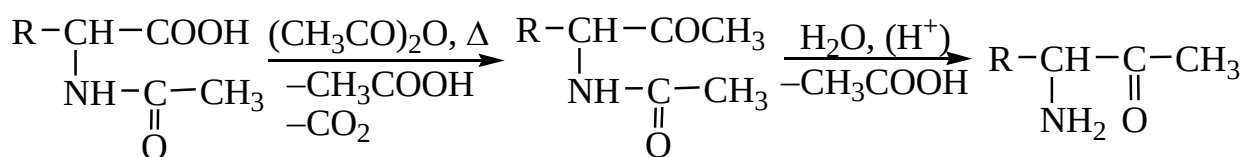


2. Atsillanishi. Aminokislotalarning aminoguruhi hatto xona haroratida ham xlorangidrid va angidridlar bilan atsillanadi:

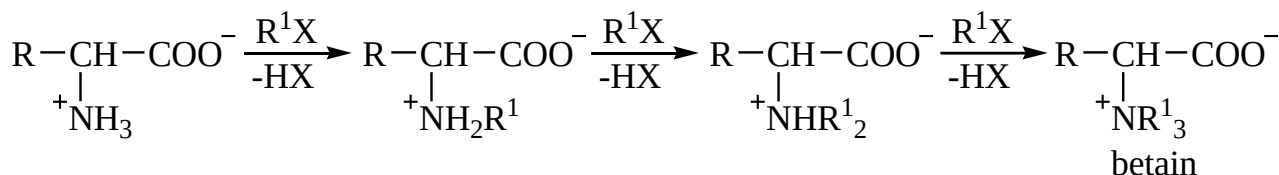


Yuqori haroratda N-atsetilaminokarbon kislota va sirka angidrididan

α -aminoketonlar hosil bo'ladi:

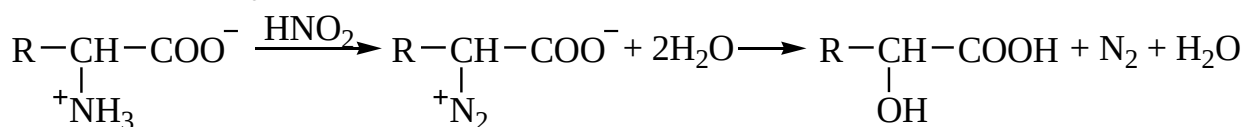


3. Alkillanishi. Aminokislotalarni galogenalkanlar bilan alkillab, N-mono-, N, N-di- va N,N,N-trialkilhosilalar olinadi. Trialkilhosilalar (to'rtlamchi ammoniy asoslar) ning ichki tuzlariga **betainlar** deyiladi:



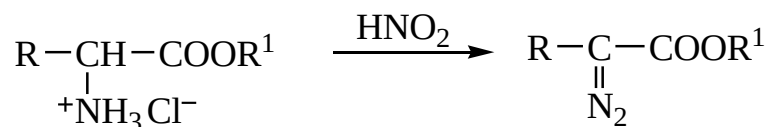
Bir qator alkillangan aminokislotalar peptidlar sintezida va oqsillarning birlamchi tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

4. Nitrit kislota ta'siri. Aminokislotalar nitrit kislota ta'sirida oldin diazotirlanadi, keyin diazoniy tuzining parchalanishidan gidroksikislota hosil bo'ladi va azot ajraladi:



Bu reaksiyada ajraladigan azotdan eritmalarda α -aminokislotalarni miqdoriy aniqlashda foydalaniladi (D. Van Slayk, 1910-yil).

α -Aminokislotalar murakkab efirlarining tuzlarini diazotirlaganda diazoefirlar hosil bo'ladi:

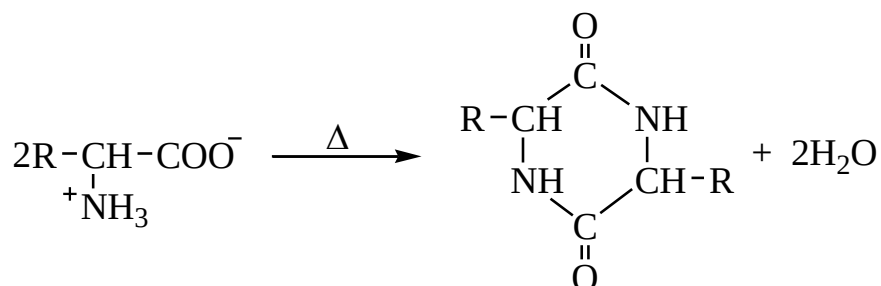


Diazoefirlar – sariq rangli, portlovchi moddalar bo'lib, organik sintezda ishlatiladi.

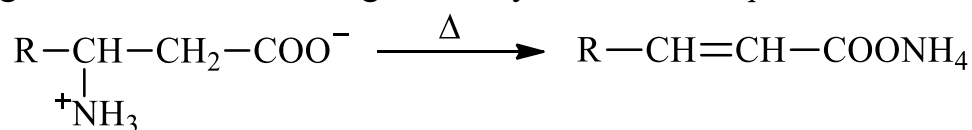
Bir vaqtning o'zida ham amino, ham karboksil ishtirokida boradigan reaksiyalar

1. Aminokislotalarning qizdirishga munosabati:

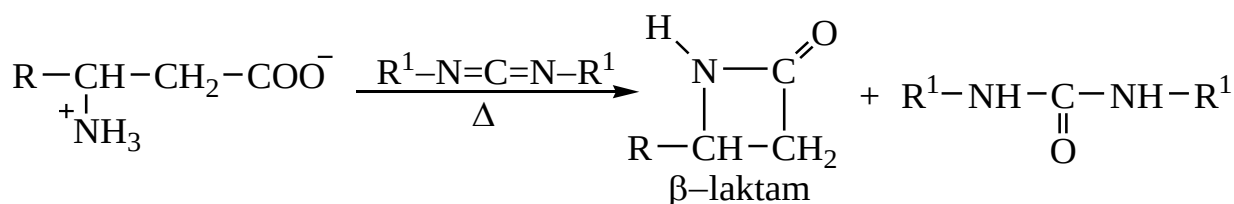
α -Aminokislotalar qizdirilganda halqali amidlar – diketopiperazinlar hosil bo'ladi:



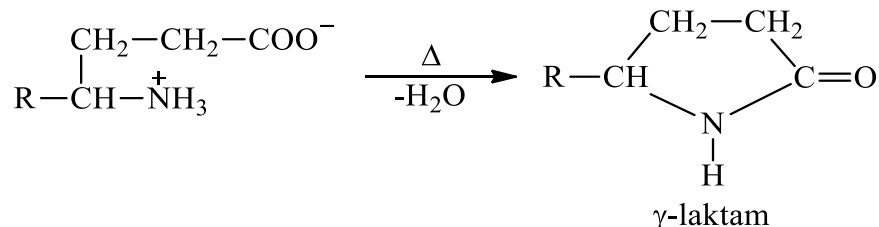
β -Aminokislotalar termik beqaror bo'lib, qizdirilganda ammiakni ajratadi va to'yinmagan karbon kislotalarning ammoniyli tuzini hosil qiladi:



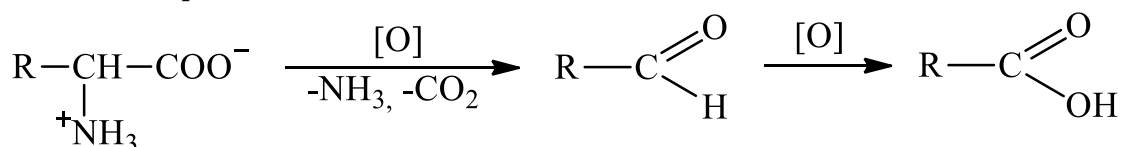
Maxsus reagentlar (masalan, karbodiimidlar) ni qo'llab, β -aminokislotalarni β -laktamlarga aylantirish mumkin:



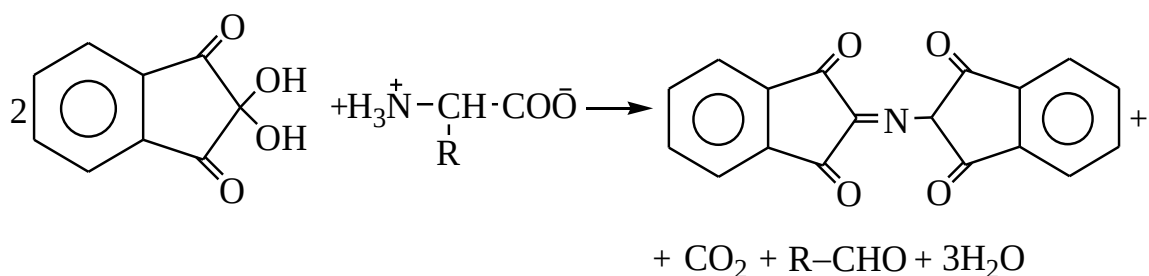
γ - va δ -Aminokislotalar qizdirilganda laktamlarni juda oson hosil qiladi:



2. Oksidlanishi α -Aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta'sirida karbon kislotalarni hosil qiladi:



3. Ningidrin reaksiyasi. α -Aminokislotalar ningidrin (indantrion-1,2,3 gidrati) bilan ko'k-binafsha rang beradi:

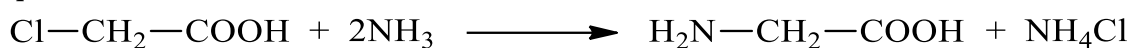


Bu α -aminokislotalar uchun xos sezgir reaksiya bo'lib, ularni sifat va miqdoriy aniqlashda ishlatiladi.

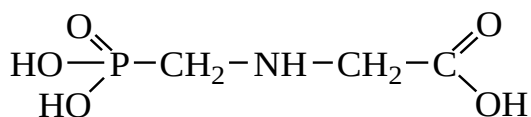
Muhim vakillari

Glitsin – (yunoncha *glykos* – shirin, *kolla* – elim yoki glikokol) rangsiz kristall modda bo'lib, oqsillar tarkibida boshqa aminokislotalarga nisbatan eng ko'p uchraydi. Masalan, ipak oqsili (fibroin) gidrolizlanganda juda ko'p miqdorda (dastlabki modda massasining 36 % gacha) glitsin olinadi.

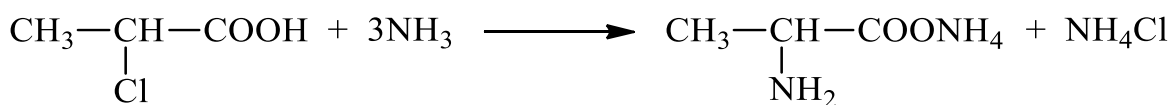
U xlorosirka kislota va ammiakning suvdagi konsentrlangan eritmasidan sintez qilinadi:



Glitsin peptidlarning sintezida, tibbiyotda tinchlantiruvchi dori sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Bulardan eng muhimi **raundan** (glifosfat) gerbitsididir:

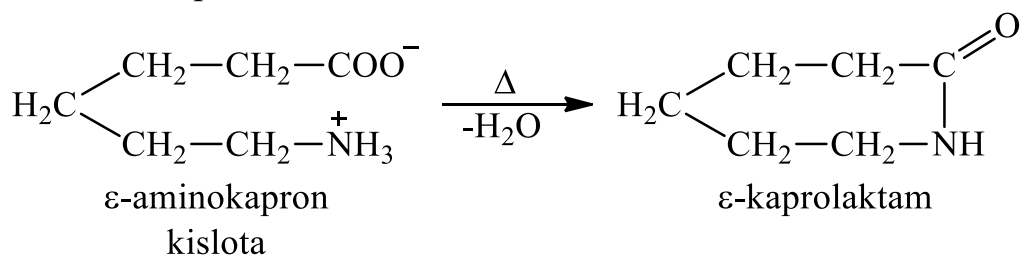


α -Alanin – barcha organizmlarda erkin holda va oqsillar tarkibida uchraydigan, suvda eriydigan, kristall modda bo'lib, α -xlorpropion kislotani ammonoliz qilib olinadi:

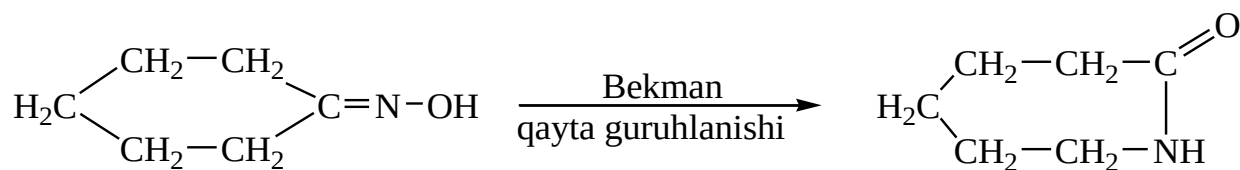


L-alanin peptidlar sintezida, uning boshqa aminokislotalar bilan aralashmasi esa tibbiyotda kasallarning ovqatiga qo'shish uchun ishlatiladi.

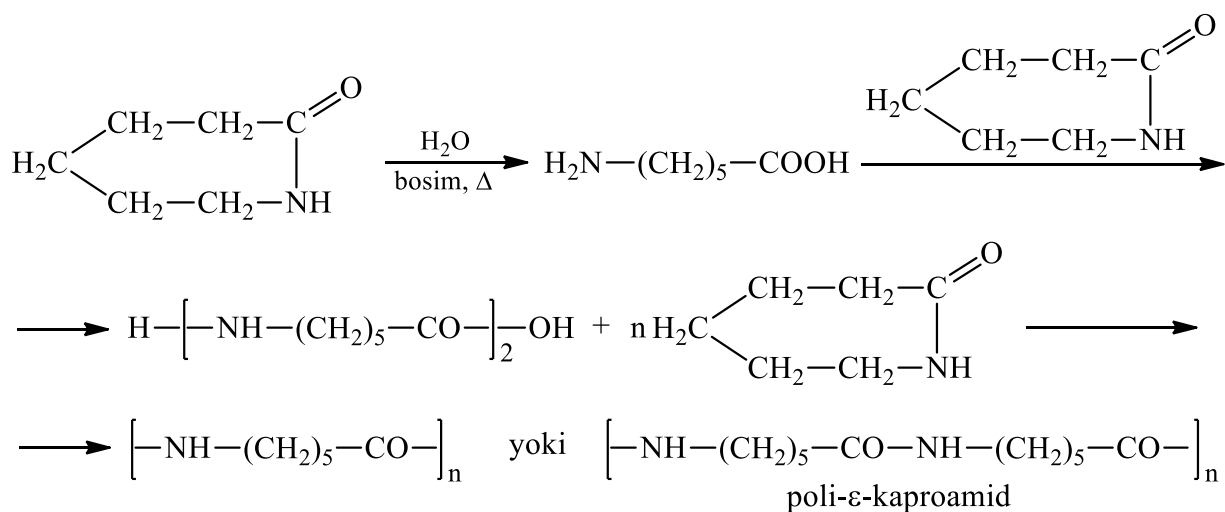
ϵ -Aminokapron kislota – suvda yaxshi eriydigan, rangsiz gigroskopik kristall modda bo'lib, kapron sintetik tolasini olishda muhim xomashyodir. Uning degidratlanishidan ϵ -kaprolaktam hosil bo'ladi:



ϵ -Kaprolaktam 68°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. U 20-25% li oleum ishtirokida siklogeksanon oksimining Bekman qayta guruhlanishi bilan olinadi:

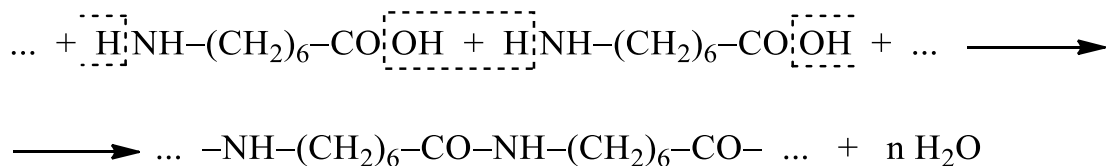


ϵ -Kaprolaktamning $240\text{--}270^{\circ}\text{C}$ da suv initsiatorligida polimerlanishi yoki ϵ -aminokapron kislotaning polikondensatlanishi natijasida poli- ϵ -kaproamid hosil bo'ladi:



Poli- ϵ -kaproamiddan kapron sintetik tolasi ishlab chiqariladi.

ω -Aminoenant kislotaning polikondensatlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladigan polimerdan enant tolasi olinadi:



Kapron, enant va boshqa poliamidlar kimyoviy barqarorligi, yuqori chidamliligi tufayli to'qimalar, lentalar, to'rlar va hokazolarni tayyorlashda keng qo'llaniladi.

***o*-Aminobenzoy (antranil) kislota** bo'yoqlar va dorilar (masalan, anestezin va novokain) sintezida, oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Sintetik va mikrobiologik usullar bilan olinadigan ayrim aminokislotalar turli sintezlarda, analitik kimyoda, ba'zilar (masalan, lizin va glutamin kislotaning mononatriyli tuzi) oziq-ovqat mahsulotlarining to'yimlilikini oshiruvchi, hid va maza beruvchi qo'shimchalar sifatida hamda boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

23.2. Oqsillar

Oqsillar – yuqori molekulyar biopolimerlar bo‘lib, organizmlardagi biokimyoviy jarayonlarning amalga oshishida muhim rol o‘ynaydi. Ularsiz hayotni tasavvur etib bo‘lmaydi.

23.2.1. Sinflanishi

Oqsillar oddiy va murakkab oqsillarga bo‘linadi.

Oddiy oqsillar (proteinlar) molekulasida faqat α -aminokislotalar qoldiqlaridan tuzilgan. **Murakkab oqsillar** (proteidlar) molekulasida esa oddiy oqsildan tashqari oqsil bo‘lmagan qism – prostetik guruh (uglevod, nuklein kislota, yog‘, bo‘yoq modda, fosfat kislota va hokazo) bo‘ladi.

Har xil erituvchilarda eruvchanligiga qarab proteinlar kichik guruhlarga bo‘linadi.

Albuminlar – suvda yaxshi eriydigan, molekulyar massasi uncha katta bo‘lmagan oqsillar bo‘lib, ularning ko‘pchiligi kristall holida olingan. Suvdagi eritmalariga ammoniy sulfatning konsentrlangan eritmasini ta’sir etganda albuminlar cho‘kmaga tushadi. Albuminlar tuxumning oqida (tuxum albumini), qon zardobida (zardob albumini), sutda (sut albumini) bo‘ladi.

Globulinlar – suvda erimaydigan, osh tuzining 10% li issiq eritmasida esa eriydigan, eng keng tarqalgan oqsillardir. Ular sutda, qon zardobida, tuxumda, mushak to‘qimalarida, o‘simliklar (kanop, no‘xat) urug‘larida uchraydi.

Prolaminlar – suvda kam, etil spirtining suvdagi 60-80% li eritmasida esa yaxshi eriydigan oqsillar. Ular gidrolizlanganda prolin aminokislota hosil bo‘ladi. Prolaminlar g‘alladoshlar donida ko‘p uchraydi.

Protenoidlar – ipak, soch, tirnoq, shox tarkibiga kiruvchi, oltingugurt tutgan oqsillar bo‘lib, suvda, tuzlarda, kislota va ishqor eritmalarida erimaydi.

Protaminlar – tarkibida oltingugurt tutmagan, kuchli asos xossalariga ega oqsillar bo‘lib, faqat baliqlar sutida topilgan.

Glyutelinlar – bug‘doy, makkajo‘xori va guruch donlarida uchraydigan, ishqorning 0,2% li eritmasida eriydigan oqsillardir.

Proteidlar - prostetik guruhining tarkibiga qarab guruhlarga bo‘linadi.

Xromoproteidlar – oddiy oqsil va rangli moddaga gidrolizlanadigan murakkab oqsillar bo‘lib, ularning muhim vakili gemoglobindir. Gemoglobin organizmda kislorod tashuvchi oqsil sifatida muhim rol o‘ynaydi. U globin oqsili va bo‘yoq modda – gemdan iborat. Gem murakkab tuzilishga ega bo‘lib, u to‘rtta pirrol halqalari tutgan porfirin skeletining temir(II) ioni bilan hosil qilgan ichki

kompleks birikmasidir. Bu modda gemoxromogen deb ataladi. Gemoxromogen oqsil molekulalari bilan birgalashib gemoglobin hosil qiladi.

Nukleoproteidlar – hujayra yadrolari tarkibiga kirib, oddiy oqsillar (odatda protamin yoki giston) va nuklein kislotalariga gidrolizlanadi.

Glikoproteidlar – suvda erimaydigan, ishqorlarning suyultirilgan eritmalarida esa eriydigan proteidlar bo‘lib, oddiy oqsillar va uglevodlarga gidrolizlanadi.

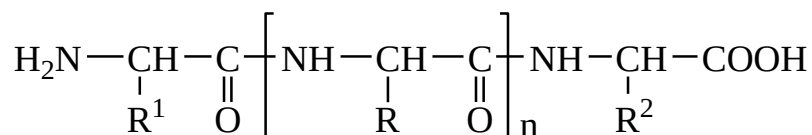
Lipoproteidlar – oqsil va lipidlarga gidrolizlanadi.

Oqsillar molekulasining shakliga ko‘ra **tolali** (fibrillyar) va **globulyar** oqsillarga bo‘linadi. Tolali oqsillar (masalan, jundagi keratin, mushaklardagi miozin)ning molekulalari uzun ipsimon shaklda bo‘ladi.

Albuminlar, globulinlar, proteidlar globulyar oqsillar bo‘lib, molekulalari sharsimon shaklga ega. Globulyar oqsillar molekulalari fibrillyar oqsillarning molekulalariga qaraganda ancha murakkab tuzilgan va ular organizmda muhimroq va murakkabroq funksiyalarni bajaradi.

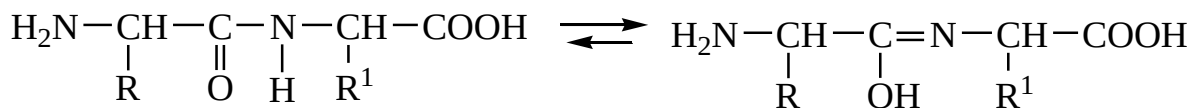
23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi

Peptid va oqsillar bir-biridan faqat o‘lchami bilangina farq qiladigan, o‘xshash tuzilishli birikmalardir. Peptidlar ham, oqsillar ham α -aminokislotalar qoldiqlarining peptid bog‘ ($-\text{CO}-\text{NH}-$) orqali bog‘lanishidan hosil bo‘lgan poliamidlar bo‘lib, quyidagi umumiy formulaga ega:



Odatda poliamid tarkibidagi aminokislotalar qoldiqlarining soni 50dan kam bo‘lsa peptidlar, ortiq bo‘lsa oqsillar deb ataladi.

Peptidlar molekulasidagi aminokislotalar qoldig‘ining soniga qarab di-, tri-, oligo- va polipeptidlarga bo‘linadi. Polipeptidlar tautomer (keto- va yenol-) shakllarda mavjud bo‘ladi:



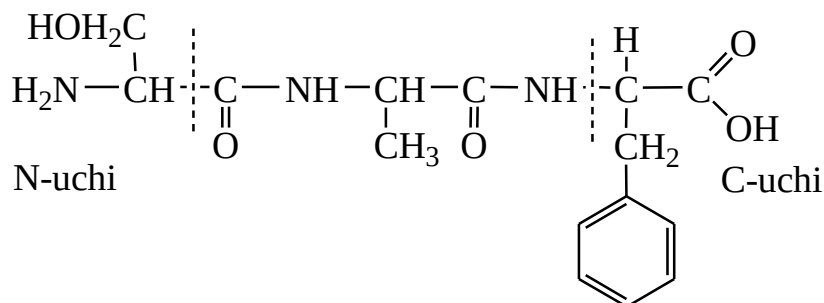
Peptid bog‘lanishlarda yenol shaklining mavjudligi polipeptid zanjirining reaksiya qobiliyatini kuchaytiradi. Peptid va oqsillar molekulalarida peptid bog‘idan tashqari disulfid ($-\text{S}-\text{S}-$), vodorod va boshqa bog‘lar ham mavjud.

So‘nggi yillarda oqsil molekulasining birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi tuzilishi aniqlandi.

Oqsillarning **birlamchi tuzilishi** deganda, polipeptid zanjiridagi aminokislotalar qoldiqlarining soni va joylashish tartibi tushuniladi. Bu tartib irsiy belgilangan bo‘lib, avloddan avlodga o‘zgarmasdan o‘tadi.

1958-yilda P. Zanger 51 aminokislota qoldig‘i tutgan insulin oqsilida aminokislotalarning umumiy ketma-ketligini (joylashgan tartibini) aniqlagani uchun Nobel mukofotini oldi.

Peptid zanjirining erkin α -aminoguruhi bor chap tomoni uning N-uchi, erkin α -karboksil guruhi bor o‘ng tomoni esa C-uchi deyiladi:

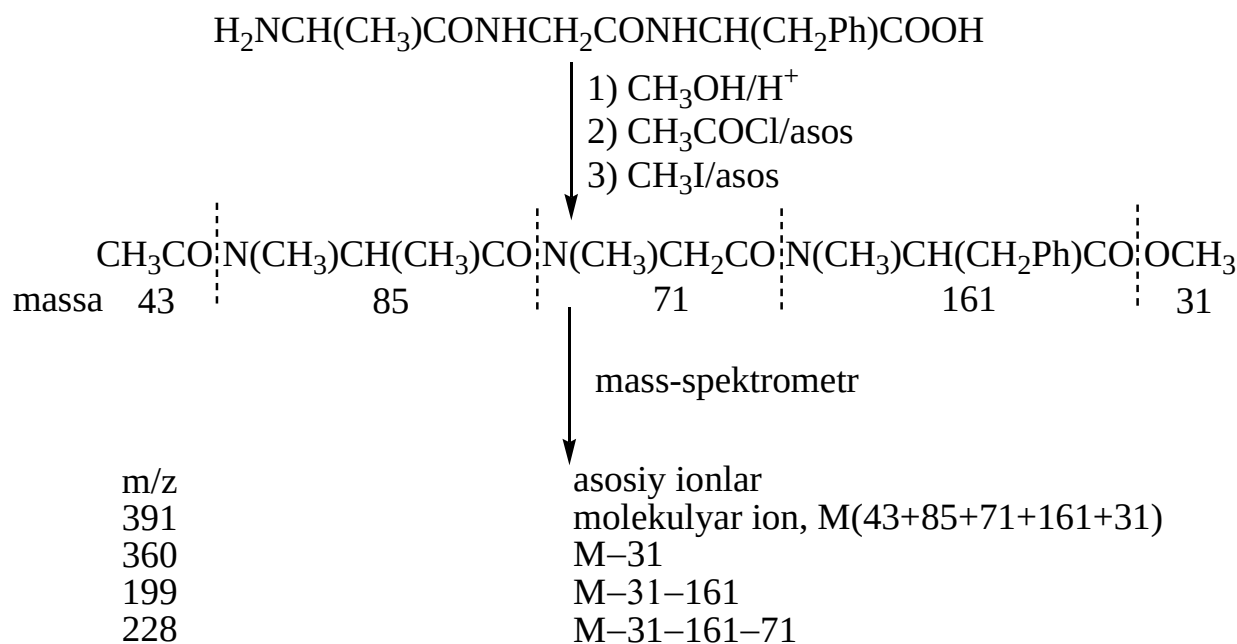


serilalanilfenilalanin (Ser-Ala-Phe)

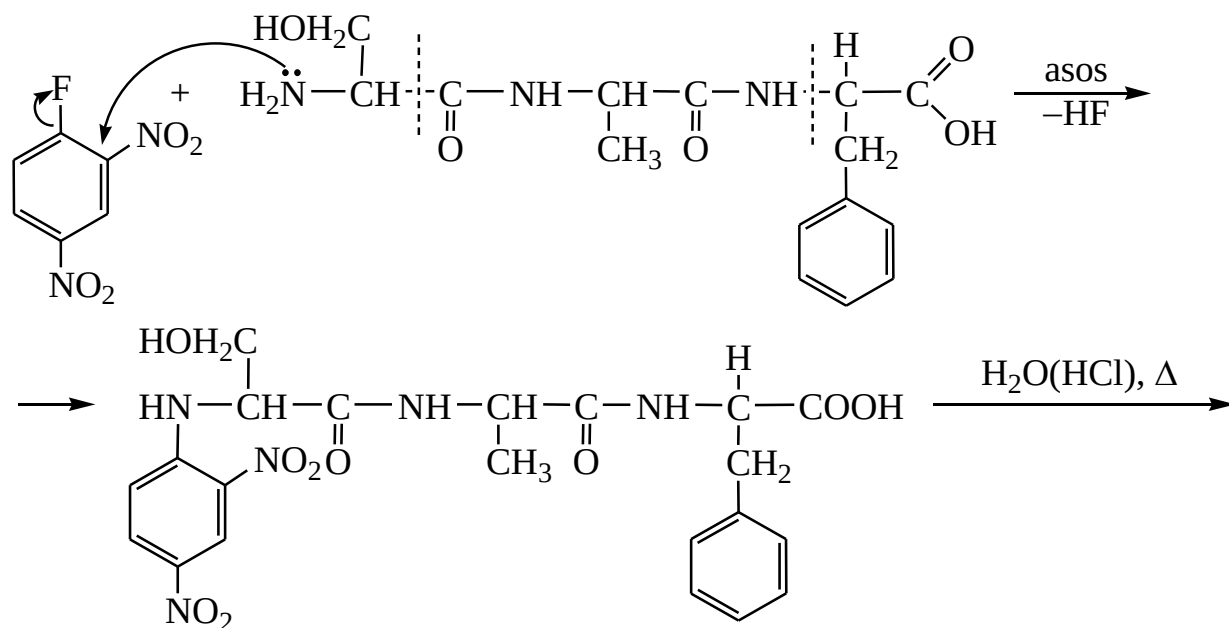
Ucha aminokislota (yuqoridagi misolda serin, alanin va fenilalanin) olti xil tartibda (ketma-ketlikda) bog‘lanib, oltita tripeptid (Ser-Ala-Phe, Ser-Phe-Ala, Ala-Ser-Phe, Ala-Phe-Ser, Phe-Ala-Ser, Phe-Ser-Ala) ni hosil qilishi mumkin.

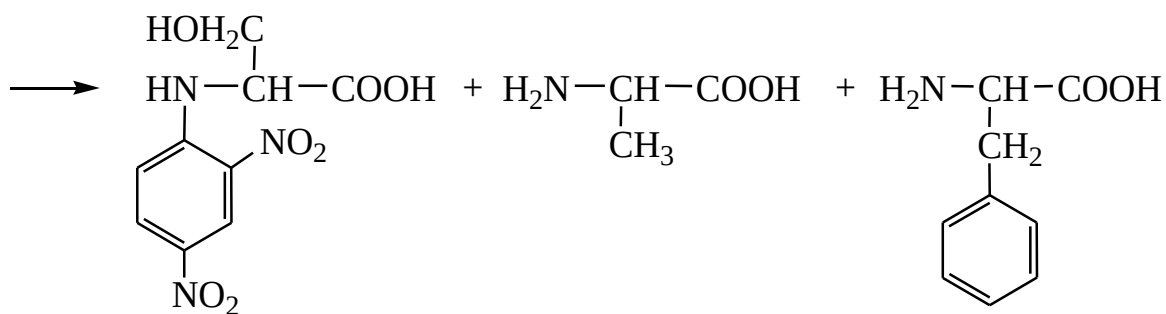
20 ta α -aminokislota turli tartibda bog‘lanishidan hosil bo‘ladigan polipeptidlarning soni esa 10^{18} dan ham ko‘p. Shuning uchun polipeptid va oqsillar turli-tuman tuzilish va xossalarga egadir.

Qisqa peptidlardagi aminokislotalar qoldiqlarining joylashish tartibini mass-spektrometriya yordamida aniqlash mumkin. Buning uchun dastlab, peptidning N-H va O-H bog‘lari yo‘q metillangan hosilasi olinadi. Vodorod bog‘lari yo‘qligidan bu hosila mass-spektrometrida uchuvchan bo‘lib qoladi va C-uchidan boshlab fragmentlarni ketma-ket yo‘qotadi. Ajralgan fragmentlarni identifikatsiyalab aminokislotalarning ketma-ketligi aniqlanadi:

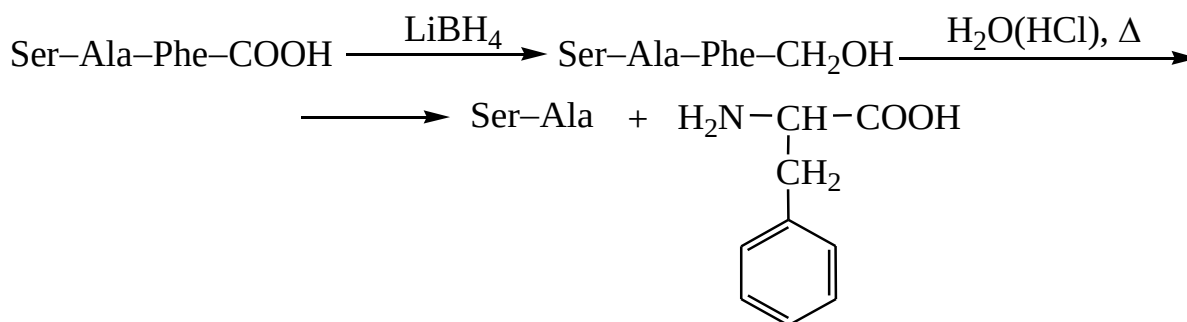


Peptid (masalan, serin-alanin-fenilalanin qoldiqlaridan tuzilgan tripeptid) zanjirining N-uchidagi aminokislota Zanger usulida aniqlash uchun unga 2,4-dinitroftorbenzol (DNF) ta'sir ettiriladi. DNF tripeptidining faqat N-uchidagi aminokislota bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishib, sariq rangli birikmani hosil qiladi. Bu birikmani oldin gidrolizlab, so'ngra xromatografik tahlil qilganda xromatogrammada ikkita aminokislota (alanin va fenilalanin) uchun xos dog'lar o'zgarmasdan qoladi. N-uchidagi aminokislota (serin) uchun xos dog' esa yo'qolib, uning o'rnida serinning 2,4-DNF hosilasi uchun xos sariq dog' paydo bo'ladi:





Tripeptid zanjirining C-uchidagi aminokislota aniqlash uchun unga LiBH_4 ta'sir ettiriladi. LiBH_4 peptiddagi karboksilni gidroksilgacha qaytarib, amid guruhiga ta'sir qilmaydi. Natijada C-uchidagi aminokislota aminospirtgacha qaytariladi. Reaksiya mahsulotini avval gidrolizlab, so'ngra xromatografiyalash gidrolizatda fenilalanin yo'qligini, ya'ni uning aminospirtga aylanganligini ko'rsatadi:



Tripeptidning N- va C-uchlaridagi aminokislotalar ma'lum bo'lgach, bu zanjirdagi aminokislotalarning joylashish tartibini aniqlash qiyin emas.

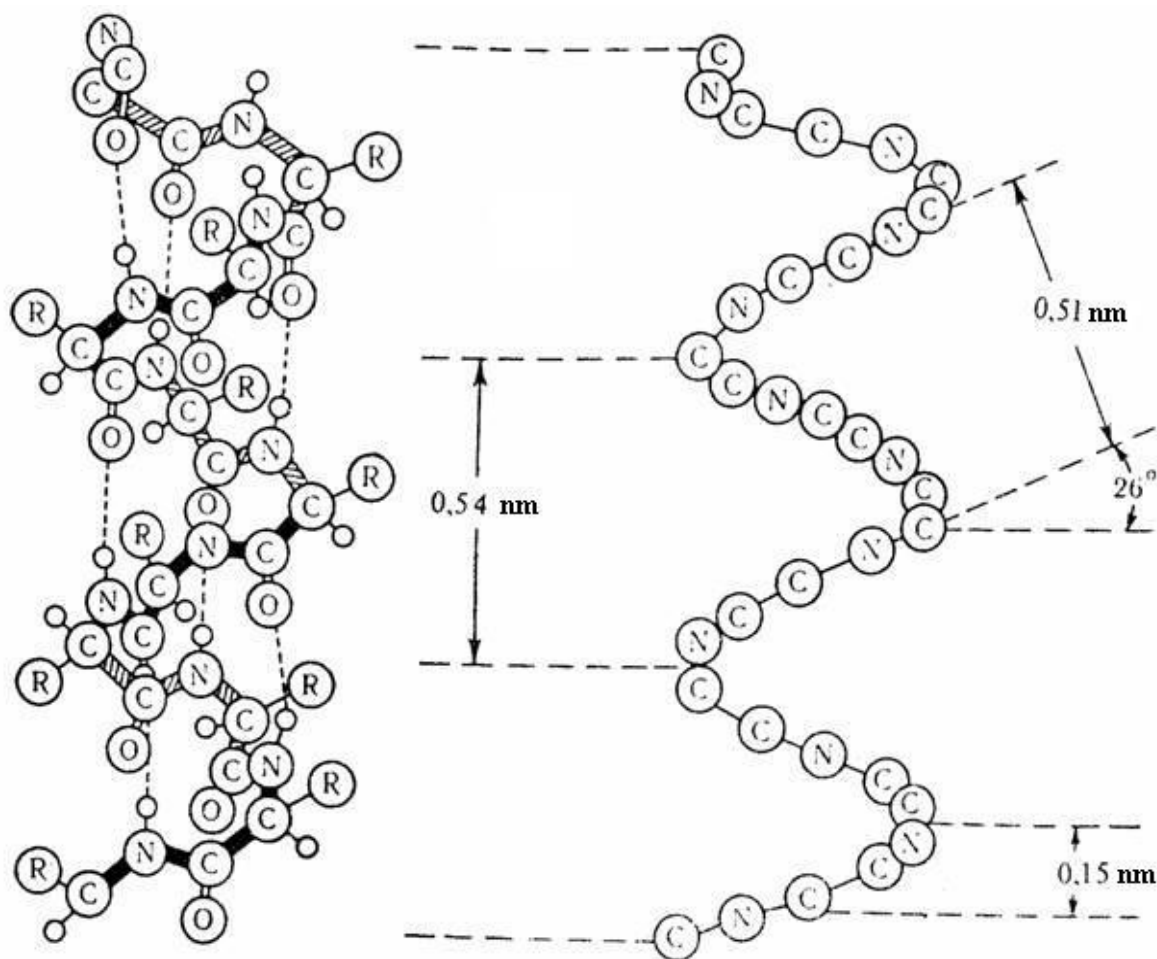
23.2.3. Oqsillarning ikkilamchi tuzilishi

Oqsillarning birlamchi tuzilishi ularning barcha xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirining fazoda joylashishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining o'zaro joylashishiga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralsimon buralgan bo'ladi. Spiral o'ramlari vodorod bog'lar orqali bir-biriga tortilib turadi. Natijada pishiq va mustahkam tuzilish hosil bo'ladi. Vodorod bog'lar tufayli hosil bo'ladigan polipeptid zanjirining spiral konfiguratsiyasi oqsil tuzilishining ikkilamchi tartibi yoki oqsillarning ikkilamchi tuzilishi deyiladi. Oqsillar molekulasining ikkilamchi strukturalari hosil bo'lishida $>\text{C}=\text{O}$ va $>\text{N}-\text{H}$ guruhlar o'rtasidavodorod bog'lar hosil bo'ladi. Vodorod bog'lar kovalent bog'ga nisbatan ancha kuchsiz bo'lsa ham, ular sonining ko'pligihosil bo'lgan spiralning mustahkamligini ta'minlaydi.

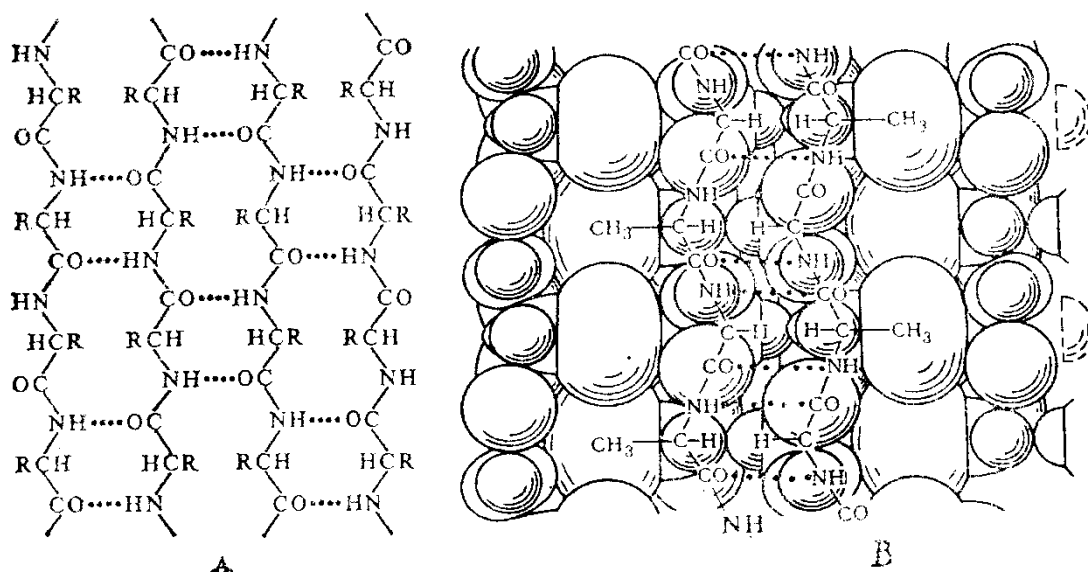
Polipeptid zanjir α -spiral va β -struktura ko'rinishida bo'lishini 1950-yilda AQSH olimlari L. Poling va R. Korilar rentgenstrukturaviy analizi yordamida aniqladilar. Polipeptid zanjirining α -spirallanishida har bir aylanishiga 3,6ta aminokislota qoldig'i to'g'ri keladi. Spiral qismining to'liq takrorlanishi 18ta

aminokislota qoldig'idan keyin ro'y beradi. Ularning uzunligi muvofiq ravishda 0,54 nm va 2,7 nmga teng. Unda har bir aminokislota qoldig'iga to'g'ri keladigan masofa 0,15 nmga teng (23.1-rasm). Deyarli hamma oqsillar α -strukturali spirallanishga ega. Lekin ularning spirallanish darajasi har xil. Spirallanish darajasi paramiozinda (shartli ravishda) -100%, mioglobinda - 70%, ribonukleazada - 50%, pepsinda - 28%, ximotripsinogenda - 11% bo'ladi. Tuxum oqsillaridan biri lizotsimda spirallanish 42%ni tashkil etadi, ya'ni uning molekulasidagi 129 ta aminokislota qoldig'idan faqat 55 tasi spiral hosil bo'lishida ishtirok etadi.

Oqsil molekulalarida β -struktura, odatda polipeptid zanjiri yonma-yon kelganda hosil bo'ladi. Bunda vodorod bog'lar parallel yoki antiparallel holda polipeptid zanjirlar takrorlanib qat-qat bo'lib joylashadi (23.2-rasm). Ko'pincha fibrillyar oqsillar, masalan, ipak fibroini, keratin, kollagen va boshqalar β -strukturaga ega bo'ladi.



23.1-rasm. Polipeptid zanjirning α -spirallanishi

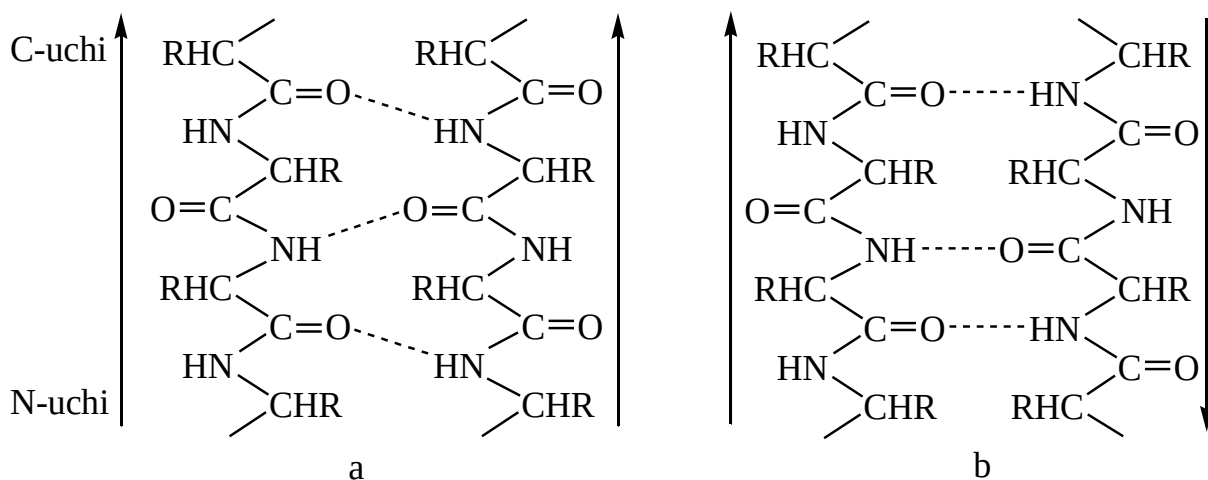


23.2-rasm. Oqsillarning β -strukturasi

A – β -strukturaning hosil bo‘lishi

B – ipak fibroinining tuzilishi

β -struktura qatlam varaqcha deb ham ataladi. Ular ikki turda-parallel va antiparallel bo‘lishi mumkin: agar har ikkala zanjir bir tomonga yo‘nalgan bo‘lsa, bunday joylashish **parallel**, agar zanjirlar qarama-qarshi yo‘nalgan bo‘lsa, **antiparallel** joylashgan bo‘ladi.



23.3-rasm. β -struktura: parallel (a) va antiparallel (b) zanjirlar

23.2.4. Oqsillarning uchlamchi strukturasi

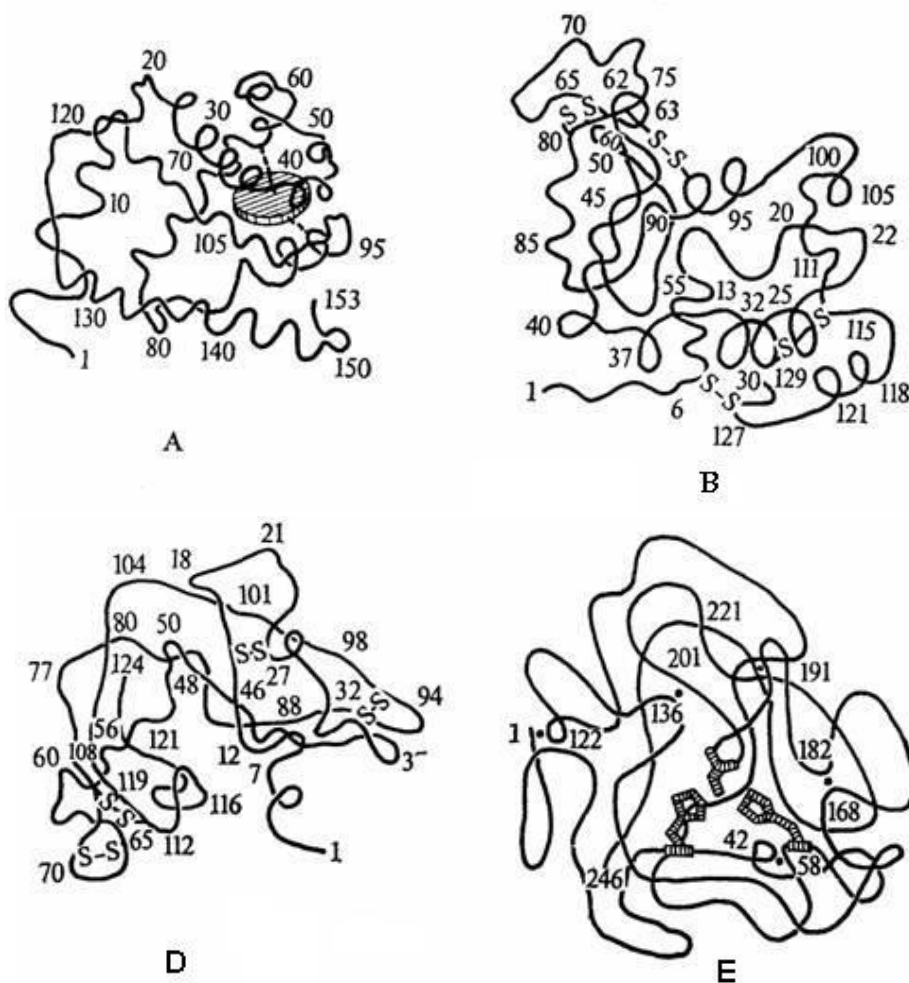
Oqsillarning **uchlamchi strukturasi** deyilganda, polipeptid zanjirning ixcham (yig‘iq) fazoviy konformatsiyasi tushuniladi.

Masalan, qon zardobi albumini molekulasini faqat α -spiraldan iborat bo‘lganda, uning uzunligi 90 nm, diametri 1,5 nm.ni tashkil etar edi. Bularning

nisbatan b/a olingan bo'lsa, 60 kelib chiqishi kerak edi. Lekin tajribada aniqlanganda b/a 4ga teng bo'lishi ma'lum bo'ladi. Demak, polipeptid zanjir spiral holda bo'lishidan tashqari yana qandaydir tartibda tiklanib yoki o'ralib joylashar ekan.

Oqsillarning uchlamchi strukturasi faqat rentgenstrukturaviy analizi sezgirligining ortishi tufayli aniqlanadigan bo'ldi. Hozirgi vaqtda uning sezgirligi 0,15-0,2 nm.ni tashkil etadi. Ingliz olimlari D. Kendryu, M. Peruts, D. Fillips va boshqalar oqsillar struktura tuzilishini mazkur usulda aniqlashga muvaffaq bo'ldilar. Hozirgi vaqtda 200dan ortiq oqsillarning uchlamchi strukturasi aniqlangan. Ulardan, ayniqsa insulin, ribonukleaza, ximotripsinogen, mioglobin, lizotsim va boshqalar ancha to'liq o'rganilgan (23.4-rasm).

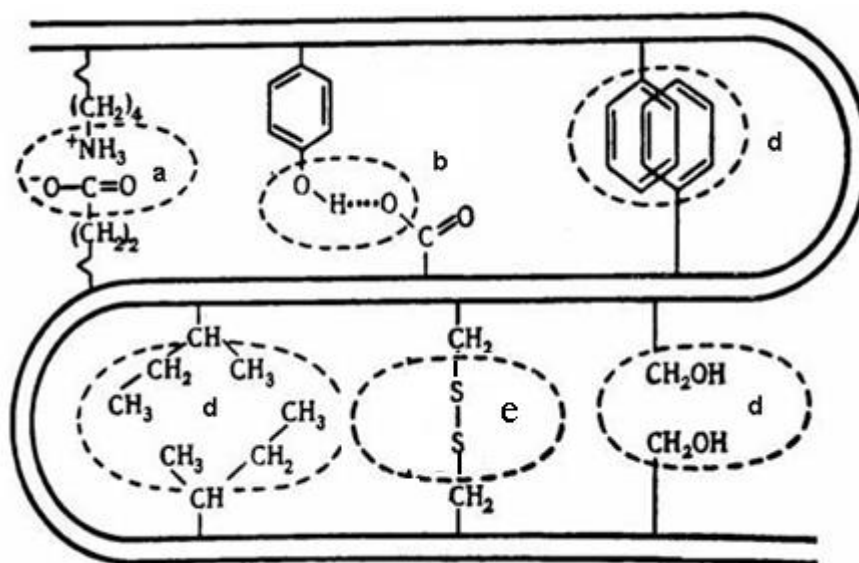
Oqsil molekullarning uchlamchi strukturasi saqlab turishda kovalent (disulfid) bog'lar hal qiluvchi rol o'ynaydi. Lekin polipeptid zanjir qismlarining bir-biriga yaqinlashishi bilan kelib chiqadigan radikallararo (ion, vodorod va boshqa tartibdagi) bog'lanishlar ham muhim ahamiyatga ega.



23.4-rasm. Mioglobin (A), lizotsim (B), ribonukleaza (D) va ximotripsinogen (E) oqsillarining uchlamchi strukturasi

23.5-rasmda ko'rsatilgan bog'lar ishtirokida spiral holidagi polipeptid zanjirlar fazoda ma'lum shaklni egallab oqsillarning uchlamchi tuzilishini hosil qiladi.

Oqsillarning uchlamchi strukturasi dinamik holatda bo'lib, muhitning ta'siriga qarab o'zgarib turishi mumkin. Ulardagi chuqur o'zgarishlar oqsil molekulasining faolligining butunlay yo'qolishiga olib kelishi mumkin. Keyingi vaqtda tekshirishlar funksiyasi bir-biriga yaqin bo'lgan oqsillarning uchlamchi strukturasi ham o'xshash bo'lishini ko'rsatmoqda. Bunday o'xshashlikni mioglobin va gemoglobinda, degidrogenazalarda ko'rish mumkin.



23.5-rasm. Polipeptid zanjirdagi aminokislotalar radikallari o'rtasidagi bog'lanish tiplari: a – elektrostatik bog'lanish; b – vodorod bog'lanish; d – gidrofob o'zaro ta'sir; e – disulfid bog'lanish

23.2.5. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi

Ma'lumki, yirik molekulali oqsillar ikki va undan ortiq, ayrim hollarda yuzlab polipeptid zanjir, past molekulyar birikmalar, metall ionlaridan tashkil topgan biologik faol struktura holatda bo'ladi. Undagi har bir polipeptid zanjir protomer yoki kichik birlik deb ataladi. Ana shunday kichik birliklardan tashkil topgan oqsil molekulalarining fazoviy konfiguratsiyasiga oqsillarning to'rtlamchi strukturasi deyiladi. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi bevosita elektron mikroskopda kuzatib o'rganilgan. Uni RSA usulida ham aniqlash mumkin. Lekin bu juda qiyin jarayon hisoblanadi. Hozirgi vaqtda 500 dan ortiq oqsilning to'rtlamchi strukturasi aniqlangan. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi tashkil topishida asosan ion, vodorod va gidrofob bog'lar ishtirok etadi.

23.2.6. Oqsillar denaturatsiyasi

Turli kimyoviy va fizikaviy ta'sirlar natijasida oqsil molekulalarining tabiiy tuzilishi va biologik xossalarini yo'qotishi oqsil denaturatsiyasi deyiladi.

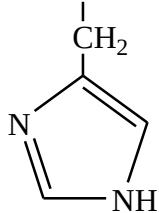
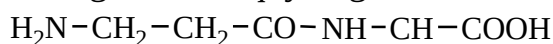
Oqsillar yuqori harorat (50-60°C dan yuqori), bosim, ionlashtiruvchi nurlanish, ultratovush singari fizik ta'sirlar, shuningdek, kuchli ishqoriy yoki kislotali muhit, og'ir metallarning tuzlari, organik erituvchilar va boshqalar ta'sirida denaturatsiyaga uchraydi. Oqsil denaturatsiyasi jarayonida uning birlamchi tuzilishi saqlanib, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishlari buziladi. Natijada ma'lum fazoviy konfiguratsiyaga ega bo'lgan oqsil molekulasida tartibsiz shaklga kelib qoladi, bu esa oqsilning biologik xossalari, ayniqsa, fermentativ faolligining yo'qolishiga sabab bo'ladi.

Denaturatsiya ta'sir kuchiga ko'ra qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin.

Yuqori harorat, og'ir metallarning tuzlari, radiatsiya ta'sirida sodir bo'ladigan denaturatsiya qaytmas denaturatsiya bo'ladi. Bunda oqsil biologik faolligini yo'qotadi. Denaturatsiya juda kam hollarda qaytar bo'ladi. Masalan, oqsillar eritmasiga neytral tuzlar (NaCl, KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ va boshqa moddalar) qo'shilsa, oqsillar cho'kadi (tuzlanish) va ayrim xususiyatlarini yo'qotadi. Agar suv qo'shib eritmadagi bu moddalar konsentratsiyasi kamaytirilsa, oqsil eritmaga o'tadi va xossalari qaytadan tiklanadi. Shuning uchun tuzlanish orqali cho'ktirish usuli oqsillarni turli moddalar aralashmasidan ajratib olishda keng qo'llaniladi.

23.2.7. Biologik muhim vakillari

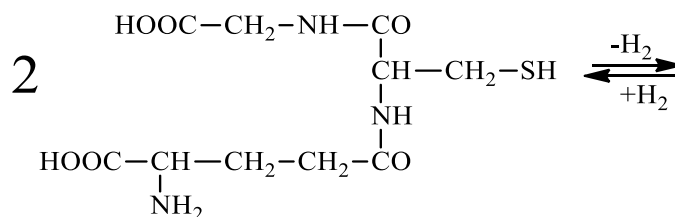
Karnozin. Bu dipeptid bo'lib tarkibi β -alanin va α -gistidin qoldig'idan iborat. Uning tuzilishi quyidagicha:



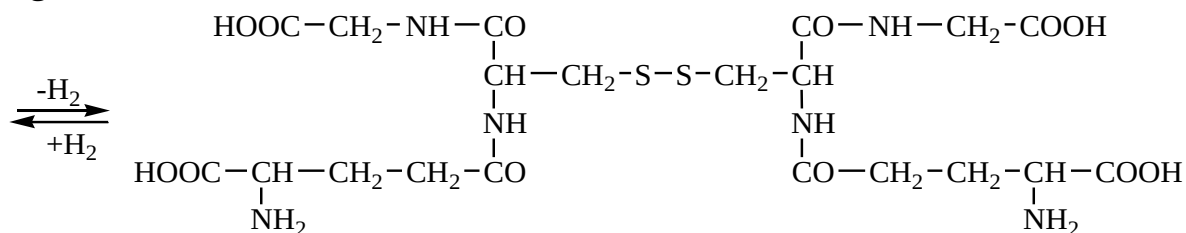
Karnozin odam va hayvonlar mushagida uchraydi. U mushak shirasining bufer sig'imi o'zgarmasdan saqlanib turishida alohida ahamiyatga ega. Shuningdek, u mushaklarda uglevodlarning fosforlanib parchalanishini, ya'ni ularning energiya manbai sifatida oksidlanishini muvofiqlashtiradi.

Glutation(γ -glutaminilsisteinilglitsin). Uning tarkibi glutamin, sistein va glitsin qoldig'idan iborat. U hujayrada keng tarqalgan peptidlardan biri bo'lib, ikki xil holatda, ya'ni oksidlangan va qaytarilgan holatda bo'lishi mumkin. Ba'zan qaytarilgan shakli SH-glutation, oksidlangani S-S-glutation deb ataladi. Ular bir-

biriga oson aylanishi mumkin. Oksidlanganda glutation dimerlanadi. Ularning tuzilishi quyidagicha:



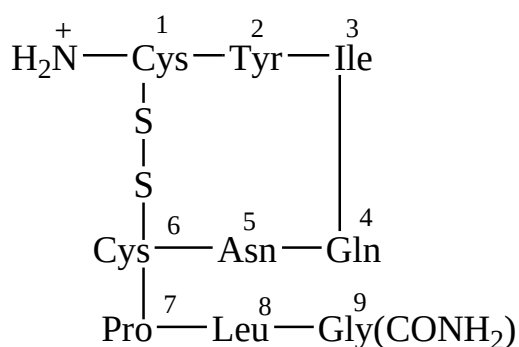
SH-glutation



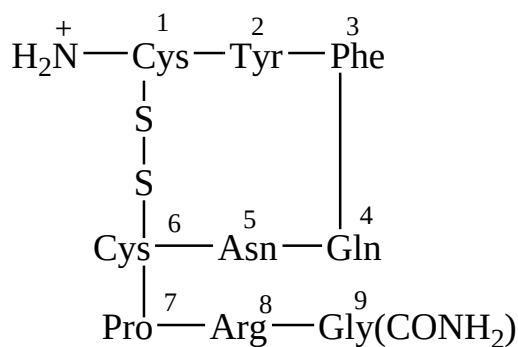
S-S-glutation

Glutation ba'zi fermentlarning faol guruhi bo'lib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etadi.

Oksitotsin va vazopressin. Ikkala gormon ham nonapeptid bo'lib, tarkibi 9ta aminokislota qoldig'idan iborat (V.Dyu Vino, 1953-yil). Ularning tuzilishini sxemada quyidagicha tasvirlash mumkin:



Oksitotsin



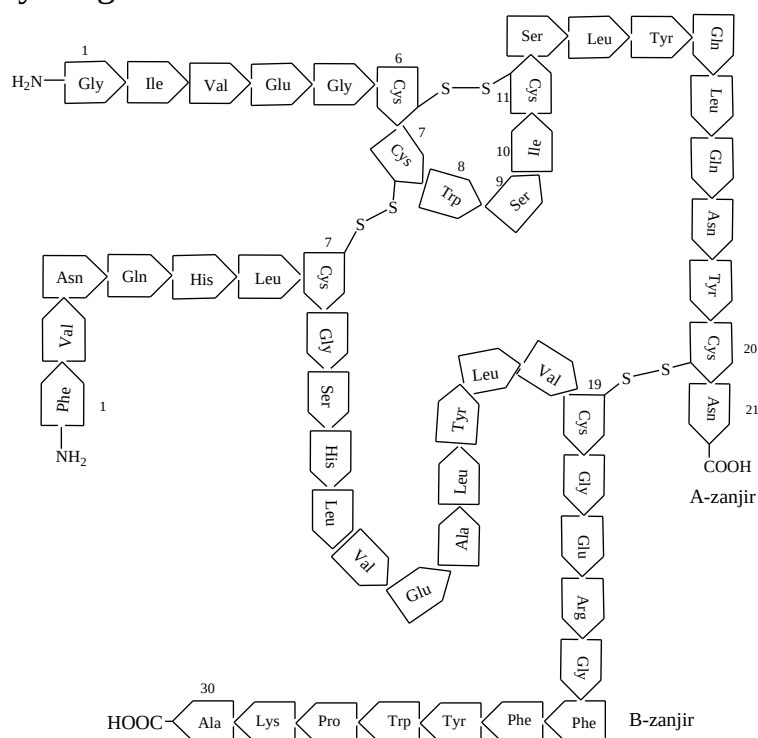
Vazopressin

Oksitotsin va vazopressinning birlamchi strukturasi o'zaro o'xshash, faqat ikkita aminokislota qoldiqlari bilan bir-biridan farq qiladi. Oksitotsindagi izoleysin(3) va leysin(8) aminokislota qoldiqlari o'rniga vazopressin gormonida fenilalanin(3) va arginin (8) qoldiqlari joylashgan. Aminokislotalar ketma-ketligidagi ana shu farq ularning biologik funksiyalarida ham kuzatiladi. Oksitotsin gormoni faqat ayol organizmida uchrab, sut bezlari atrofi hamda bachadon mushaklarining qisqarishini boshqaradi. Shuning uchun bu peptid tug'ishning normal kechishini ta'minlaydi. Vazopressin esa ham ayol, ham erkak organizmida uchrab, mineral moddalar almashinuvi va suyuqlik balansini boshqarishda ishtirok etadi (antidiuretik gormon).

Insulin. U birinchi marta sof kristall holda ajratib olinib, strukturasi o'rganilgan va sun'iy sintez qilingan oqsil-gormondir. Insulinning asosiy biologik funksiyasi uglevodlar almashinuvida, xususan, qondagi glyukoza miqdorining bir me'yorda saqlanib turishida ishtirok etishidir.

Insulinning molekulyar massasi 5727, molekulyar formulasi $C_{259}H_{377}N_{65}O_{75}S_6$. Molekulasi 2 ta polipeptid zanjirdan tashkil topgan bo'lib, A zanjirda 21 ta, B zanjirda 30 ta aminokislota qoldig'i muayyan tartibda joylashgan. Polipeptid zanjirlar o'zaro 2 ta disulfid bog' orqali birikkan. Bundan tashqari, A zanjirdagi 6- va 11-sistein aminokislotalari ham bir-biri bilan bog'langan (23.6-rasm). Ko'pchilik hayvonlarning oshqozon osti bezidan ajratib olingan insulin A zanjiridagi 8-10 o'rinda joylashgan ayrim aminokislotalar qoldig'i bilan farq qiladi. Masalan, odam insulinida bu ketma-ketlikda Thr-Ser-Ile, ho'kizda Ala-Ser-Val, qo'yda Ala-Gly-Val, otda Thr-Gly-Ile uchraydi.

Shuningdek, ular B zanjirning C-uchki aminokislota qoldig'i bilan ham farq qilishi mumkin. Masalan, odam insulinida bu o'rinda treonin, quyonda serin bo'ladi. Lekin ko'pchilik hayvonlardan ajratib olingan insulin C-uchida alanin aminokislotalari joylashgan.



23.6 -rasm. Insulinning tuzilishi

Oqsillar uchun sifat reaksiyalar

Oqsillar kuchli qizdirilganda **kuygan pat** hidi keladi. Oqsillar uchun bir qancha sifat reaksiyalari mavjud bo'lib ularning bazilari bilan tanishamiz.

Biuret reaksiyasi – oqsillar peptid bog'i uchun ishqor va mis sulfat eritmasi tasirida **tripeptid- binafsha dipeptid-ko'k yuqori peptidlar qizil rangga** kiradi.

Ksantopratin reaksiyasi – benzol halqasi tutgan oqsillarga **konsentrlangan nitrat kislota** tasirida **sariq rang** hosil bo'ladi, **ishqor** qo'shilsa sariq rang **qizg'aldoq** bo'ladi.

Milon reaksiyasi- oqsil tarkibidagi fenol guruppa (triozin va triptofan) uchun **simob nitratning** nitrit kislotadagi eritmasi tasirida **qizil** rang paydo bo'lishi.

Sulfgidril reaksiyasi- oqsil tarkibidagi kistein va kisten uchun qo'rg'oshin eritmasi qo'shib qizdirilishi natijasida qora cho'kma PbS hosil bo'lishi.

Ningidrin reaksiyasi- ningidrin tasirida oksidlangan α - aminokislota dezaminlanadi, dekarboksilanadi. Oksidlagan ningidrin qaytarilgan ningidrinning ikkinchi molekulasini bilan ammiak ishtirokida birikib **binafsha ko'k** rangli kondensatsiyalangan mahsulot hosil bo'ladi.

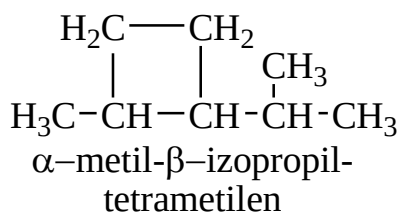
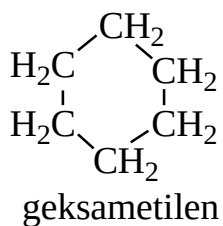
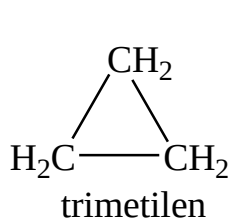
24-BOB. ALISIKLIK BIRIKMALAR

Alisiklik birikmalar xossalari bilan alifatik qator birikmalarga o'xshash bo'lgan halqali birikmalardir.

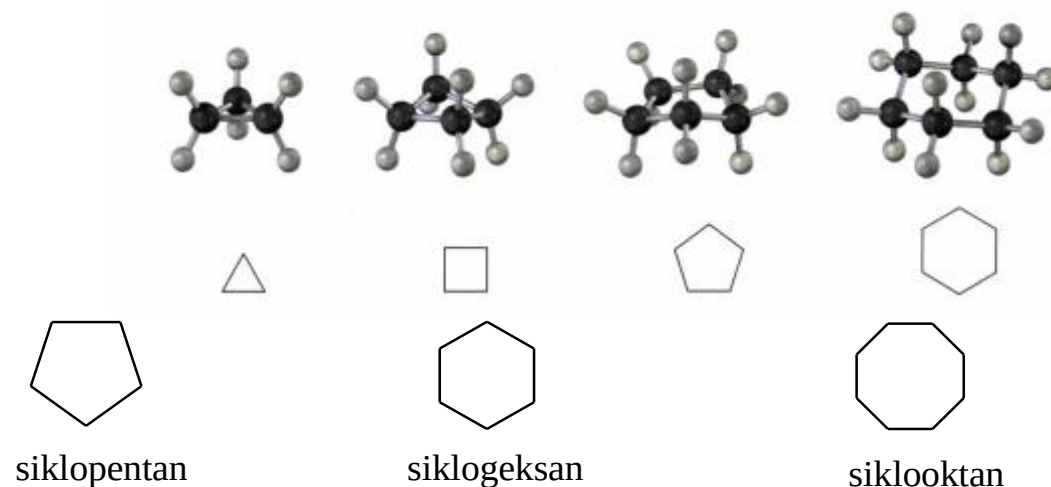
24.1. Tabiiy manbalari, sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Alisiklik birikmalar halqasidagi uglerod atomlarining soniga qarab *uch-*, *to'rt-*, *besh-* va *hokazo* (halqasida 34 ta uglerod atomi bor keton olingan) a'zoli bo'ladi. Uch va to'rt a'zoli sikllar – kichik, besh, olti va yetti a'zolilar – odatdagi, sakkiz-o'n bir – o'rta, o'n bittadan ko'p a'zolilar esa **makrosikllar** deyiladi. Alisikllar to'yingan (sikloalkanlar C_nH_{2n}) va to'yingan (sikloalkenlar C_nH_{2n-2} , sikloalkadiyenlar C_nH_{2n-4} , sikloalkatriyenlar C_nH_{2n-6} va hokazo), shuningdek, bir-, ikki-, uch- va hokazo halqali bo'lishi mumkin.

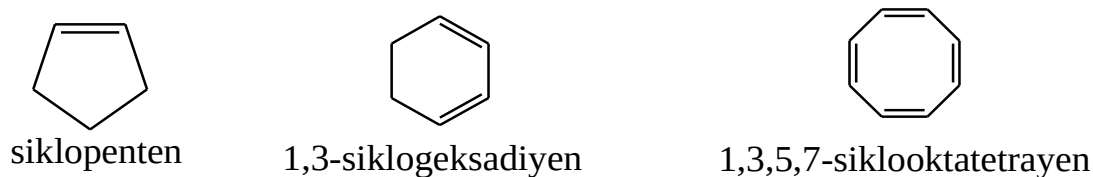
Ratsional nomenklaturada sikloalkanlar **polimetilenlar** deb aytiladi va ularni halqadagi metilen guruhlarining soniga (tri, tetra, penta, geksa va hokazo) qarab nomlanadi. Agar halqada o'rinbosar bo'lsa, uning nomi asosiy halqa nomidan oldin aytiladi:



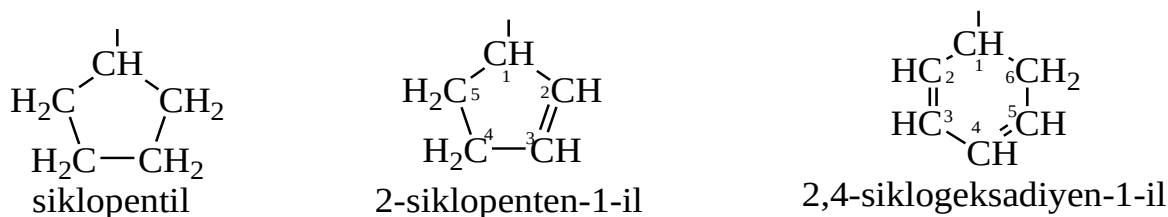
Sistematik nomenklaturaga binoan **sikloalkanlarning** nomi **siklo** old qo'shimchasi va tegishli alkan nomidan hosil qilinadi:



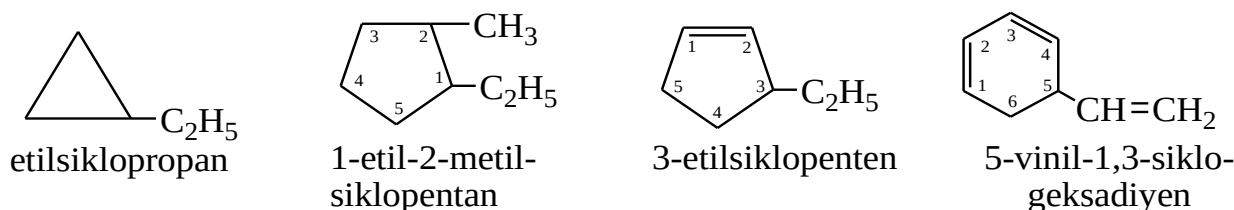
To'yinmagan monosiklik uglevodorodlarning nomlari tegishli sikloalkan nomidagi *-an* qo'shimchasini *-yen*, *-diyen* va hokazoga almashtirish bilan hosil qilinadi. Qo'sh bog'larning holati iloji boricha eng kichik raqamlar bilan belgilanadi:



Sikloalkanlarning bir valentli radikallari *-il*, to'yinmagan monosiklik uglevodorodlarning bir valentli radikallari esa *-yenil*, *-diyenil* va hokazo qo'shimchalarga ega:

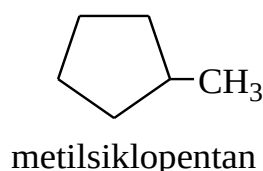
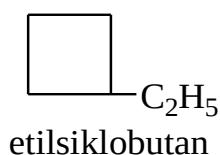
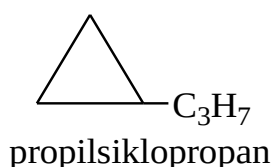


Almashingan alisikllar quyidagicha raqamlanadi va nomlanadi:

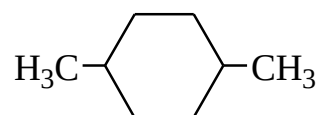
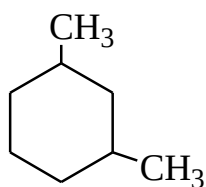
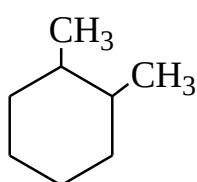


Alisiklik uglevodorodlarning gomologlari va hosilalari uchun strukturaviy izomeriyaning quyidagi turlariga xos:

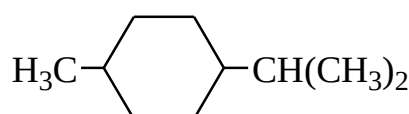
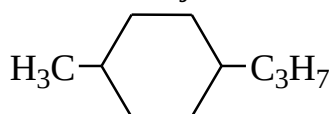
1. Halqaning katta-kichikligiga bog'liq izomeriya:



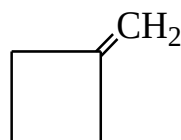
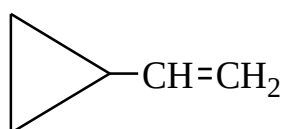
2. Halqadagi o‘rinbosarlarning holati bilan bog‘liq izomeriya:



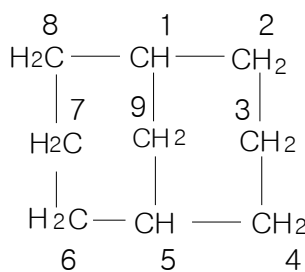
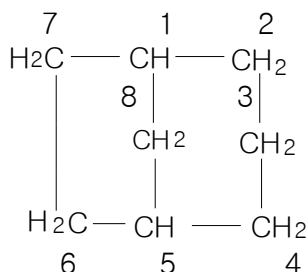
3. Yon zanjirlar izomeriyasi:



4. Qo‘sh bog‘ning holati bilan bog‘liq izomeriya:



Bisiklik uglevodorodlarning tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:



Monoalmashigan, shuningdek, 1,1-dialmashigan sikloalkanlar stereoizomer hosil qila olmaydi.

Sikloalkanlar (naftenlar, siklanlar) tabiiy organik moddalar qatorida neftlarni alohida o‘rnini belgilaydilar, ularni neftdagi massa miqdori 25 % dan 75 % gacha o‘zgaradi.

Sikloalkanlar barcha fraksiyalarda mavjud. Ularning miqdori odatda fraksiyalarning og‘irlashishi bilan ortadi va faqatgina yuqori haroratda qaynaydigan moyli fraksiyalarda aromatik tuzilishlarni miqdori oshishi hisobiga sikloalkanlarni miqdori kamayadi, bu ko‘rsatkich neftga hisoblaganda 40–60 % ni, ba’zi fraksiyalarda esa 60–80 % ni tashkil etadi.

Besh va olti a'zoli halqalar eng mustahkamdir. Neftlarda asosan siklopentan va siklogeksanlarni gomologlari aniqlangan; neftni yuqori fraksiyalari tarkibida asosan ikkita umumiy uglerod atomiga ega bo'lgan turli tuzilishdagi bisiklik va trisiklik uglevodorodlar (C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4}) ham mavjud.

Siklopentan va siklogeksan turidagi uglevodorodlar yaxshi o'rganilgan bo'lib, ularning 150 dan ortiq gomologlari turli usullar bilan sintez qilingan. Bundan tashqari ba'zi neftlarda aromatik halqani saqlagan besh va olti a'zoli halqalarni turli kombinatsiyalaridan tarkib topgan uglevodorodlar ham topilgan, bu uglevodorodlar gibrid uglevodorodlar deyiladi.

Uzun yon alkil zanjiriga ega bo'lgan monosiklik sikloalkanlar ikkita yoki uchta qisqa radikallarga qaraganda termodinamik nuqtai nazardan barqarorligi kamroqdir. Shuning uchun monosiklik sikloalkanlarni murakkablashtirish chegarasi mavjud.

Tuzilishlar turi bo'yicha sikloalkanlarning taqsimlanishi neftlar tarkibi va fraksiyani haydash harorat chegaralari bilan belgilanadi. Masalan, monosiklik sikloalkanlar 300 – 350 °C dagi fraksiyalarda yo'qotiladi, bisikliklar esa 60 dan 500 °C gacha bo'lgan fraksiyalarda mavjud, ammo 400 °C dan keyin ularni miqdori sezilarli darajada kamayadi. Trisiklik sikloalkanlar esa 350 – 400 °C dan yuqori bo'lgan fraksiyalarda mavjud. Bu taqsimlanish neftni turiga qarab ba'zi bir chekinishlarga duchor bo'ladi. Naften uglevodorodlar har qanday neftni yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarini asosiy qismini tashkil etadi.

Naftenlarni ko'p sonli tuzilishviy va fazoviy izomerlarini individual tarzda identifikatsiyalash juda qiyin. Shuning uchun ularni tadqiqot qilishda strukturli guruhlash usullari keng qo'llaniladi.

Molekulasida 1 dan 5 gacha halqani saqlagan naftenlar konsentratsiyasini aniqlashning mass-spektrometrik usuli ishlab chiqilgan. Molekulasidagi halqalar soniga qarab naftenlar nisbiy konsentratsion taqsimlanishi *naften pasporti* deyiladi. Bu uglevodorodlarni miqdori taxminan bir xil bo'lgan hamda monosiklanlar bisiklanlardan ko'proq bo'lgan neftlar mavjud. Teskarisi, *n*-alkanlarni miqdori kam bo'lgan neftlarda bisiklanlar monosiklanlardan ko'ra ko'proq bo'ladi. Odatda polisiklik naftenlarni konsentratsiyasi molekulada halqalar soni oshishi bilan kamayadi.

Genetik bog'langan neftlar uchun molekulasida har xil sondagi halqalarni saqlagan naftenlarni nisbiy taqsimlanishi, ularni umumiy miqdoriga bog'liq bo'lmaydi. Naften uglevodorodlar alkanlarga nisbatan barqarorroq tarkibiga ega va neft hosil qiladigan dastlabki moddani tabiati hamda neft uglevodorodlariga aylanishdagi sharoit bilan belgilangan genetik belgilarini saqlab qoladi.

Naften pasporti neftga dastlabki organik moddadan meros qolgan va uni metodologiyasiz o'zgarish sharoitlari bilan aniqlanadi. Pristanlar fitan nisbati bilan bir qatorda naften pasporti neftlarni genetik bog'lanishlarini belgilanganda qo'shimcha mezon sifatida muvafaqiyatli qo'llanilishi mumkin. Al.A.Petrov neftlarni ko'p qatlamli konlarida to'yingan uglevodorodlarni (200 – 430 °C dagi fraksiyasi) nisbiy taqsimlanishi bo'yicha ko'rsatkichlarni tartiblashtirdi va uglevodorod tarkibini o'zgarishi bir xil tavsifga ega ekanligini ta'kidlaydi. Ta'kidlanishicha normal va izoprenoid alkanlarni miqdori naftenlarni miqdoridan farqli o'laroq neft joylashgan geokimyoviy sharoitni o'zgarishiga sezgirroq bo'ladi.

Naftenlarni molekulyar massasi oshishi bilan ularda polisiklik molekulalarni miqdori ortadi. Avvalgi e'lon qilingan ishlarga binoan naftenlardagi individual moddalar saqlagan halqalarni maksimal soni beshga teng, ammo shunday ma'lumotlar borki, bu son sakkiztagacha bo'lishi mumkin.

Polisiklik naftenlar tarkibida izoprenoid turidagi birikmalar muhim rol o'ynaydi. Monosiklik naftenlarni tuzilishi katalitik degidrogenlash usulini qo'llash tufayli aniqlangan. Ammo C₈ siklanlardan boshlab gem – almashingan uglevodorodlarni borligi sababli bu usulda sezilarli darajada xatoga yo'l qo'yiladi va polisiklik naftenlarni tadqiqot qilishda bu usulni qo'llanilishi chegaralangan. Bu holda gaz – suyuqlik xromatografiya, muqobil sintez, xromato–mass–spektrometriya usullarini birgalikda qo'llash eng yaxshi natijalarni beradi.

Monosiklik sikloalkanlar

Molekulasida beshtadan sakkiztagacha uglerod atomini saqlagan monosiklik sikloalkanlar asosan 125 °C dagi fraksiyada uchraydi. Bu fraksiyada ularni umumiy miqdorini baholash uchun odatdagi konlarni neftlari tekshirilgan 125 °C dagi fraksiyani chiqishi 0,8 dan 13,9 % ni tashkil qiladi, siklopentan qatoridagi uglevodorodlarni miqdori 14,5 % dan (Surgut neftida), 53 % gacha (Exabin neftida) va siklogeksanni miqdori 14 % dan (Surgut neftida), 36,5 % gacha (Boku neftida) bo'ladi. Siklopentan qatoridagi uglevodorodlarni tarkibi 24.1– jadvalda keltirilgan.

24.1–jadval

Siklopentan qatoridagi sikloalkanlar,%

	Neftlar				
	Gr oz	Su rg	Pa ro	Ex am	Baku

Uglevodorodlar					Grezniy Sopka	Neft toshlar
Siklopentan	2,5	3,0	1,0	1,0	–	–
Metilsiklopentan	19,5	24,5	17,0	8,0	–	2,0
Almashingan siklopentanlar C ₇	48,5	40,0	47,0	40,0	12,0	28,0
Etilsiklopentan	8	29,0	14	10	17	9
1,1–dimetilsiklopentan	12	8,5	5	12	33	–
1,3–dimetilsiklopentanlar	40	30,0	40	53	36	35
1,2–metilsiklopentanlar	40	32,5	41	25	14	56
Almashingan siklopentanlar C ₈	29,5	32,5	35,0	52,0	88,0	70,0
1,1,3–trimetilsiklopentan	24,5	20,0	16,5	23,5	23,0	12,5
1,1,2–trimetilsiklopentan	4,0	4,5	2,5	1,5	8,0	8,0
1,1,4–trimetilsiklopentan	24,0	19,0	22,0	20,0	25,0	23,0
1,2,3–trimetilsiklopentan	19,5	17,0	37,0	35,0	16,0	31,5
etiletsiklopentan	28,0	21,0	21,0	20,0	28,0	25,0

Bundan ko‘rinib taribdiki, siklopentanni neftdagi miqdori juda kam. Bu qatordagi sikloalkanlarni umumiy miqdoridan 3,0 % ni siklopentan tashkil qilsa, uni maksimal holda aniqlanishi mumkin. Metilsiklopentanni miqdori Surgut neftida 24,5 % gacha oshadi, Boku neftida u deyarli yo‘q.

Siklopentan qatoridagi moddalarni asosiy miqdori C₇ uglevodorodlardan tarkib topgan va Surgut, Pervomaysk hamda Exabin neftlarida 40–48,5 % ni tashkil qiladi. Hatto Boku neftida ham S₇ sikloalkanlarning miqdori 28 % ni tashkil qiladi, vaholanki bu neftlarda siklopentan va metilsiklopentanni faqatgina izlari aniqlangan. C₇ uglevodorodlar tarkibida 1,2– va 1,3– dimetilsiklopentanlar, ya’ni siklopentan halqasini turli uglerod atomlarida metil guruhlarini saqlagan eng barqaror uglevodorodlar ko‘pchilikni tashkil qiladi. 1,1 –dimetilsiklopentan va etilsiklopentanlarni miqdori 1,2 – va 1,3 – siklopentanlarnikidan ancha kam. 125

$^{\circ}\text{C}$ fraksiyasida C_8 siklopentanlar ancha ko‘p miqdorda aniqlangan. Masalan, Grozniy parafinli neftida ular fraksiyadagi sikloalkanlarni umumiy miqdoridan 29,5 % ni, Boku neftida 88 % ni tashkil qiladi. Bu siklopentanlar asosan trimetilsiklopentan va metiletilsiklopentandan tashkil topgan, bu erda ham har xil uglerod atomida o‘rinbosarlari bo‘lgan siklopentanlar ko‘pchilikni tashkil qiladi.

24.2–jadval

Neft fraksiyasidagi C_9 siklopentanlar miqdori, %

Uglevodorodlar	Neftlar					
	Grozniy	Surgut	Paromay	Exambin	Baku	
					Grezniy Sopka	Neft toshlari
1,2,3,4–tetrametil–siklopentan	10	18,0	17,5	32,0	6,5	4,5
1,1,2,4–tetrametil–siklopentan	2,5	2,0	2,0	3,0	–	–
1,4–dimetil–2–etil–siklopentan	33,0	21,0	22,5	14,0	20,0	19,5
2,3–dimetil–3–etil–siklopentan	22,5	21,0	21,0	23,0	23,0	28,0
1,1–dimetil–3–etil–siklopentan	8,0	2,5	10,0	6,0	3,0	3,5
Dialmashigan siklopentanlar	24,0	35,5	27,0	22,0	41,5	44,5

C_9 qatoridagi siklopentanlar uglevodorodlari tarkibi 9.2– jadvalda keltirilgan, bundan ko‘rinib turibdiki, ular orasida 1,2,3,4 – tetrametilsiklopentan, 1,4 – dimetil–2–etilsiklopentan va 1,2 – dimetil–3–etilsiklopentanlar ko‘pchilikni tashkil qiladi. Birta uglerod atomida o‘rinbosarlarni saqlagan uglevodorodlar, masalan 1,1,2,4 – tetrametilsiklopentan, juda kam miqdorda mavjud, bu C_9 sikloalkanlar umumiy miqdori foiz ulushidan 3,0 % gacha bo‘lgan miqdorni tashkil qiladi.

Ko‘rib chiqilgan neftlarni engil komponentlari miqdori va guruhli tarkibi bo‘yicha turlicha bo‘lishiga qaramasdan siklopentan va siklogeksan qatoridagi sikloalkanlar, izomerlarini taqsimlanish qonuniyatlari barcha neftlarda deyarli yaqin. Barcha tadqiq qilingan neftlarda halqali uglerodlarni taqsimlanishi yuqorida keltirilgan misollardan iborat.

Tadqiq qilinayotgan 150–175 °S dagi fraksiyada neft uglevodorodlarini identifikatsiyalash uchun etalonli aralashmalar va model uglerodlarni qo'llash bilan bir qatorda mualliflar Kovach indekslni ishlatishni ham tavsiya etadilar.

Neft uglevodorodlarning xilma-xilligini ko'rsatilgan ishlardagi tuzilishlar to'la ifodalamaydi. *n*–nonan va *n*–dekanlarning qaynash haroratlari intervali (150–175 °C) da (yuqorida ko'rsatilgan sharoitlarda) 105 uglevodorod xromatografiya usulida ajratilgan.

24.3 – jadval.

150–175 °C dagi fraksiyada uglerodlarning guruhlar bo'yicha taqsimlanishi

Xromatogrammadagi cho'qqilari tartib raqami	Uglevodorod guruhleri	Uglevodorodlar yig'indisi		
		Groz–niy	Samotlor	Mirza–ani
12,15,35,37,40,42,43,45,46	Propilalmashigan siklogeksanlar	23	23	21
38,40	Butilalmashigan siklogeksanlar	1	2,0	1,0
1,5,6,8,11,15,21,22,25,26,27, 31, 33, 36,38,41,44,46	Etilalmashigan siklogeksanlar	13	18	9,0
1,8,11,18,19,21,23,25,28,32	Gem–almashigan siklogeksanlar	3	1,5	1,5
18,20,23,25,28,30–32,37,41,42,46	Tetrametilalmashin–gan siklogeksanlar	–	–	0,5
2,3,13,15–17,26,28,30,32,41,43	Etilalmashigan siklogeksanlar	0,5	0,5	0,5
9,10,13,18,21,23,31–36,38,40,42	Metil– va dimetilbisiklo [3.2.0] oktan	7	7	7
4,8,14,17,21,22,24–26,28,31,34–36,38,39,45,46	Metil– va dimetil–bisiklo [3.2.1] va [2.2.2]oktanlar	1,0	0,5	0,5
27,39	Bisiklo[4.3.0] nonan	0,5	1,5	1,0

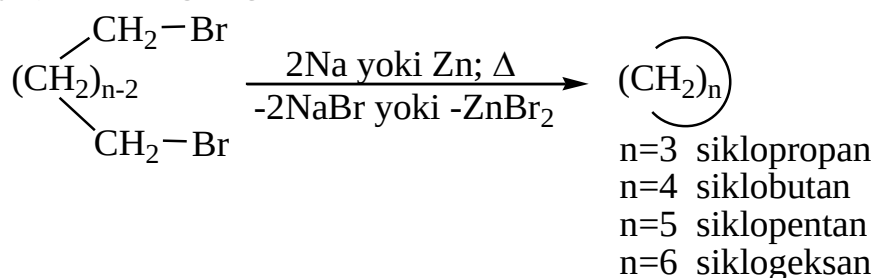
4,6,7,10,13,14, 16,17,24,25,27,28, 30,32	Izoalkanlar Mono-siklik	51	46	58
	izoalkanlar	0,9	1,2	0,7
	Bisiklik izoalkanlar	0,2	0,15	0,1

24.2. Olinish usullari

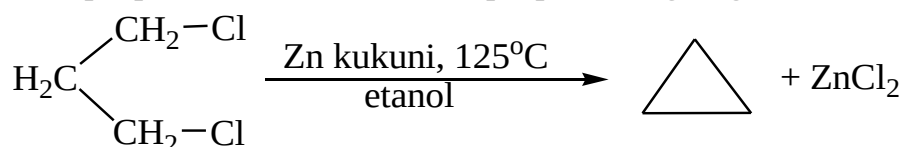
Ba'zi neftlar tarkibida ko'p miqdorda (Boku neftida 80% gacha) sikloalkanlar (siklopentan, siklogeksan va ularning gomologlari), oz miqdorda bu uglevodorodlarning karbon kislotalari (naften kislotalar) uchraydi. Shuning uchun sanoatda kerakli siklogeksan va metilsiklogeksan neftdan fraksiyalab haydash usuli bilan olinadi. Sikloalkanlarning sintetik olinishi umumiy va maxsus usullarga bo'linadi.

Umumiy usullar

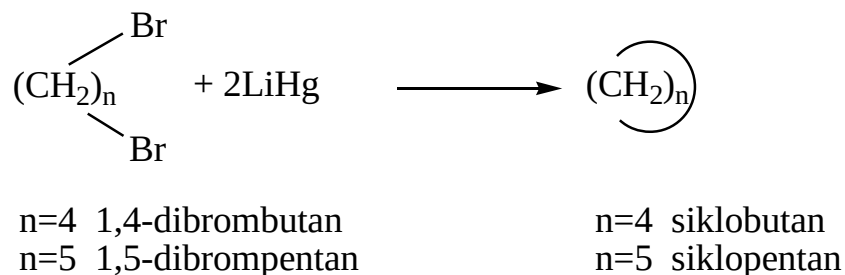
1. Digalogenlarni natriy (Freynd, 1882-yil) yoki rux (G. G. Gustavson, 1887-yil) bilan degalogenlash:



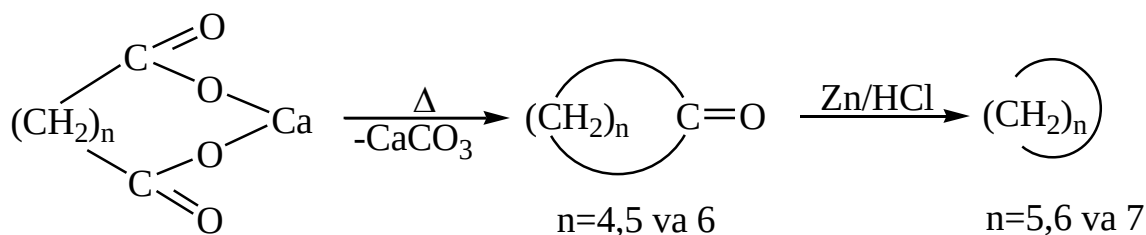
Siklopropan sanoatda 1,3-dixlorpropanni degalogenlash bilan olinadi:



2. Siklobutan va siklopentanni olish uchun 1,4- va 1,5-dibromalkanga litiy amalgamasi ta'sir ettiriladi (Konner, Uilson, 1967-yil):

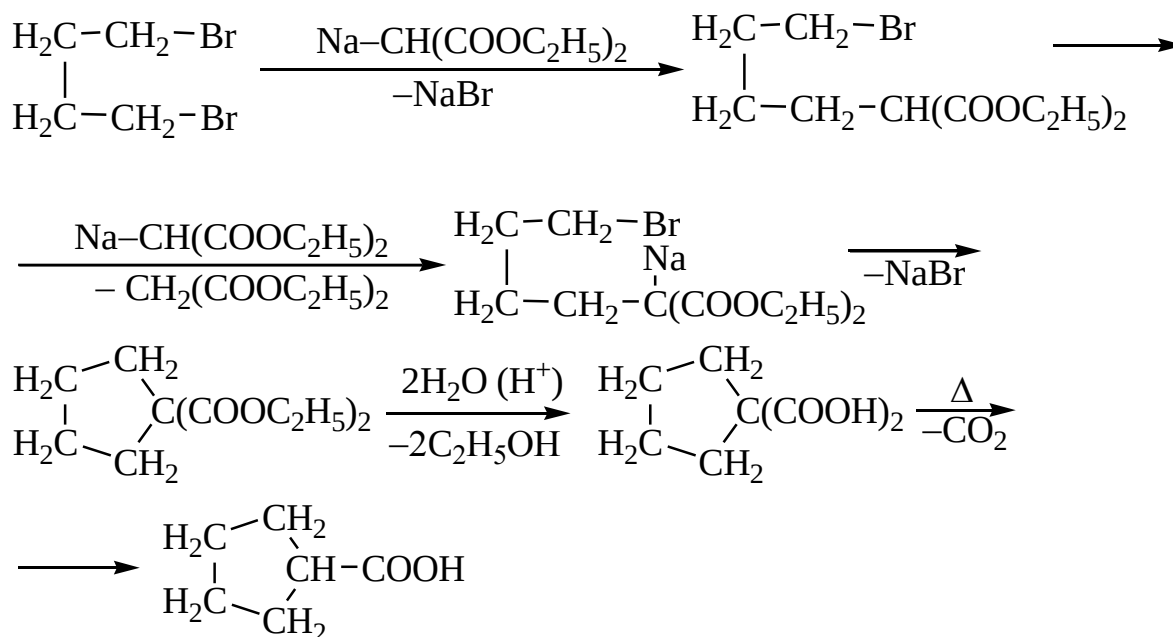


3. Besh, olti va yetti a'zoli alisikllar dikarbon kislotalar kalsiyli va bariyli tuzlarini piroliz qilish bilan olinadi (Vislitsenus, 1893-yil). Hosil bo'lgan halqali keton tegishli uglevodorodgacha qaytariladi:

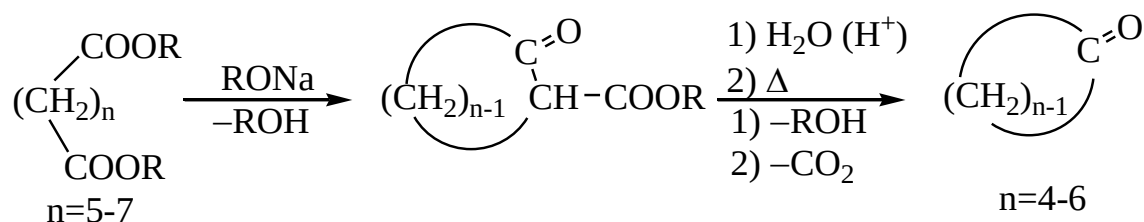


Rujichka 1928-yilda dikarbon kislotalarning toriyli va seriyli tuzlarini piroliz qilib, katta (30 va undan ortiq uglerodi bor) sikllarni ham sintez qildi.

4. Uch-, to‘rt-, besh- va olti a‘zoli sikllarni olish uchun natriymalon efiriga tegishli ravishda 1,2-, 1,3-, 1,4- va 1,5- digalogenalkan ta‘sir ettiriladi (Perkin, 1883-yil):



5. Besh-, olti- va yetti a‘zoli halqali ketonlar tegishli dikarbon kislotalar murakkab efirlarining alkogolyatlar ta‘sirida boradigan kondensatsiyasi (Dikman, 1901-yil) natijasida hosil bo‘ladi:

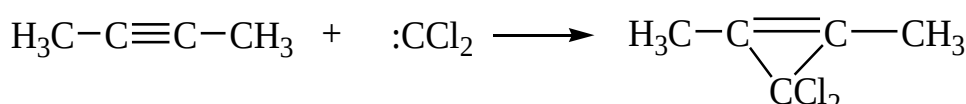
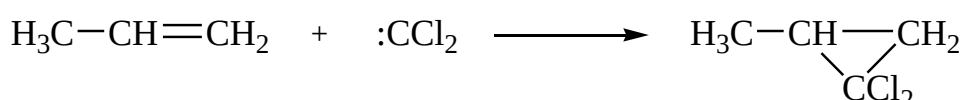
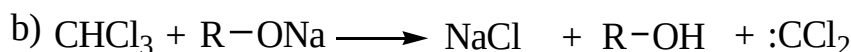
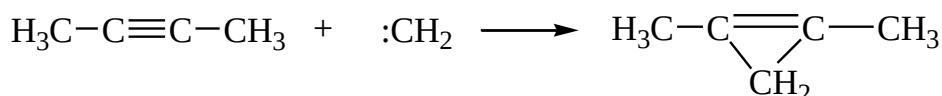
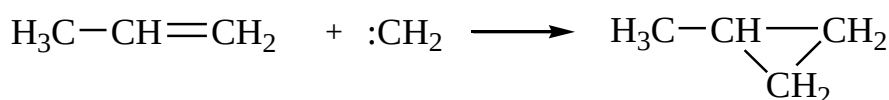
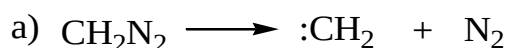


Maxsus usullar

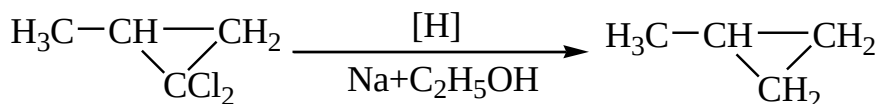
Siklopropanlarning olinishi

Sikloalanlarni (siklopentan, siklogeksan va ularning hosilalarini) birinchi marta **V.V.Markovnikov Boku** nefti tarkibidan ajratib olgan.

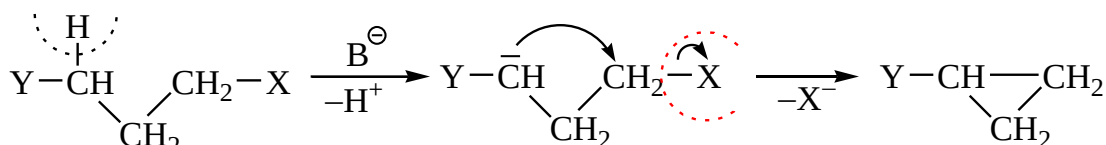
1. Alken yoki alkinlarga karbenlarning birikishi (siklobirikish):



Yuqori unum bilan hosil bo'ladigan galogenalkilsiklopropan va galogenalkilsiklopropenlar qaytarilganda alkilsiklopropanlarga aylanadi:

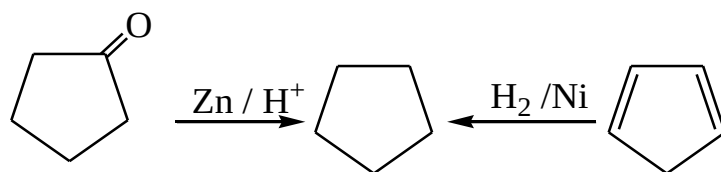


2. Elektrofil guruhlar bor β -almashingan birikmalarni degalogenlash:



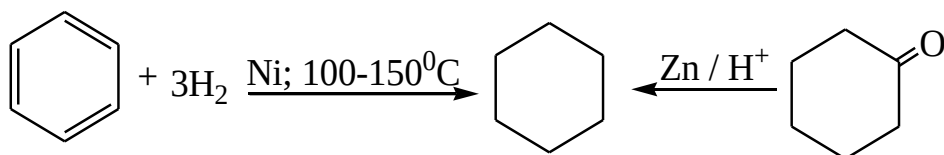
Siklopentanning olinishi

Sintetik siklopentan uning kislorod tutgan yoki to'yinmagan hosilalaridan olinadi:



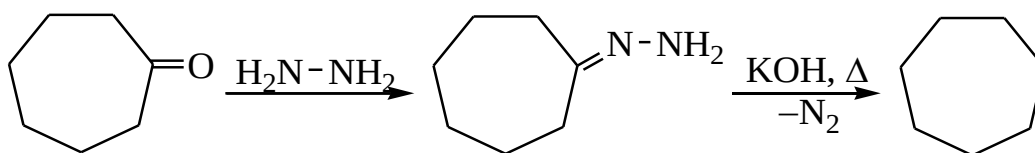
Siklogeksanning olinishi

Siklogeksan va uning gomologlari tegishli aromatik uglevodorodlarni katalitik gidrogenlash yoki siklogeksanonlarni qaytarish bilan olinadi:



Siklogeptanning olinishi

Siklogeptan siklogeptanonni Kijner usulida qaytarish bilan olinadi :



G.G.Gustavson sikloalkanlarni digaloidli to'yingan uglevodorodlarga rux tasir ettirib olgan.

24.3. Fizikaviy xossalari

Sikloalkanlar gomologik qatorning birinchi va ikkinchi vakili (siklopropan va siklobutan) – gaz, 5 tadan 10 tagacha uglerodi bor birikmalar – suyuqlik, yuqori sikloalkanlar esa qattiq moddalardir. Sikloalkanlarning solishtirma og'irligi tegishli alkanlarnikiga nisbatan katta, qaynash va suyuqlanish harorati esa yuqoridir. (24.4-jadval):

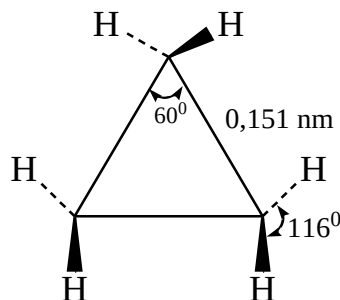
24.4-jadval

Sikloalkanlarning fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}
Siklopropan	-126,9	-33	0,688(qaynash haroratida)
Siklobutan	-80	13	0,7038
Metilsiklopropan	177,2	0,7	0,6912
Siklopentan	94,4	49,3	0,7460
Metilsiklobutan	-149,3	36,8	0,6931
Etilsiklopropan	-149,4	34,5	0,6770
Siklogeksan	6,5	80,7	0,7781
Metilsiklopentan	-142,2	71,9	0,7488
Etilsiklobutan	-142	71,5	0,7450
Propilsiklopropan	-	68,5	0,7120 (16,7°C)

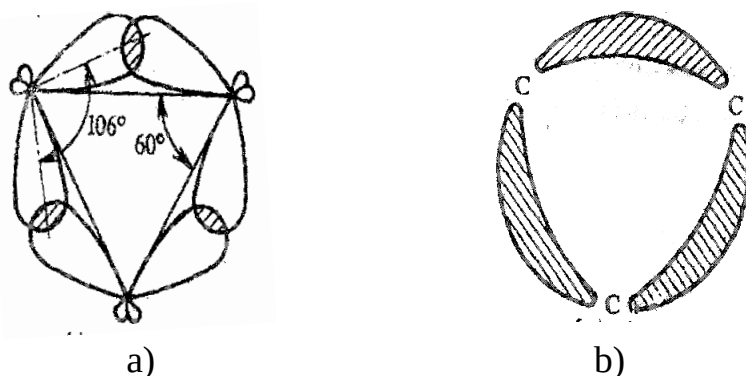
24.4. Tuzilishi

Siklopropan teng tomonli uchburchak tuzilishiga ega yagona tekis karbosikl bo'lib, halqasi oson uziladi:



Siklopropan halqasi beqarorligining sabablaridan biri qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorodlarning tekislikning ustida va ostida energetik jihatdan noqulay bo'lgan to'silgan holatda joylashganligidir.

Siklopropan C–C bog'larining hosil bo'lishida sof sp^2 - yoki sp^3 -gibridlanmagan atom orbitallar bir-birining yadrolarini birlashtiruvchi to'g'ri chiziq yo'nalishida emas, balki undan tashqarida qisman qoplaydi. Buning natijasida o'z tabiati va mustahkamligiga ko'ra δ - va π -bog'lar oralig'idagi holatni egallagan, qisman to'yinmagan xarakterga ega, egik "banan bog'lari" hosil bo'ladi va bog'lar orasidagi burchaklar 60° dan 106° gacha kattalashib, kuchlanish kamayadi (24.1-rasm):



24.1-rasm. Siklopropanning tuzilishi (a) va "Banan bog'lari" (b)

Sikloalkanlar halqalarining barqarorligi 5- azoli halqagacha ortadi so'ngra kamayadi. Siklopropanning bitta metilen guruhi uchun hisoblangan yonish issiqligi va zahira energiyasi siklogeksanning yonish issiqligi va zahira energiyasiga nisbatan eng katta (24.5-jadval). Shuning uchun siklopropanning C–C bog'lari siklogeksanning C–C bog'lariga nisbatan eng kam energiyaga ega bo'lib, oson uziladi.

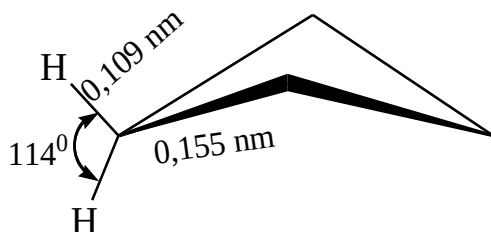
24.5-jadval

Sikloalkanlarning yonish issiqligi

Sikloalkan	Bitta metilen guruhi uchun hisoblangan yonish issiqligi, kJ/mol	Siklogeksanga nisbatan ortiqcha energiya, kJ/mol.
Siklopropan	698,0	38,5
Siklobutan	686,7	27,2
Siklopentan	666,4	5,5
Siklogeksan	659,5	0,0
Siklogeptan	663,3	3,8
Siklooktan	664,5	5,0
Siklononan	664,4	5,5

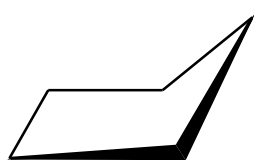
Siklodekan	664,5	4,6

Siklobutanda vodorod atomlari o'rtasida ichki molekulyar o'zaro itarilish kuchlari borligidan halqadagi to'rtta uglerod atomi bir tekislikda yotmaydi. Siklobutan halqasining notekis tuzilganligi rentgenografiya, elektronografiya, diyelkometriya, YaMR spektroskopiya va boshqa usullar yordamida aniqlangan:

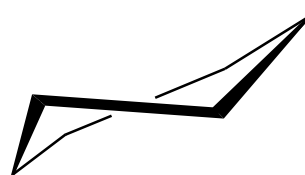


Siklobutanning valent burchaklari kamroq kuchlangan bo'lib, atom orbitallari bir-birini to'liqroq qoplaydi. Shuning uchun ham u siklopropanga nisbatan barqarorroq bo'lib, reaksiyaga kirishish xususiyati jihatidan alkanlarga o'xshaydi.

Siklopentan molekulasida tekis tuzilganda edi, barcha vodorod atomlari to'silgan holatda joylashardi. Bunday konformer energetik noqulay bo'lgani sababli siklopentan va uning hosilalari notekis tuzilgan. Vodorod atomlari orasida itarilish kuchlari borligi tufayli siklopentandagi C–C bog'lar (0,155 nm) alkanlardagi C–C bog'larga nisbatan biroz uzunroq, bog'lanmagan uglerod atomlari orasidagi masofa (0,244 nm) esa, normal alkanlardagi (0,255 nm) ga nisbatan qisqa. Almashingan siklopentanlar konvert va yarim kreslo yoki twist konformatsiyalarda mavjud bo'lishi mumkin:

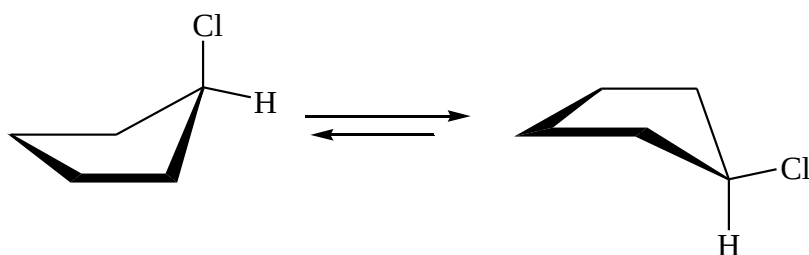


konvert

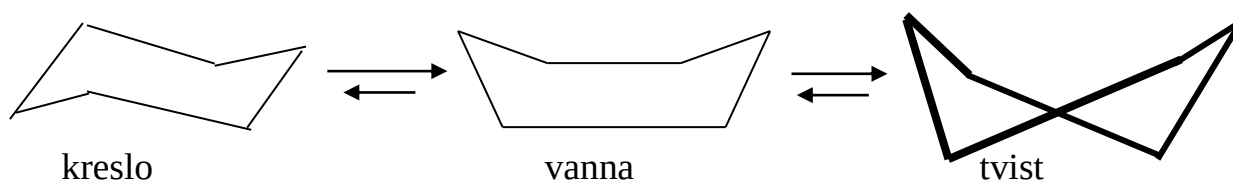


yarim kreslo yoki twist

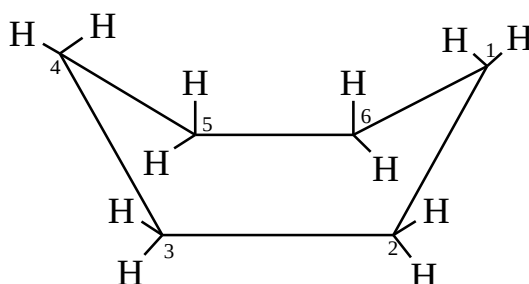
Konvert konformatsiyada bitta uglerod atomi qolgan to'rtta uglerod atomi hosil qilgan tekislikdan tashqarida joylashgan. Yarim kreslo yoki twist konformatsiyada esa ikkita qo'shni uglerod atomidan bittasi qolgan uchta uglerod atomi yotgan tekislikning ustida, ikkinchisi esa ostida joylashgan. Bu ikkala konformatsiyadan qaysi birining energetik qulayroq bo'lishi o'rinbosarlarga bog'liq. Masalan, xlorosiklopentanda xlor psevdokvatorial holatni egallagan konformer energetik qulayroq:



Siklogeksan molekulasi tekis tuzilganda edi, uning barcha vodorod atomlari energetik noqulay to'silgan holatda joylashgan, uglerod atomlari orasidagi burchaklar esa, 120^0 ga teng bo'lar edi. Tabiiyki, bunday sikl beqaror bo'ladi. Haqiqatda olti a'zoli sikl eng barqaror hisoblanadi. Tadqiqotlar siklogeksanni kreslo, vanna va tvist shakllarda mavjudligini ko'rsatdi:



Bu konformerlardagi valent burchaklari 109^028^1 ga teng. Demak, ularda kuchlanish yo'q. Vanna konformatsiyasida to'rtta (2,3,5,6) uglerod atomlari bir tekislikda, ikkitasi (1 va 4) esa boshqa tekislikda joylashgan:

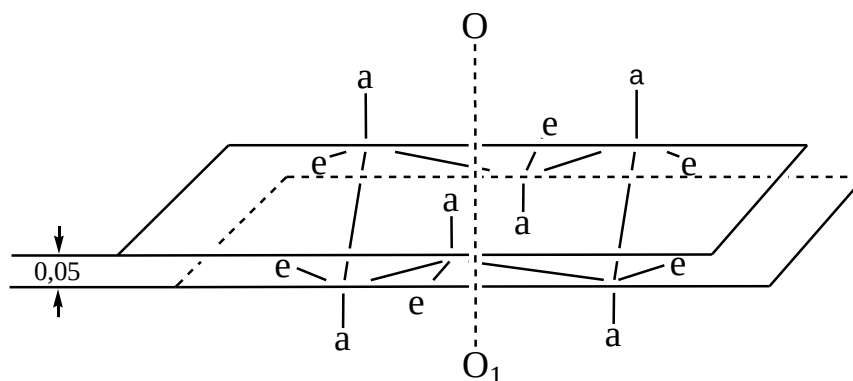


Vanna va tvist shakllarida 1- va 4-uglerod atomlari bilan bog'langan vodorodlar orasida Van-der-Vaals itarish kuchlari bor. Shuning uchun kreslo shakliga nisbatan vannada 29,8 kJ/mol, tvist shaklida esa 22,2 kJ/mol energiya ko'p.

Vanna shakli harakatchan bo'lib, tvist shakliga o'tadi. Chunki, tvist shaklida to'liq to'silgan konformatsiyalar yo'qligidan, u vannaga nisbatan energetik birmuncha qulay (6,7 kJ/mol kam energiya saqlaydi).

Kreslo konformatsiyasida qo'shni uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlari bir-biriga nisbatan tormozlangan holatda joylashganligi sababli, xona haroratida siklogeksan molekulalarining 99,9 % shu konformatsiyada mavjud bo'ladi. Ya'ni, kreslo shaklidagi mingta molekulaga vanna shaklidagi bitta molekula to'g'ri keladi. Kreslo konformatsiyasida uglerod atomlari uchtdan ikkita

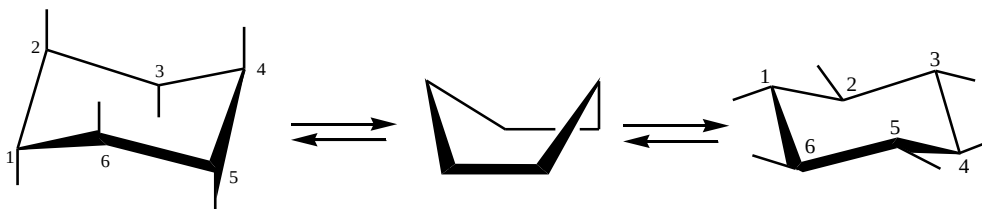
parallel tekislikda joylashgan bo‘lib, tekisliklar orasidagi masofa 0,05 nm ga teng (24.2-rasm):



24.2- rasm. Siklogeksanning kreslo konformatsiyasi

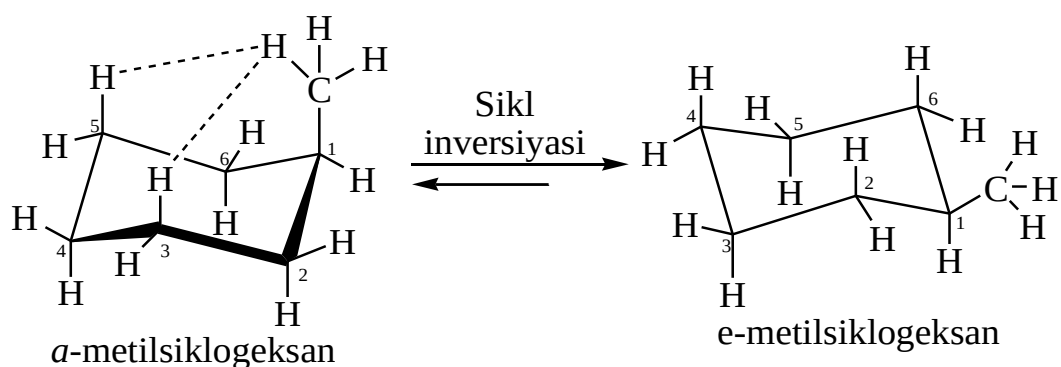
Kreslo konformatsiyasida siklogeksan molekulasidagi 12 ta C–H bog‘ining 6 tasi bir-biriga va uchinchi tartibli simmetriya o‘qiga parallel bo‘lib, halqadan yuqoriga va pastga yo‘nalgan. Bu bog‘lar aksial (a) bog‘lar deyiladi. Qolgan 6 tasi halqaning yon tomonlariga yo‘nalgan bo‘lib, ekvatorial (e) bog‘lar deyiladi.

Siklogeksan molekulasi bir-biriga ekvivalent bo‘lgan ikkita kreslosimon konformatsiya holida mavjud bo‘lishi mumkin. Kresloning bir konformatsiyasidan boshqasiga o‘tganda (bunday o‘tish harakatchan vanna konformatsiyasi orqali amalga oshadi) aksial va ekvatorial vodorod atomlarining o‘rni almashinadi.



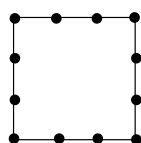
Bunday aylanish kreslo shaklining inversiyasi deyiladi va u juda tez (sekundiga 10^6 marta aylanish) amalga oshadi. Inversiya jarayonida kimyoviy bog‘lar uzilmaydi va yangidan hosil bo‘lmaydi, faqatgina konformatsiya o‘zgaradi, xolos.

Monoalmashingan siklogeksanlar(masalan, metilsiklogeksan)ning ikkita kreslosimon konformatsiyasi teng qiymatli emas. Chunki metil guruhi ularning birida aksial, ikkinchisida esa ekvatorial holatni egallaydi:

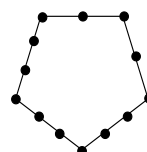


a-metilsiklogeksanda metil guruh bilan 3- va 5-holatlardagi aksial vodorod atomlari yaqinlashgani uchun, ular orasida fazoviy (1,3-diaksial) ta'sirlashuv ro'y beradi. *e*-Metilsiklogeksanda esa bunday ta'sirlashuv yo'q. Shuning uchun ham bu konformatsiyalar orasidagi energetik farq 6,7 kJ/mol ga teng bo'lib, 25⁰C da metilsiklogeksan molekulalarining 95 % ekvatorial konformatsiyada, faqat 5 % aksial konformatsiyada mavjud bo'ladi. Siklogeksan, metilsiklogeksan va boshqa almashingan siklogeksanlarning konformatsiyalari molekulalarning yakka holda ajratib bo'lmaydigan geometrik shakllaridir.

Siklododekan notekis to'rtburchak, siklotridekan esa notekis beshburchak shakliga ega:



siklododekan



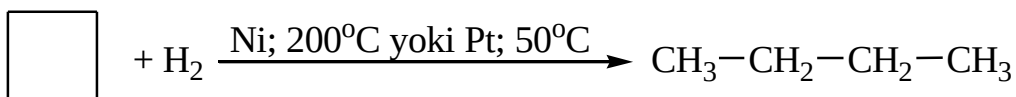
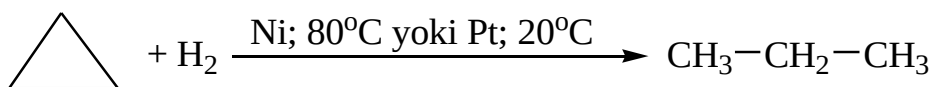
siklotridekan

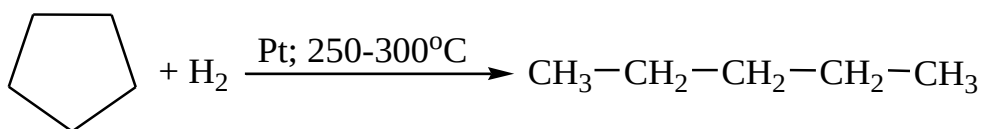
12 tadan ko'p a'zoli alisikllar katta konformatsion harakatchanlikka ega. C–C bog'lar atrofida aylanishning deyarli erkinligi natijasida bu makrosikllarda *cis-trans*-izomerlar mavjud bo'la olmaydi, bularda muayan konformatsiyalarni aniqlash ham qiyin.

24.5. Kimyoviy xossalari

Sikloalkanlar uchun asosan halqaning ochilishi, halqaning torayishi va kengayishi, shuningdek, vodorod atomlarining almashinishi bilan boradigan reaksiyalar xos.

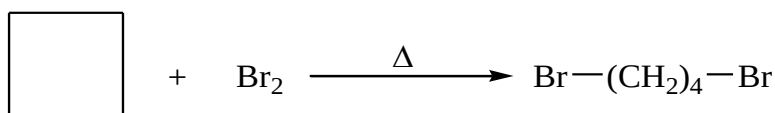
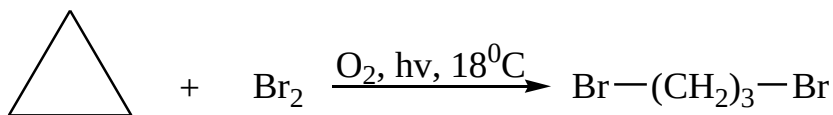
Katalitik gidrogenoliz. Vodorodning katalitik birikishi alisiklning barqarorligiga qarab turli sharoitda boradi:



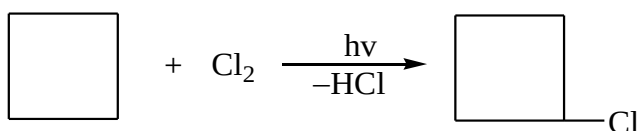
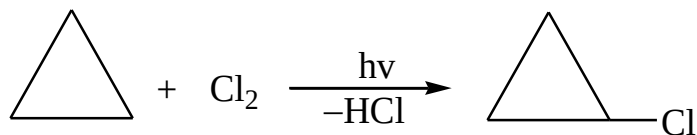


Siklogeksandan boshlab siklanlar gidrogenoliz reaksiyasiga kirishmaydi.

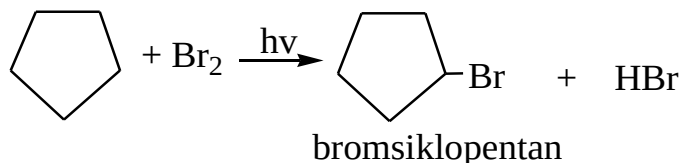
Galogenlarning ta'siri. Brom siklopropanga kislorod va nur ishtirokida, siklobutanga esa qizdirilganda birikadi:



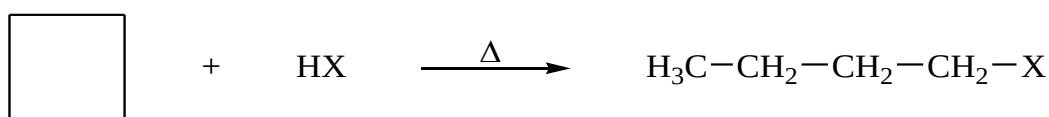
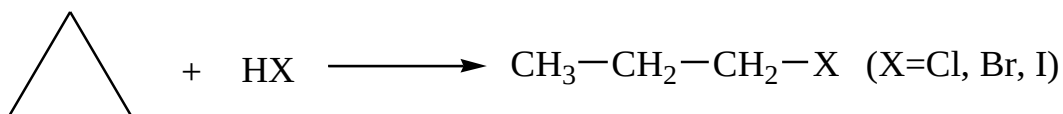
Siklopropan va siklobutanni xlorlaganda vodorod atomlari almashinadi:



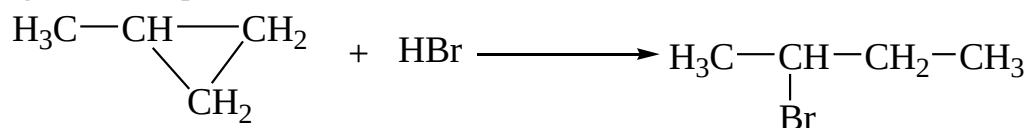
Siklopentan va yuqori sikloalkanlarni galogenlaganda, faqat vodorod atomlari almashinadi:



Gidrogalogenlash. Siklopropan vodorod galogenidlarni oson, siklobutan esa qiyin biriktiradi:

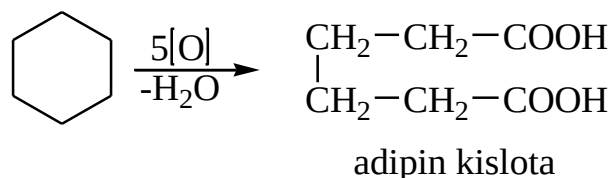


Vodorod galogenidlar siklopropanning gomologlariga V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq ionli mexanizmida birikadi:

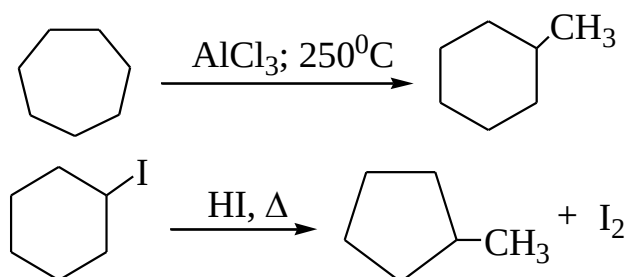


Siklopentan, siklogeksan va yuqori sikloalkanlar vodorod galogenidlarni biriktirmaydi.

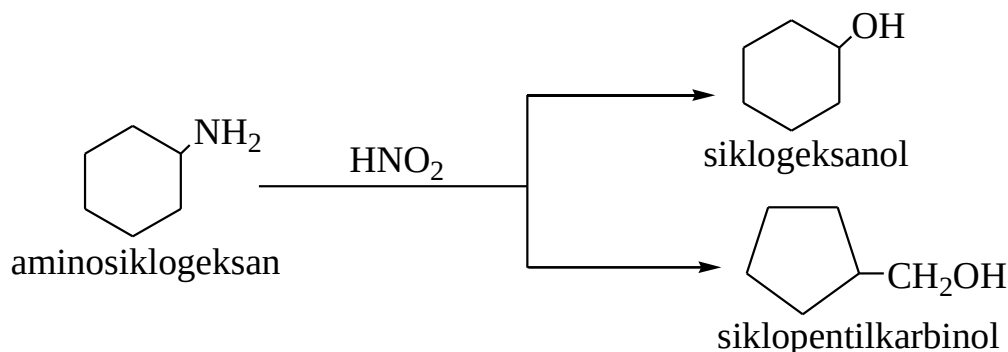
Oksidlanishi. Sikloalkanlarning oksidlanish reaksiyalari halqaning tuzilishi va oksidlovchining tabiatiga qarab turli yo‘nalishda boradi. Sikloalkanlar, hatto siklopropan va siklobutan ham oksidlovchilar ta’siriga chidamli. Kuchli oksidlovchilar bilan yuqori haroratda oksidlanganda halqa uzilib, tegishli dikarbon kislotalar hosil bo‘ladi:



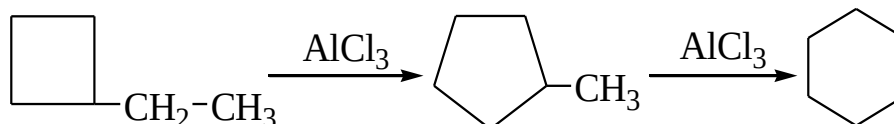
Alisikllarning torayishi va kengayishi. AlCl_3 yoki HI bilan qizdirilganda sikl torayadi:



Nitrit kislota ta’sirida ham sikl torayadi:



Siklning kengayishi AlCl_3 ishtirokida sovuqda boradi:



Muhim vakillari

Siklopropan. -34°C da qaynaydigan rangsiz gaz, tibbiyotda umumiy anesteziya uchun narkotik modda sifatida ishlatiladi.

Siklobutan. $-12,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan rangsiz gaz, organik sintezda qo‘llaniladi.

Siklopentan. $49,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, laboratoriyada siklopentadiyenni gidrogenlash bilan olinadi. U organik sintezda ishlatiladi.

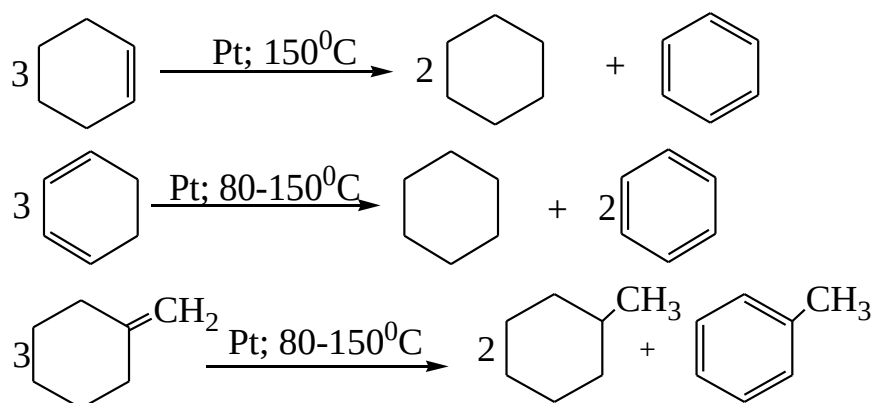
Siklopenten. 44,2°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, siklopentanolni degidratlash yo‘li bilan olinadi. U organik sintezda siklopentan hosilalarini olishda ishlatiladi.

Siklopentadiyen. 41°C da qaynaydigan, o‘ziga xos hidli suyuqlik, insektitsid, organik sintezda ferrotsen va boshqa metallotsenlarni olishda ishlatiladi.

Siklogeksan. 80,7°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, benzolni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida, kaprolaktam va adipin kislotani olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Geksaxlosiklogaeksan (geksaxloran) $C_6H_6Cl_6$ - qishloq xo‘jaligida **insektitsid** sifatida ishlatiladi. **Siklogeksan** sipirtlarining **5ta gidroksil** guruh saqlaydigani-**kversit** **6ta gidroksil** guruh saqlaydigani-**inozit o‘stiruvchi** moddalar sifatida ishlatiladi

Siklogeksen. 83°C da qaynaydigan, o‘tkir hidli rangsiz suyuqlikdir. U siklogeksanolni degidratlash bilan olinadi. Siklogeksen alkenlarga xos reaksiyalarga kirishadi.

Siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlari platina yoki palladiy ishtirokida qizdirilganda vodorod atomlarini qayta taqsimlash (disproporsionirlash) xossasiga ega:



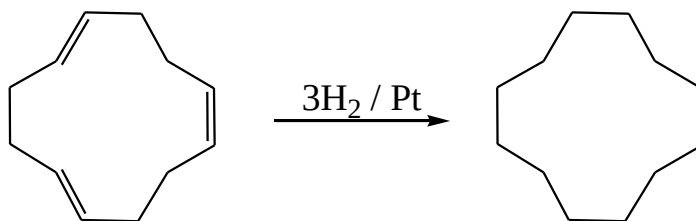
Siklogeksan, benzol va ularning gomologlaridan siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlarini olib bo‘lmaydi. Shuning uchun ham N. D. Zelinskiy 1911-yilda bunday reaksiyalarni qaytmas kataliz deb atadi.

Siklogeptan. 119°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlikdir. Siklogeptan va uning gomologlari kimyoviy xossalari bilan alkanlarni eslatadi. U organik sintezda ishlatiladi.

Siklooktan. 145°C da qaynaydigan, kamfora hidli, rangsiz suyuqlik, siklooktatetrayenni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U organik sintezda ishlatiladi.

Siklooktatetrayen. 142°C da qaynaydigan, oson polimerlanadigan, sariq rangli suyuqlikdir. U atsetilendan olinadi.

Siklododekan. Siklododekatriyen-1,5,9 ni katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



Siklododekan poliamidlar sintezida xomashyo sifatida ishlatiladi.

Dekalinlar. Naftalinni katalitik gidrogenlaganda sis- va trans-dekalinlar aralashmasi hosil boʻladi. Sis-dekalin 194,6⁰C trans-dekalin esa 185,5⁰C da qaynaydigan, oʻziga xos hidli, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqliklardir. Dekalinlar kimyoviy xossalari bilan siklogeksanga oʻxshaydi. Sis- va trans-dekalinlar aralashmasi erituvchi sifatida ishlatiladi.

25-BOB. AROMATIK BIRIKMALAR

Aromatik birikmalar molekulasida bir yoki bir necha benzol yadrosini saqlagan karbotsiklik birikmalarning katta guruhidir. Dastlabki vakillari tabiiy smola va balzamlardan ajratib olingani va xushboʻy boʻlgani uchun ularga “**Aromatik birikmalar**” deb nom berilgan. Lekin koʻp aromatik birikmalar xushboʻy boʻlmasa ham, bu tarixiy atama fanda saqlanib qolindi. Aromatik uglevodorodlarga **arenlar** deyiladi. Arenlar molekulasidagi sikllarning soniga qarab, mono- va politsiklik arenlarga boʻlinadi.

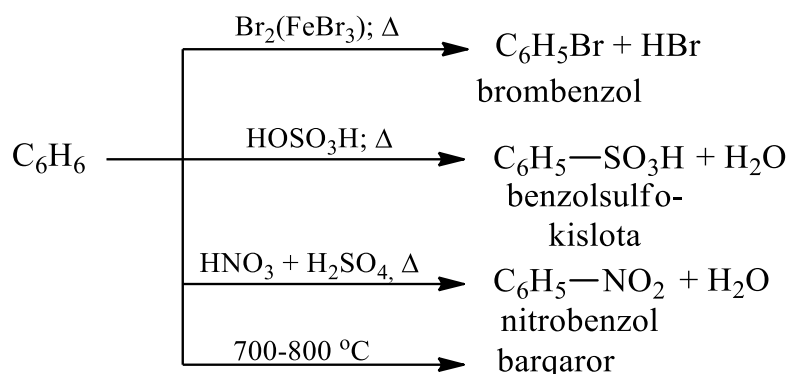
25.1. Benzol

Aromatik uglevodorodlarning bosh vakili benzoldir. Uni 1825-yilda M. Faradey yoritgich gazdan ajratdi. 1834-yilda E. Mitcherlix benzolni benzoy kislota tuzini qizdirib oldi va uning elementar tarkibi C₆H₆ ekanligini aniqladi. 1845-yilda A. Gofman benzolni toshkoʻmir smolasidan ajratdi. Keyinchalik Y. Libix bu moddaga **benzol** deb nom berdi.

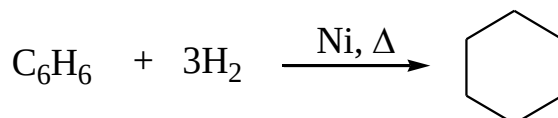
25.1.1. Benzolning tuzilishi

Benzolning tuzilishini oʻrganish uzoq yillar davomida organik kimyoning markaziy muammolaridan biri boʻldi. Benzol kashf qilingandan boshlab olimlarning koʻp avlodi bu murakkab va qiziqarli muammo ustida tadqiqot olib bordi. Benzol tarkibi (C₆H₆)ga qaraganda, u xuddi atsetilen (C₂H₂) singari toʻyinmagan boʻlishi kerak. Lekin u barqarorligi, birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin kirishishi bilan toʻyinmagan birikmalardan keskin farq qiladi. Benzol odatdagi sharoitda bromli suvni rangsizlantirmaydi, kaliy permanganat eritmasi taʼsirida oksidlanmaydi, sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. U

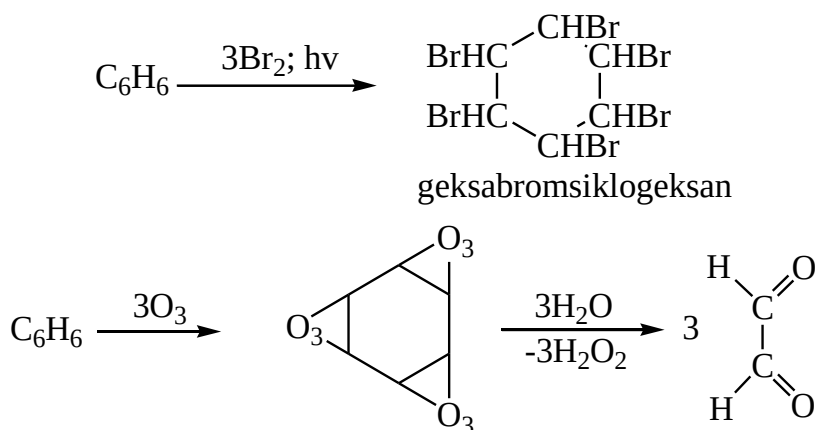
faqat maxsus sharoit (qizdirish, katalizator) bo'lgandagina brom, sulfat va nitrat kislotalari bilan almashinish reaksiyalariga kirishadi:



Benzolning barqarorligi birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishishi, va boshqa o'ziga xos xususiyatlari uning "aromatik" xossalari yoki tabiati deb yuritiladi. Benzolning "aromatik" tabiati, molekulasining elektron tuzilishidan kelib chiqadi. Katalitik gidrogenlanganda siklogeksanning hosil bo'lishi, benzolning halqali tuzilishidan dalolat beradi. (Sabate):

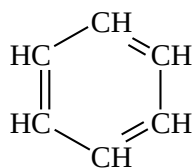


Tarixiy jihatdan benzolning halqali tuzilishini ko'p bosqichli sintezlar yordamida A. Bayer va R. Vilshtetterlar isbotladilar. Monoalmashingan benzol hosilalari (brombenzol, nitrobenzol va hokazo) ning faqat bitta izomeri borligi, boshqa izomerlari olinmaganligi benzol molekulasidagi oltita vodorod atomining teng qiymatli ekanligini ko'rsatadi. Shu bilan bir qatorda benzol to'yinmagan birikmalar uchun xos bo'lgan ayrim reaksiyalarga ham kirishadi:

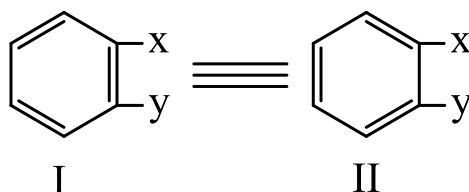


Benzol katalitik gidrogenlash, bromlash va ozonlash reaksiyalarida uchta qo'sh bog'i bor to'yinmagan uglevodorod xossalarini namoyon qiladi. Shularga o'xshash eksperimental dalillarga asoslanib, A. Kekule 1865-yilda benzolni uchta

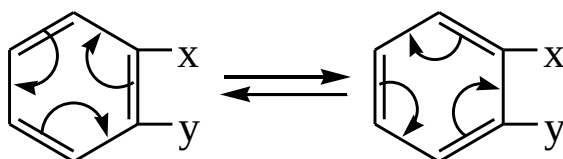
qo'sh bog'i bor olti a'zoli halqa tuzilishiga ega degan fikrni maydonga tashladi va uni teng tomonli oltiburchak bilan tasvirladi:



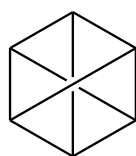
Lekin tez orada Kekule formulasining talabga to'liq javob bermasligi aniqlandi. Chunki agar bu formula to'g'ri bo'lganda edi, benzolning nosimmetrik 1,2-dialmashingan hosilalari ikkita (I va II) izomer shaklida mavjud bo'lishi kerak edi:



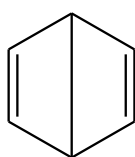
Ikkala izomer qo'sh bog'larning holati bilan farq qilishi lozim. Lekin haqiqatda bitta **o**-izomer mavjud. Kekule bu noaniqlikni tushuntirish uchun halqadagi qo'sh bog'lar o'rnini to'xtovsiz o'zgartirib turadi, boshqacha aytganda qo'sh bog'lar ostillyatsiyasi sodir bo'lib, bu ikkala izomer bir-biriga tez o'tib turadi degan fikrni ilgari surdi:



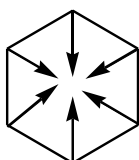
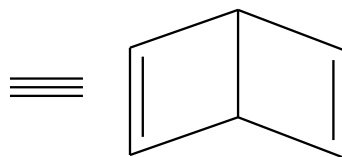
Benzol tuzilishini ifodalash uchun XIX asrning ikkinchi yarmida boshqa olimlar ham qator formulalarni taklif qildilar. Masalan:



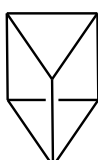
Klaus formulasi
(1867-y.)



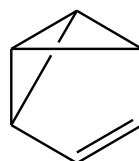
Dyur benzoli yoki bitsiklo [2,2,0]-
geksadiyen-2,5 (1867-y.)



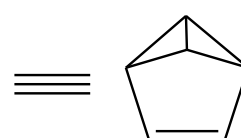
Armstrong (1887-y)
va Bayer (1888-y)
formulasi

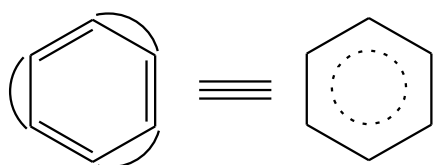


Ladenburg benzoli
(prizman) (1869-y.)

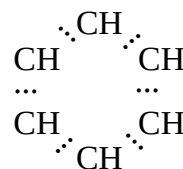


Xyukkel benzoli
(benzvalen)



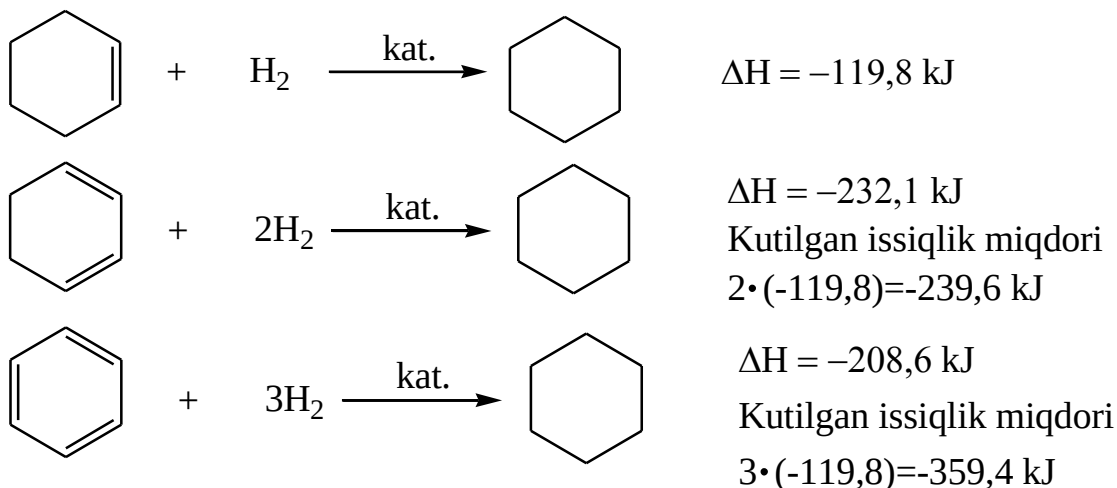


Tile formulasi (1889-y.)



Tomson, Kermak va Robinsonlarning uch elektronli bog` tutgan formulasi

Bu formulalarning birortasi ham benzol xossalarini to'liq tushuntira olmadi. Endi *benzol halqasi nega barqaror* degan savolga javob beraylik. Kekule formulasiga ko'ra benzol siklogeksatriyendir. Lekin uning tajribada topilgan gidrogenlanish, yonish va hosil bo'lish issiqligi nazariy hisoblangan qiymatidan 150,8-159,2 kJ/mol miqdoriga kam. 1 mol to'yinmagan modda gidrogenlanganida ajraladigan issiqlik miqdori gidrogenlanish issiqligi deyilishi va uning miqdori ko'p hollarda bitta qo'sh bog' uchun 117,3-125,7 kJ/mol ga teng bo'lishini eslatmoqchimiz. Masalan:



Demak, siklogeksatriyenning gidrogenlanish issiqligi 208,6 kJ bo'lishi kerak. Haqiqatda esa benzolniki $359,4 - 208,6 = 150,8$ kJ kam.

Benzolning yonish reaksiyasining issiqlik effekti quyidagicha:

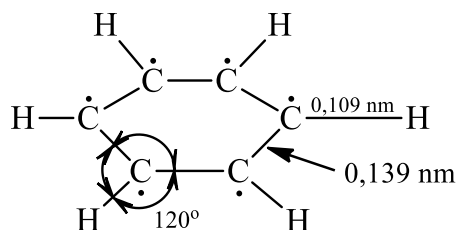


Bog'larning o'rtacha energiyasi bo'yicha nazariy hisoblanganda bu qiymat 3465,1 kJ/mol bo'lib, farqi $3465,1 - 3305,9 = 159,2$ kJ. Endi benzolning bog' energiyalari yig'indisini hisoblaymiz. Kekule formulasi bo'yicha benzolda uchta C-C oddiy bog', uchta C=C qo'sh bog', oltita oddiy C-H oddiy bog' bor. Bog'larning energiyasi asosida hisoblasak:

$$3 \cdot 339,5 + 3 \cdot 615,9 + 6 \cdot 414,8 = 5354,9 \text{ kJ/mol}$$

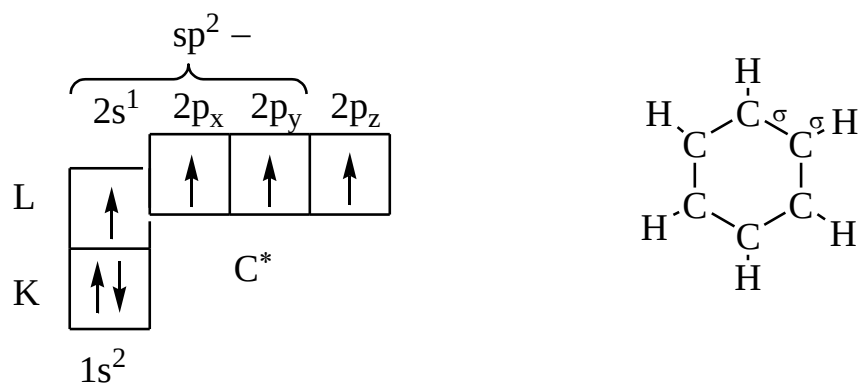
Tajribada topilgan qiymat 5505,7 kJ/mol. Farqi $5505,7 - 5354,9 = 150,8$ kJ/mol. Yuqoridagi uch xil usul bilan topilgan, 150,8 kJ/mol benzolning rezonans (delokallanish yoki barqarorlik) energiyasi deb yuritiladi. Demak, benzol

molekulasining hosil bo'lishida 150,8 kJ/mol energiya ko'p ajraladi ya'ni, benzolning hosil bo'lishi energetik jihatdan qulay. Benzol molekulasini parchalashda kimyoviy bog'larni uzish uchun talab qilinadigan energiyadan tashqari yana 150,8 kJ energiya sarf qilish kerak. Shuning uchun ham benzol barqaror moddadir. Rentgenostruktur tahlil yordamida benzoldagi yadrolar orasidagi masofaning bir xilligi aniqlandi. Demak, undagi barcha C–C va C–H bog'lari teng qiymatlidir:



C–C bog'lar uzunligining 0,139 nm ga tengligi, benzol molekulasida na haqiqiy C=C qo'sh bog', na haqiqiy C–C oddiy bog'lar borligini ko'rsatadi. Benzolning dipol momenti nolga teng. Demak, uning molekulasida qutbsiz. Chunki unda elektronlar buluti tekis tarqalgan.

Valentlikning elektron nazariyasi kvant mexanikasi nuqtai nazaridan qaytadan ko'rib chiqilgach, benzolning haqiqiy tuzilishi muammosini to'g'ri hal qilish imkoniyati tug'ildi. Valentlikning kvant nazariyasi esa 30-yillarda asosan L. Poling va E. Xyukkelning ishlari natijasida yaratildi. Benzol molekulasida 6 ta uglerod atomining tashqi qavatidagi jami 24 ta elektronlardan 6 ta C–C va 6 ta C–H σ -bog'larni hosil qilish uchun 18 tasi sarf bo'ladi. Benzolning uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan:

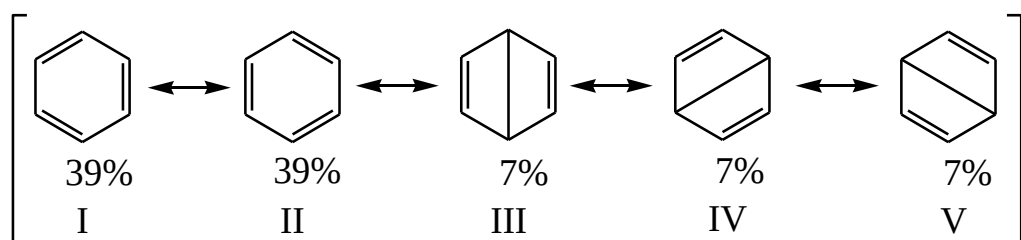


Qolgan 6 ta gibridlanmagan p_z -elektron 6 ta uglerod atomi maydonida harakat qiladi. Shu oltita p_z -elektronning tabiati qanday? – degan savol tug‘iladi. Kvant kimyosi bu muammoni yechish uchun ikki xil usuldan foydalanadi.

1. Valent bog‘lar (lokallashgan juftlar, rezonans strukturalar, valent sxemalar) nazariyasi.

2. Molekulyar orbitallar usuli (MOU)

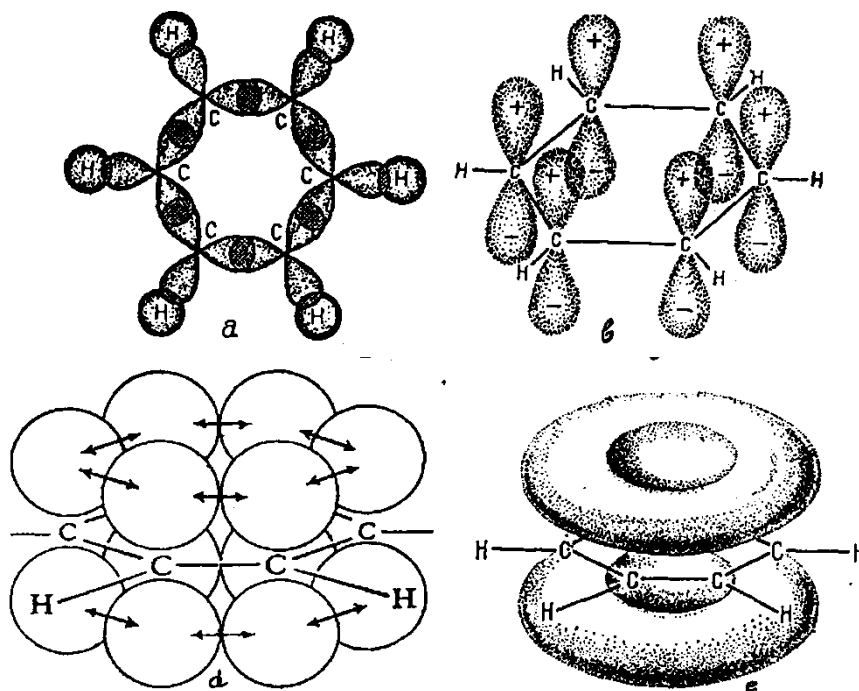
Poling tomonidan rivojlantirilgan valent bog‘lar usuliga ko‘ra 6 ta p_z -elektronlar yadroning uglerod atomlariga taqsimlanadi va benzolni quyidagi rezonans strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



I-V rezonans yoki kanonik strukturalar alohida olinganda real emas, mustaqil mavjud bo‘la olmaydi. Benzol molekulasining energiyasi bu strukturalarning energiyasidan kam. Demak, benzol molekulasining haqiqiy holati I-V rezonans strukturalarning oralig‘ida bo‘ladi.

Rezonans strukturalar benzoldagi C–C bog‘larni qo‘sh bog‘ga yaqinlashish darajasini hisoblash imkonini beradi. Benzoldagi har bir C–C bog‘ Kekulening ikkita strukturasidan bittasida va Dyuarining uchta strukturasidan bittasida qo‘sh bog‘ hisoblanadi. Demak, benzolning har bir bog‘i 46% (39%+7%) ga qo‘sh bog‘dir. Etanda bog‘ tartibini 1 ga, etilenda 2 ga, atsetilenda 3 ga teng deb olsak, benzoldagi uglerod-uglerod bog‘ining tartibi 1,46 ga teng bo‘ladi.

E. Xyukkel tomonidan ishlab chiqilgan molekulyar orbitallar usuliga ko‘ra benzoldagi 6 ta gibridlanmagan. p_z -elektron (p_z -AO) molekulaning yassi tuzilgan σ -skeletiga perpendikulyar, bir-biriga esa parallel joylashgan. Ularning o‘zaro qoplanishidan yagona π -elektronli bulut hosil bo‘ladi. Molekula σ -skeleti tekisligining ustida va ostida bulut zichligi katta bo‘ladi.



25.1-rasm. **Benzol molekulasining tuzilishi.**

a) σ -bogʻlari sxemasi b) delokallashgan π -molekulyar orbitallari d) π -bogʻni hosil qiluvchi p-orbitallarning qoplanishi e) halqa tekisligining ustida va ostida joylashgan π -bulut.

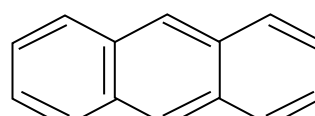
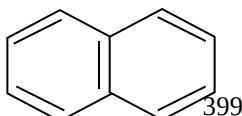
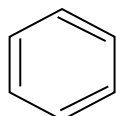
Demak, benzolda 6π -elektrondan tashkil topgan barqaror, yopiq tizim hosil boʻladi. Uning barqarorligi va yopiqligi barcha π -elektronlarning bogʻlovchi molekulyar orbitallarda joylashganligidan kelib chiqadi. Yangi elektronlarni qabul qilish ham, bor elektronlarni berishi ham energiya sarfini talab qiladi. Bu jihatdan benzolning π -elektron tizimi inert gazlarning elektron qavatiga oʻxshaydi.

Kekule, Dyuar, Ladenburg, Klaus, Xyukkel formulalari singari bu formulalar ham benzol molekulasining haqiqiy holatini va ayniqsa uning turli-tuman xossalarini tasvirlay olmaydi:

25.1.2. Xyukkelning aromatiklik qoidasi

1931-yilda Xyukkel kvant-mexanikaviy hisoblashlar asosida oʻzining quyidagi qoidasini maydonga tashladi.

Birikma yassi tuzilishga ega boʻlib, $(4n+2)$ – π -elektronli halqa saqlagandagina aromatik xossalarni namoyon qila oladi ($n=0,1,2,3$ va hokazo). Bu qoidaga asosan 2,6,10,14,18,22,26 va hokazo π -elektron saqlagan tizimlar aromatik hisoblanadi. Masalan:



$$(n=1; 4 \cdot 1 + 2 = 6)$$

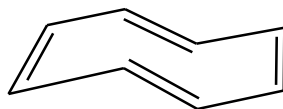
naftalin

$$(n=2; 4 \cdot 2 + 2 = 10)$$

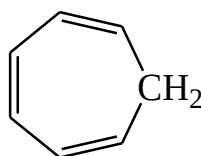
antratsen

$$(n=3; 4 \cdot 3 + 2 = 14)$$

Aromatik bo'lishi uchun halqali birikma molekulasida yassi bo'lishi shart, chunki shunday bo'lgandagina π -bog'larni hosil qiluvchi p-elektronlar orbitallari parallel bo'ladi va bir-birini qoplaydi. Aks holda tutashish buziladi, p-elektronlar bir-birini qoplay olmaydi va tizim aromatik xossalarini yo'qotadi. Masalan: siklooktatetrayen molekulasida yassi bo'lmaganligi uchun uning p-elektronlari tutashish hosil qila olmaydi va birikma aromatik xossalarga ega bo'la olmaydi:



Aromatik halqada π, π -tutashishda uzilish bo'lganda ham aromatiklik yo'qoladi. Masalan:



Aromatik uglevodorodlarning tabiiy manbalari

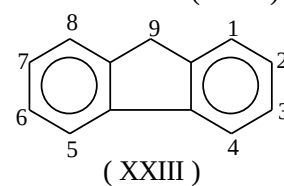
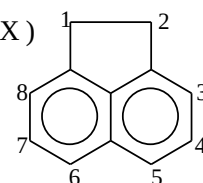
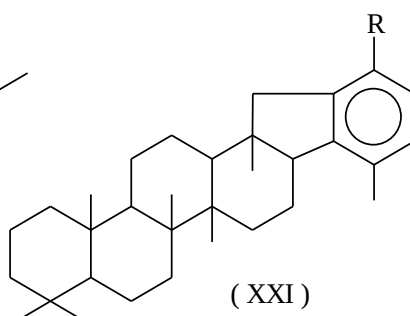
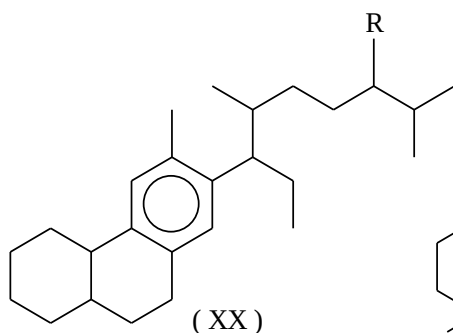
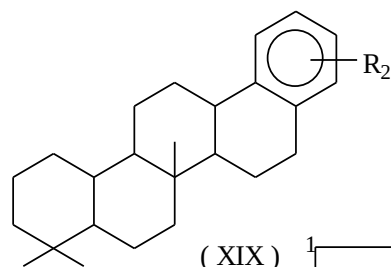
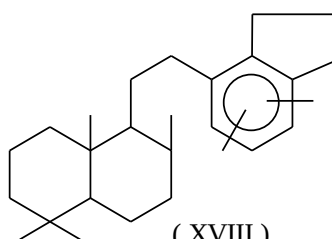
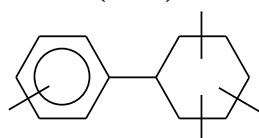
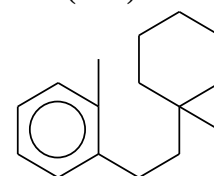
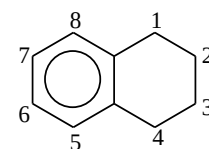
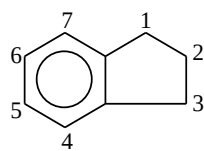
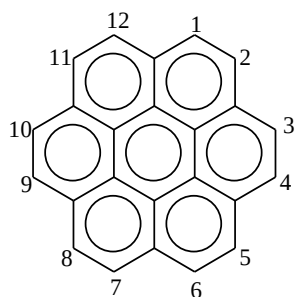
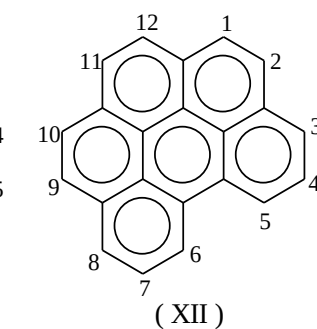
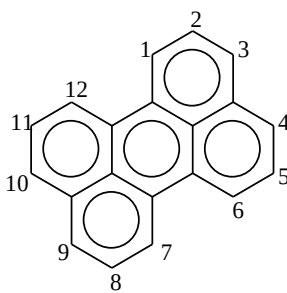
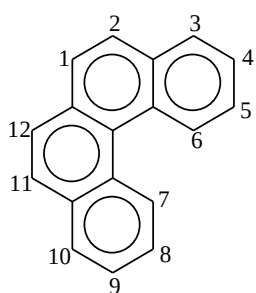
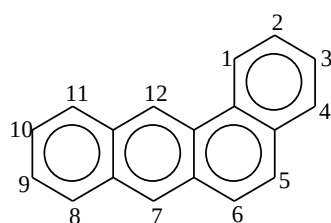
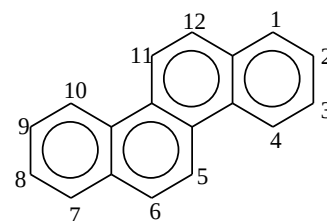
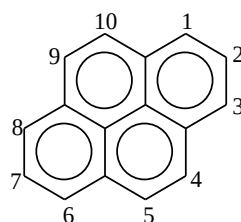
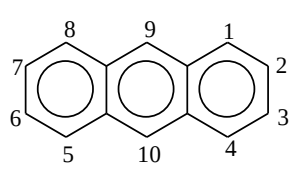
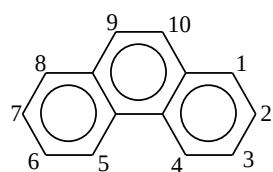
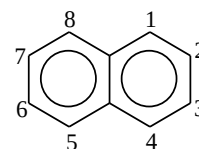
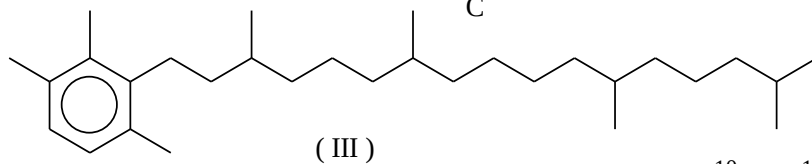
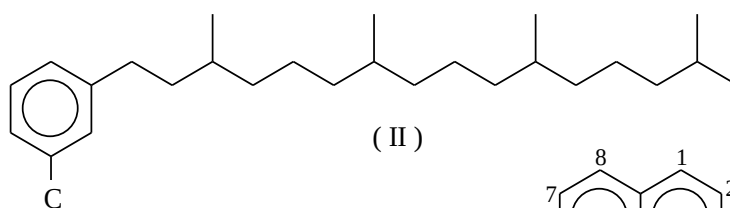
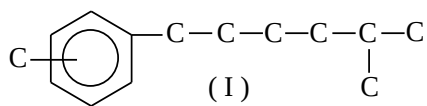
Aromatik uglevodorodlarning tabiiy manbalaridan biri neft hisoblanadi. Turli neftlardagi arenlar miqdori keng oraliqda o'zgaradi va u qoida bo'yicha 15 dan 50 % ni tashkil etadi. Neftlardan 400 ta namunasi tarkibini o'rganish natijasiga ko'ra, arenlarning o'rtacha miqdori kam parafinli neftlarda 37,4 % ni, o'rtacha parafinli neftlarda 30,6 % ni, yuqori parafinli neftlarda 20,8 % ni tashkil etadi. Qattiq uglevodorodlar miqdori kam parafinli neftlarda 1,0 % dan kam emas, o'rtacha parafinli neftlarda 1,0 dan 7,0 % gacha, yuqori parafinli neftlarda 7,0 % dan ortiq miqdorini tashkil etadi.

Neftdagi arenlar benzol va uning gomologlari, shuningdek bi- va polihalqali uglevodorodlardir. Neft tarkibidagi gibrid uglevodorodlar tashkil topgan faqat aromatik halqali birikmalar emas balki zanjirli alkanlar va to'yingan halqali birikmalar uchraydi.

Neft arenlarini o'rganish boshqa sinf uglevodorodlarini o'rganishga qaraganda ancha qulaydir. Ko'pchilik individual arenlar neft fraksiyalari tarkibidan turli usullar yordamida ajratib olinadi. Bu usullar ularning yuqori reaksiya qobiliyati, tanlab adsorbsiyalanishi, qutbli erituvchilarda erishi, yuqori suyuqlanish haroratini aniqlashga asoslanilgan.

1930–1960 yillarda amerikalik olim F.D. Rossi va shogirtlarini ko‘p yillik izlanishlari natijalariga asosan Poika–Siti (AQSH) nefti benzin fraksiyasi tarkibida 100 tadan ortiq arenlar borligi aniqlandi va identifikatsiya qilinib ajratib olindi. Benzin fraksiyasida asosan benzol, toluol va C_8 , C_9 arenlarning hamma nazariy mumkin bo‘lgan izomerlari ishtirok etadi. Poika–Siti (AQSH) neftida arenlarning nisbati $C_6 : C_7 : C_8 : C_9 = 1 : 3 : 7 : 8$ ga teng.

Turli neftlarning benzin fraksiyasida benzol uglevodorodlari miqdori qoida bo‘yicha, halqaga bog‘langan o‘rinbosarlar soni ortishi bilan ortadi, alkil zanjiri uzunligi ortishi bilan kamayadi. Poika–Siti (AQSH) neftida toluol, etilbenzol, propilbenzol, butilbenzol miqdori tegishlicha 0,51; 0,19; 0,09 va 0,026 % ni tashkil etadi.



Toluol, *m*-ksilol va paevdokumol (1,2,4-trimetilbenzol) benzin fraksiyasi arenlari hisoblanadi. Har xil neftlar turlari uchun individual arenlarni miqdoriy nisbatlari deyarli bir xildir. Masalan, hamma neftlarda uchlamchi butilbenzol miqdori psevdokumolga nisbatan taxminan 50 marotaba kamdir.

Benzolning S_{10} tarkibli gomologlari asosan 180–200 °C haroratda haydaladigan fraksiyada uchraydi. Ularning ichida tetrametil- va dimetiletil-hosilalar ko‘p uchraydi. Benzol qatori uglevodorodlari bi- va polihalqali arenlarga nisbatan yuqori fraksiyada qaynaydigan – kerosin, gazoil hatto moy fraksiyalarda ko‘p miqdorda uchraydi. O‘rta va yuqori haroratda qaynaydigan neft fraksiyalarida uchraydigan tipik tuzilishli arenlar molekulari va gibrid uglevodorodlar tuzilishi yuqorida keltirilgan (I–XXIII). Neftning 230 – 275 °C haroratda haydaladigan fraksiyadagi benzol uglevodorodlari tahlili shuni ko‘rsatdiki, asosan (I) tur tuzilishli ikki- yoki uch- almashingan hosilalar bitta yoki ikki metil guruhi saqlagan va uzunligi (6–8 ta uglerod atomi bo‘lgan) kuchsiz tarmoqlangan alkil zanjirli uglevodorodlarni saqlaydi. O‘rtacha fraksiyada hatto alkil o‘rinbosarli izopren tuzilishli II tur benzol hosilalari topildi. Bu uglevodorodlar β -karotin hosilalari bilan bevosita genetik bog‘langan.

Birta benzol halqasini saqlagan gibrid uglevodorodlarga indan (XIV) kiradi, u va uning gomologlari benzin fraksiyasida oz miqdorda topilgan. Kerosin fraksiyasidan esa tetralin (XV) va uning metil hosilasi ajratib olingan.

Neftda kam konsentratsiyada kondensirlanmagan halqali (XVI) yoki (XVII) turdagi fenilsiklogeksan tuzilishli uglevodorodlar borligi aniqlandi. Nisbatan yuqori haroratda qaynaydigan neft fraksiyalarida uchta (XVIII), to‘rtta (XIX) yoki beshta to‘yinmagan halqali (XXI) gibrid monoaromatik uglevodorodlar topildi, ular gopan qatori uglevodorodlari bilan genetik bog‘langandir. Steroid tuzilishli (XX) C_{19} – C_{20} monoarenlar ham identifikatsiya qilindi. Bu hamma uglevodorodlar izoprenoid alkil o‘rinbosarlarni saqlagan benzol hosilalari bo‘lib **relikt** birikmalarga kiradi, ular neftning organik kelib chiqishini tasdiqlaydi. Arenlarning konsentratsiyasi organizmda juda kam, ular tabiatda dastlabki biologik moddalarning uglerod skleti sezilarsiz darajada o‘zgarishi natijasida tabiiy katalizatorlar ishtirokida oson hosil bo‘lishi mumkin.

Dastlabki bioorganik molekula tuzilishini saqlagan holda neftning biogen tabiatini isbotlash, neft tarkibidagi biomarker – birikmalarini aniqlash natijasida amalga oshirildi, bu neft konlarini qidirishda katta amaliy ahamiyatga egadir. Al.A. Petrov va uning ilmiy xodimlari Rossiyaning 5 ta konidan 500 dan ortiq neft namunasini tahlil qilib C_{19} – C_{35} biomarker tarkibli birikmalarni o‘rgandilar.

Neftni kerosin fraksiyasi naftalin (IV) va uning gomologlarini saqlaydi. Metil hosila konsentratsiyasi almashinmagan naftalinga nisbatan yuqoridir. Neftda bifenil gomologlari topildi, ularning konsentratsiyasi naftalin qatori uglevodorodlarinikidan pastroqdir.

Gazoil fraksiyada gibril uglevodorodlar atsenaften (XXII), fluoren (XXIII) va ularning gomologlari uchraydi. Shuningdek bu fraksiya uch kondensirlangan halqali arenlar – fenantren (V), antratsen (VI) va ularning alkil hosilalarini saqlaydi. Neftda fenantren hosilalari antratsen hosilalariga nisbatan ko‘p miqdorda uchraydi, bu tegishli tuzilishlarni o‘simlik va hayvon to‘qimalarida nisbiy taqsimlanishiga to‘g‘ri keladi.

Neftning yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasida to‘rtta kondensirlangan halqali arenlar – piren (VII), xrizen (VIII), 1,2–benzantratsen (IX), 3,4–benzfenentren (X) topildi. Gibril uglevodorodlar 1–3 ta aromatik va bir nechta to‘yingan halqa saqlashi mumkin. Arenlarning alkil hosilalari 5–7 ta kondensirlangan aromatik halqali: perilen (XI), 1,12–benzperilen (XII), koronen (XIII) identifikatsiyalanganligi to‘g‘risida ma’lumot bor.

Neftda kondensirlangan halqalar soni ortishi bilan arenlarning miqdori kamayadi. Rossiyaning ba’zi turdagi neftlaridagi arenlarning o‘rtacha miqdori, arenlarning yig‘indisiga nisbatan ketirilgan.

Moddalar	foizi	Moddalar	foizi
Benzol	67,0	piren	2,0
Naftalin	18,0	antratsen	1,0
Fenantren	8,0	boshqa arenlar	1,0
Xrizen va benzfluoren	3,0		

Neft qoldiqlarida va yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyasida kondensirlangan arenlardan tashqari sikloalkil yoki fenilalkil fragmentli uzun alkil zanjirli birikmalar bi– va ko‘p yadroli tizimlar ishtirok etadi.

A.F. Dobryanskiy neftning chuqur metamorfizm fraksiyasi bo‘yicha arenlarning taqsimlanish tavsifi va miqdorini bir–biriga bog‘liqligini ko‘rsatdi. U hamma neftlarni uchta sinfga ajratishni taklif etdi:

- 1) neft, yuqori fraksiyada kondensirlanadigan politsiklik arenlar miqdori yuqori;
- 2) neft, o‘rtacha fraksiyada (250–450 °C) arenlar miqdori eng ko‘p;
- 3) engil metanli neft, 300 °C gacha fraksiyada arenlar kondensir–lanadi.

Sikloalkanlar va sikloalkanarenli neftlar doimo metamorfizm darajasi ortishi bilan alkil va polimetilen guruhlarning ajralishi natijasida maydalashib arenlar va gibrid uglevodorodlarni saqlaydi.

Metamorfizm darajasi faqat neft yoshiga bog‘liq bo‘lmay, uning joylashgan chuqurligiga va turini katalitik ta’siriga ham bog‘liq. Shunday qilib, joylashish chuqurligi hamda sohadagi anomal yuqori harorat ortishi bilan monohalqali arenlar konsentratsiyasi neftda ortadi.

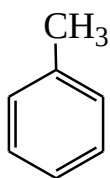
Neftning katagen hosil bo‘lish ko‘rsatkichi sifatida politsikloarenlar ba’zi izomerlarining nisbatidan foydalaniladi. α -metil(dimetil) almashingan tuzilishlar neft kam hosil bo‘lganda, neftni katagen nuqtai nazaridan β -metil(dimetil) almashingan uglevodorodlar nisbatan termodinamik barqarordir.

Neftni hosil bo‘lish bir necha indeksleri taklif qilingan, ular 2-metil va 1-metilnaftalin, hamda turli metilfenantrenlar yoki 3-metil- va 2-metilbifenillar nisbatlari bilan tavsiflanadi.

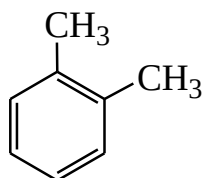
25.2. Benzol qatori uglevodorodlari

25.2.1. Nomlanashi

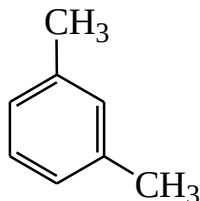
Benzol qatori uglevodorodlarini trivial, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlash mumkin:



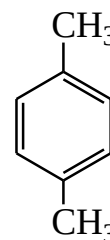
toluol,
metil-
benzol



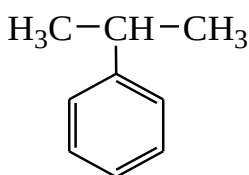
o-ksilol,
o-dimetilbenzol,
1,2-dimetilbenzol



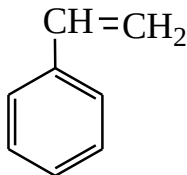
m-ksilol ,
m-dimetilbenzol,
1,3-dimetilbenzol



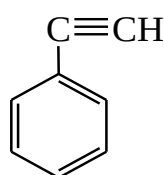
p-ksilol ,
p-dimetilbenzol,
1,4-dimetilbenzol



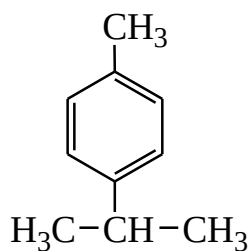
kumol,
izopropilbenzol



stirol,
vinilbenzol,
feniletilen

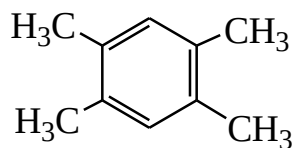


etinilbenzol,
fenilatsetilen



simol,

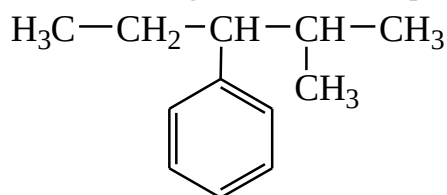
1-izopropil-4-metilbenzol



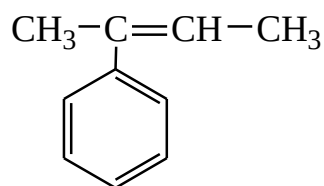
durol,

1,2,4,5-tetrametilbenzol

Yon zanjiri murakkab tuzilgan benzol qatori uglevodorodlari atsiklik uglevodorodlarning hosilasi deb qaraladi:

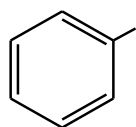


3-fenil-2-metilpentan

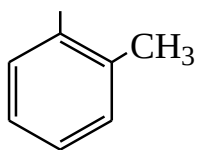


2-fenil-2-buten

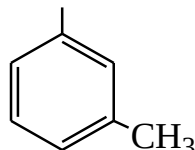
Bir valentli radikallarga **arillar**, ikki valentli aromatik radikallar esa **arilenlar** deyiladi:



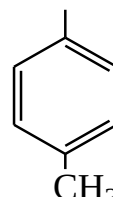
fenil



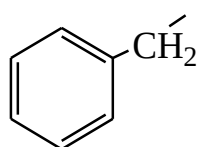
o-tolil



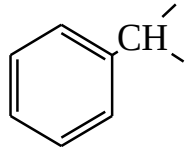
m-tolil



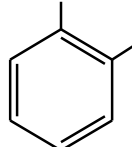
p-tolil



benzil



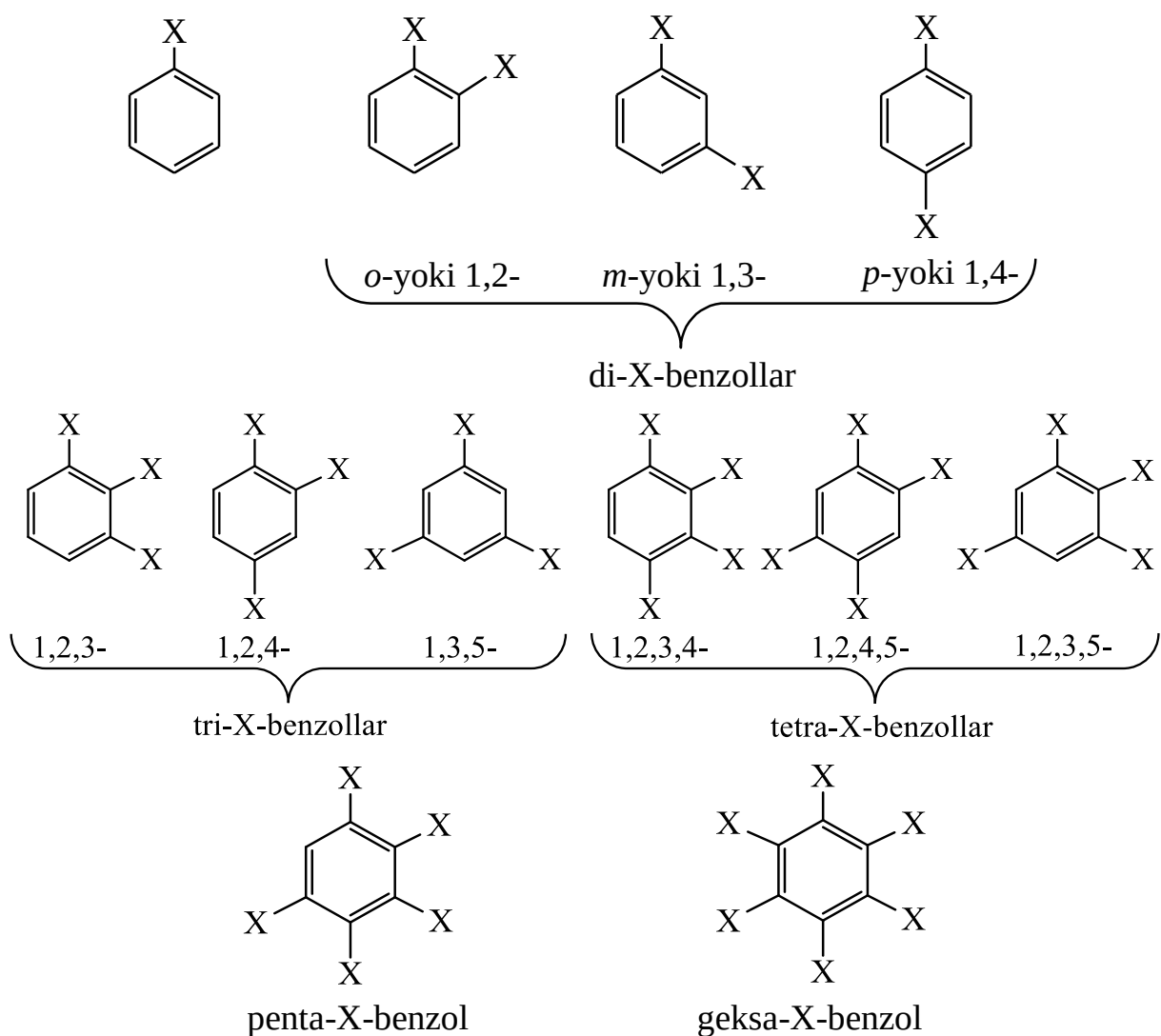
benziliden



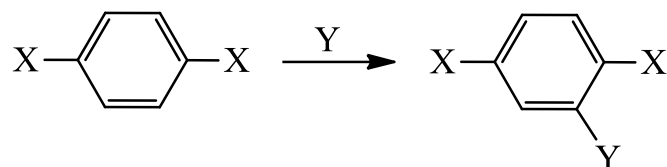
o-fenilen

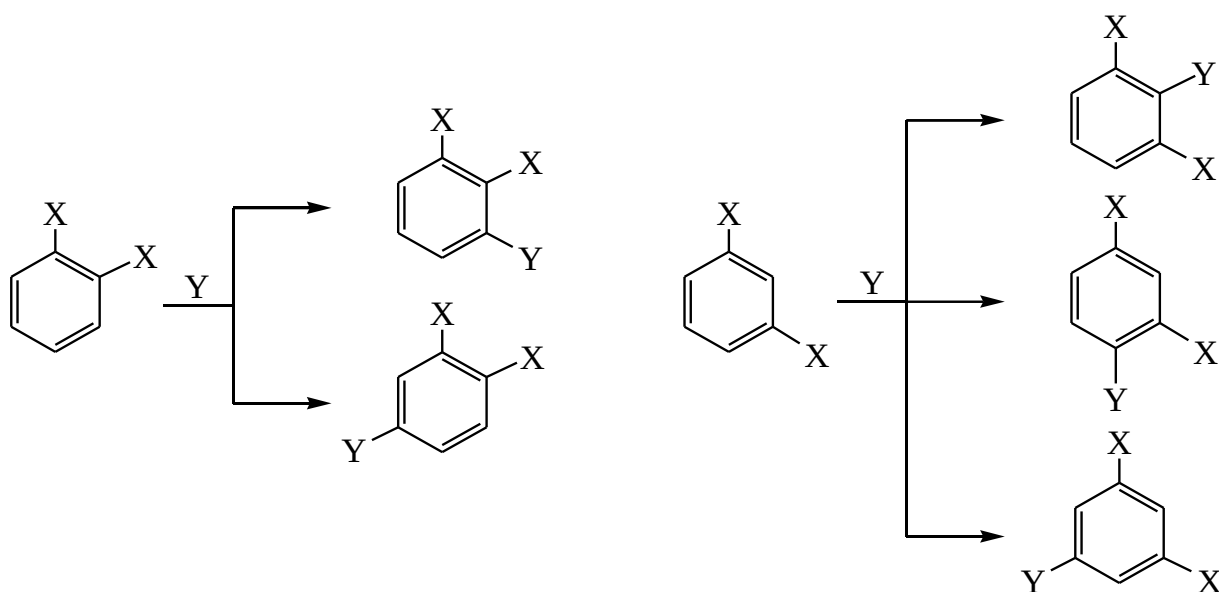
25.2.2. Izomeriyasi

Benzolning bir xil o'rinbosarlar (masalan X) tutgan bir, besh- va olti almashingan hosilalarining bittadan, ikki, uch va to'rt almashingan hosilalarining esa uchtadan izomeri bor:



Agar benzolning ikkita bir xil o‘rinbosari bor hosilasi molekulasiga uchinchi (boshqa xil) o‘rinbosar (masalan Y) kiritilsa ***o***-izomerdan ikkita, ***m***-izomerdan uchta, ***p***-izomerdan esa bitta uch almashingan izomer hosil bo‘ladi. (Kerner qoidasi):





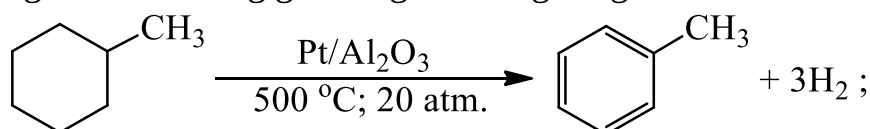
Halqasida uchta har xil o‘rinbosari bor benzol hosilasi o‘nta izomer holida uchraydi.

25.2.3. Olinish usullari

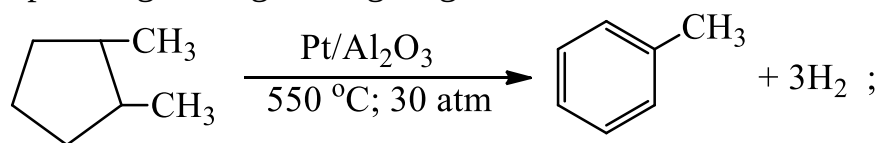
Aromatik uglevodorodlarning asosiy manbai hozirgi vaqtda neft (yaqin o‘tmishda toshko‘mir edi) hisoblanadi. Aromatik uglevodorodlar sanoatda neft sikloalkanlarini degidrogenlash va alkanlarini degidrosikllash reaksiyalari asosida olinadi. Bu jarayonlar neftning katalitik riformingi deb yuritiladi.

Neft uglevodorodlarining benzin fraksiyasi bilan vodorod aralashmasi 450-550°C harorat va 10-40 atm. bosimda Pt/Al₂O₃ ustidan o‘tkazilganda quyidagi uch tip reaksiya borib, aromatik uglevodorodlar hosil bo‘ladi.

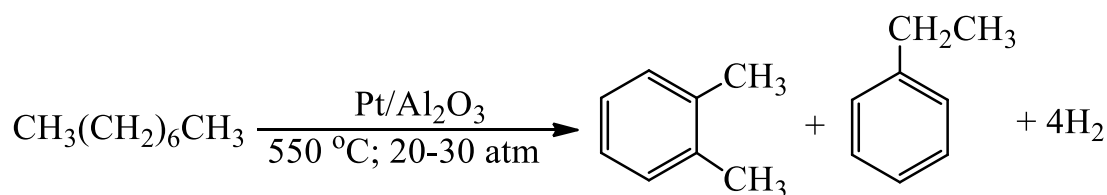
1) siklogeksan va uning gomologlarini degidrogenlanishi:



2) siklopentan gomologlarining degidroizomerlanishi:

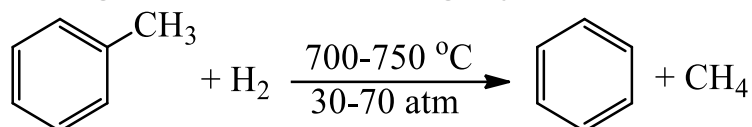


3) olti va undan ko‘p uglerod atomi bor alkanlarning degidrogenlanishi:

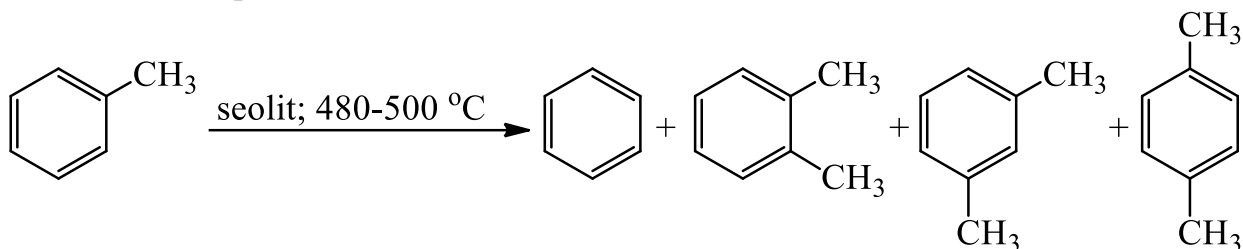


Yuqori haroratda olib boriladigan katalitik riformingda aromatik uglevodorodlar bilan bir qatorda hosil bo‘ladigan koks katalizatorni zaharlaydi.

Shuning uchun katalitik riforming vodorod bosimi ostida olib boriladi. Neft xomashyosida arenlar 10-15% dan oshmaydi. Katalitik riforming natijasida ularning miqdori 50-65% gacha ko'payadi. Individual arenlar (benzol, toluol, ksilollar va hokazolar) riforming mahsulotlarini rektifikatsion kolonnalarda haydash bilan ajratiladi. Hozirgi vaqtda sanoatda 90% benzol va uning gomologlari neftni katalitik riformingi natijasida olinmoqda. Bugungi kunda toluol sanoat talabiga nisbatan ko'p miqdorda ishlab chiqarilmoqda. Shuning uchun uning muayyan miqdorini degidrodemetillab benzolga aylantiriladi:



Kislotali tabiatga ega katalizatorlar ishtirokida toluoldan benzol hamda *orto*-, *meta*- va *para*-ksilollar aralashmasi olinadi:



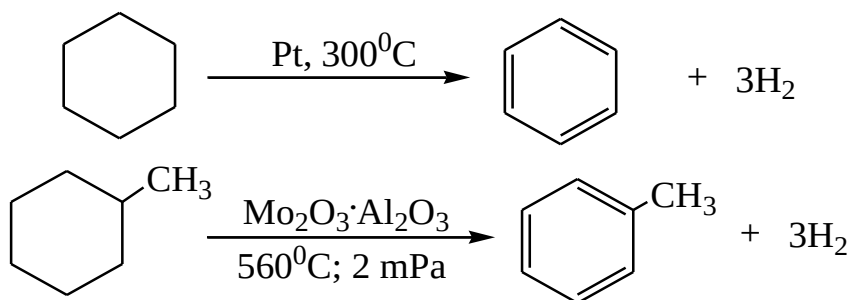
o-, *m*- va *p*-ksilollar haydash bilan ajratiladi.

Keyingi o'ttiz yilda toshko'mirdan aromatik uglevodorodlarni olish keskin (10-20%gacha) qisqardi. Shunga qaramay toshko'mirni kokslash aromatik uglevodorodlarning muhim manbai bo'lib qolmoqda. Ayrim aromatik uglevodorodlar sanoatda faqatgina shu yo'l bilan olinadi.

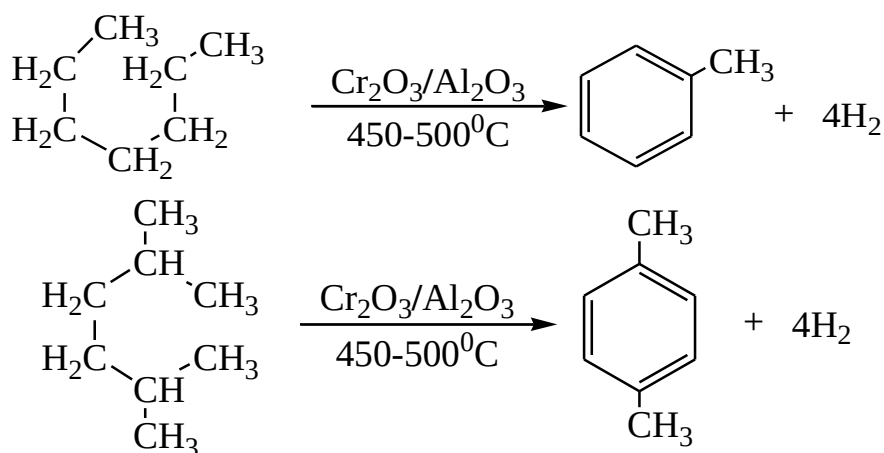
Toshko'mirni koks pechlarida havoni kiritmasdan 1000-1200°Cda qizdirganda koks, koks gazlari, toshko'mir smolasi va ammiakli suv hosil bo'ladi. Koks gazlarida 30-40 g/m³ arenlar (benzol, toluol, ksilollar), shuningdek metan, vodorod, etilen, azot, CO va CO₂ bo'ladi. Hozirgi kunda toshko'mirni quruq haydash bilan olinadigan benzolning qariyb 90 foizi koks gazlaridan, qolgani esa toshko'mir smolasidan ajratiladi. Toshko'mir smolasini 80-170°C da fraksiyalab haydash bilan benzol, toluol, ksilollar, etilbenzol, mezitilen, stirol va piridin, 170-250°Cda haydaladigan fraksiyadan esa naftalin, 1- va 2-metilnaftalinlar, bifenil, fenol, krezollar olinadi. 270-360°Cda antratsen, fenantren, tetratsen, atsenafren, fluoren va boshqa aromatik birikmalar, shuningdek, geterosiklik birikmalar (indol, xinolin, izoxinolin) haydaladi. Qoldig'ini vakuumda haydash bilan xrizen, piren, akridin, karbazol va boshqa polisiklik birikmalar ajratib olinadi. Toshko'mir smolasida 500 ga yaqin birikma borligi aniqlangan, lekin ularning soni 10 mingga yetadi deb taxmin qilinadi.

Sintetik usullar

1. Hidroaromatik uglevodorodlarni katalitik degidrogenlash:

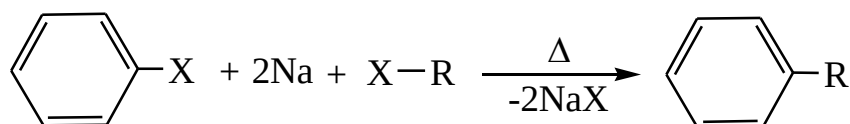


2. Alkanlarni degidrotsikllash yoki aromatlash(R. L. Moldavskiy, B.A. Kazanskiy, B. A. Plate):



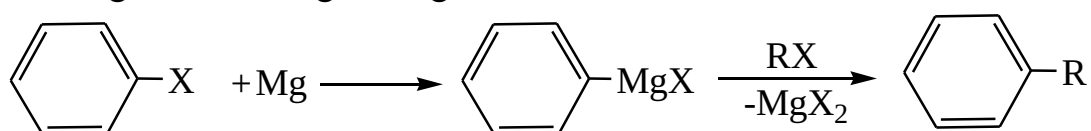
3. Vyurs-Fittig reaksiyasi (1863-yil):

Galogenbenzol va galogenalkanlarga natriyni ta'sir ettirib, alkilbenzollar olinadi:

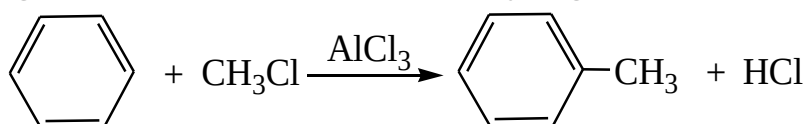


Bu reaksiyada qo'shimcha mahsulotlar sifatida bifenil va alkanlar hosil bo'ladi, lekin ularni alkilarenlardan oson ajratish mumkin.

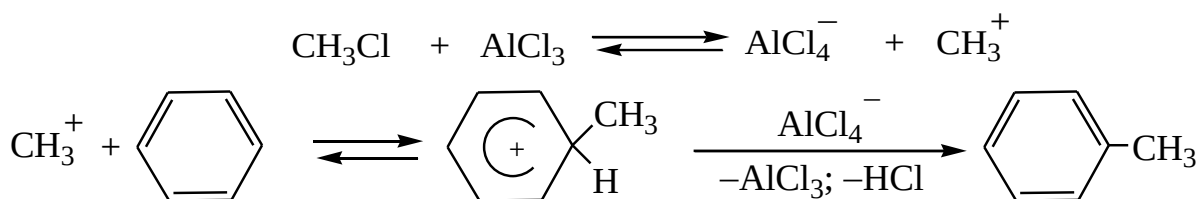
4. Vyurs-Grinyar reaksiyasi.Fenilmagniygalogenidlarga galogenalkanlarni ta'sir ettirganda benzol gomologlari hosil bo'ladi:



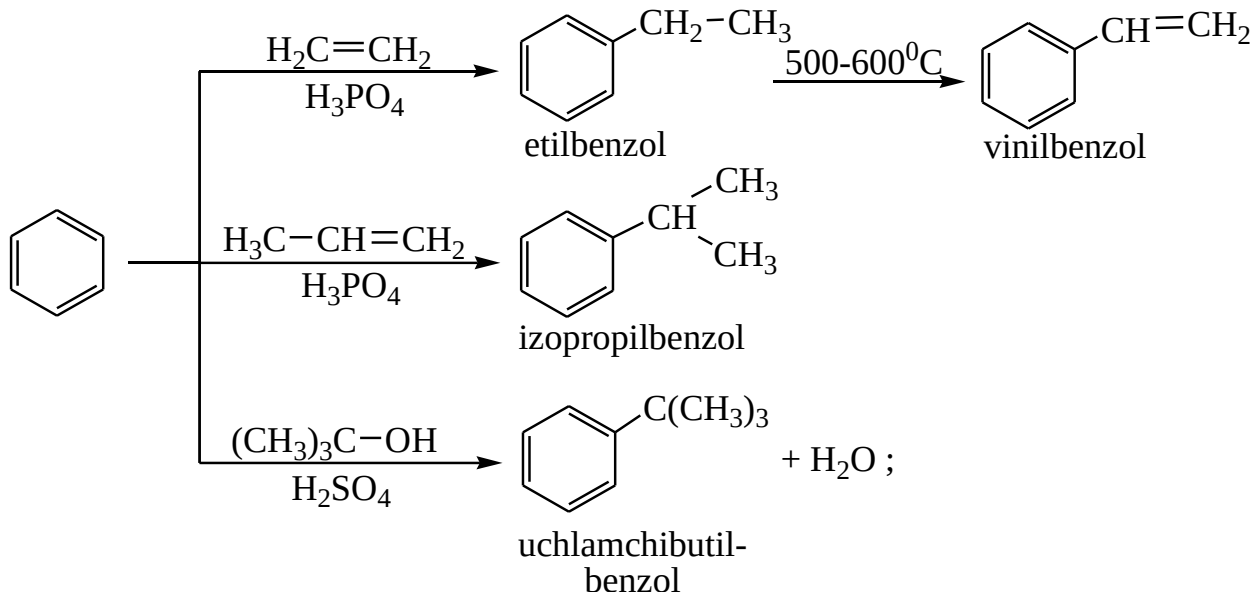
5. Fridel-Krafts reaksiyasi (1877-yil). Arenlar alyuminiy xlorid ishtirokida galogenalkanlar bilan alkillash reaksiyasiga kirishadi:



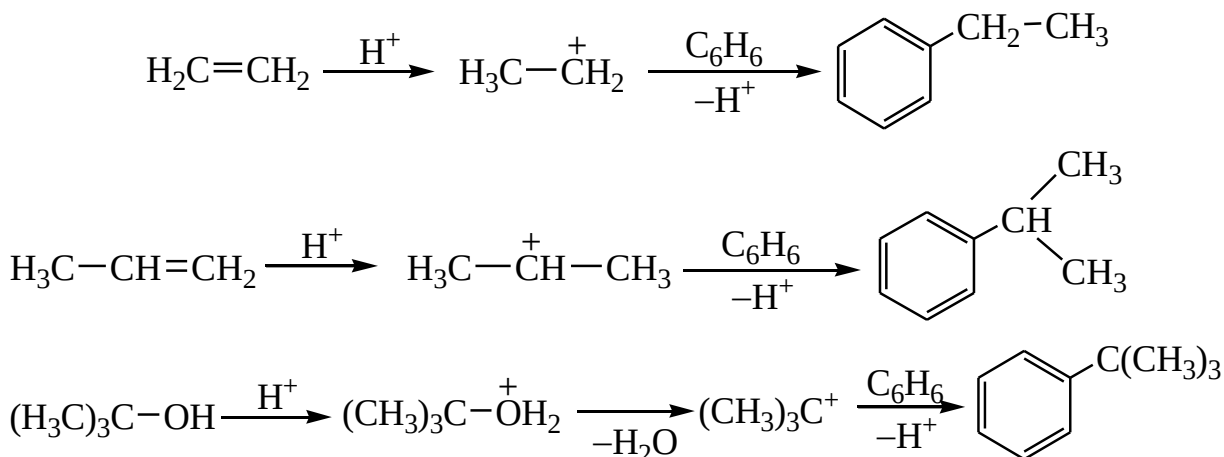
Bu S_E reaksiyada $^+CH_3$ elektrofil reagentdir:



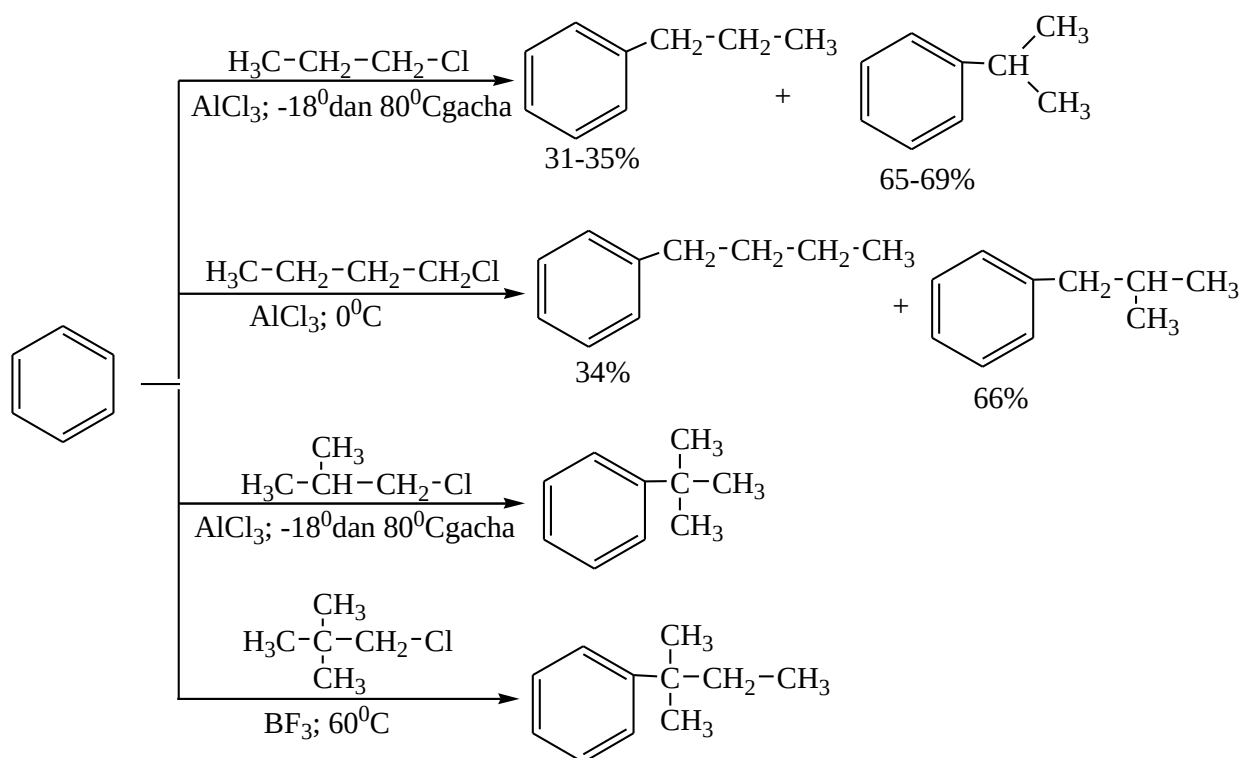
Fridel-Krafts bo'yicha alkilashda katalizator sifatida $AlCl_3$ o'rnida $AlBr_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ alkillovchi reagentlar sifatida esa H_3PO_4 , H_2SO_4 yoki HF ishtirokida alken va spirtlar ham ishlatiladi:



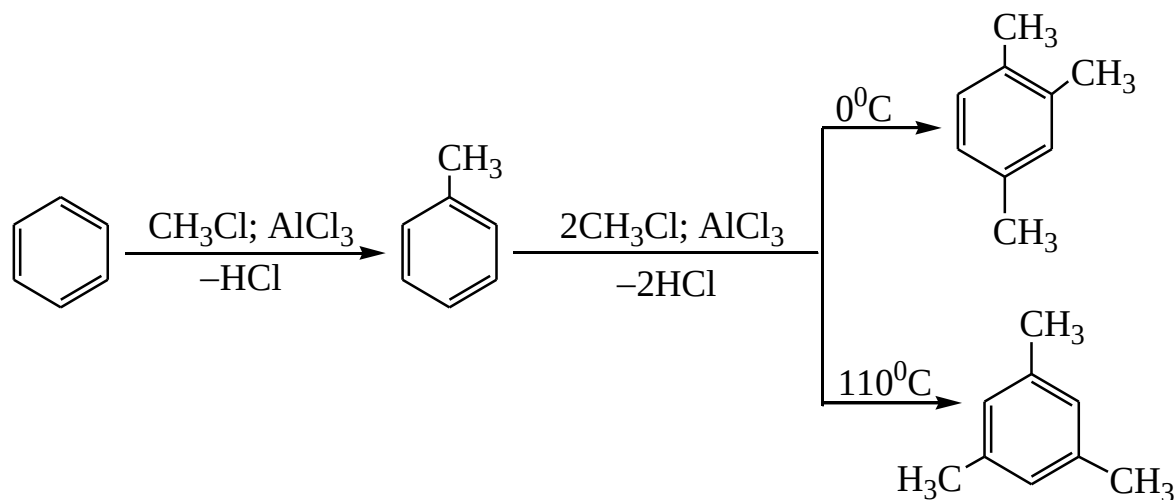
Bu reaksiyalarda ham alken va spirtga kislota protonining birikishidan hosil bo'ladigan karbkation, aromatik halqaga hujum qiladi:



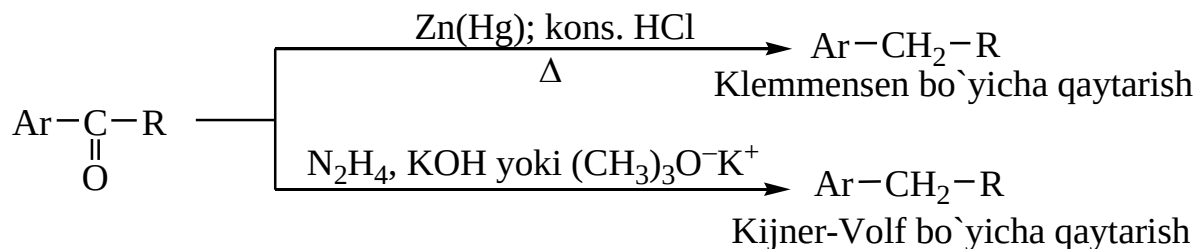
Fridel-Krafts reaksiyalarida hosil bo'ladigan birlamchi karbkationlar o'zlariga nisbatan barqaror bo'lgan ikkilamchi yoki uchlamchi karbkationlarga qayta guruhlanadi, keyin ikkilamchi va uchlamchi karbkationlar aromatik halqani alkilaydi. Buni quyidagi reaksiyalar mahsulotlarining unumidan bilsa bo'ladi:



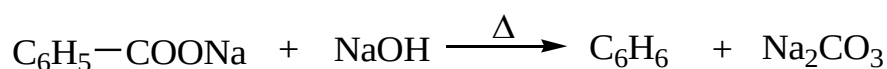
Benzol toluol va ksilollarga nisbatan qiyin alkillanadi. Alkillash reaksiyalarida ko'pincha di va trialkilbenzollar ham hosil bo'ladi:



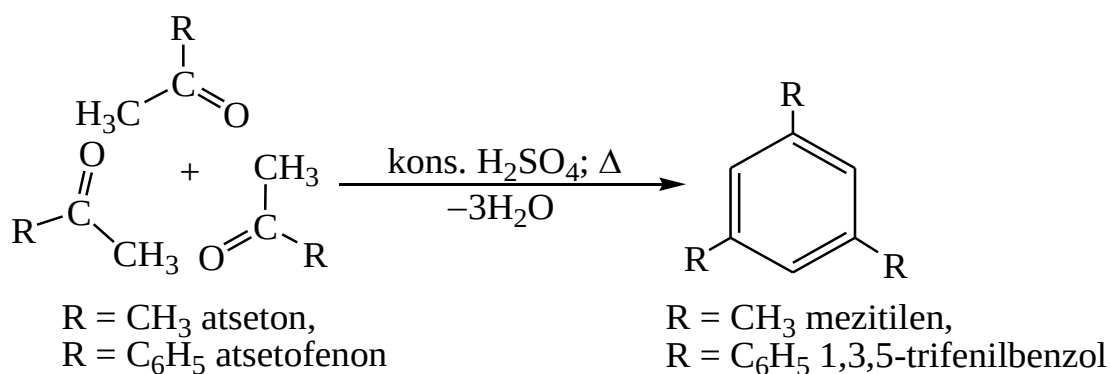
6. Alkilarilketonlarni qaytarish:



7. Aromatik kislotalar tuzlaridan olish:



8. R-CO-CH₃ tipidagi ketonlardan sintez qilish:



9. “Qaytmas kataliz” reaksiyasi bilan siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlaridan olish

25.2.4. Fizikaviy xossalari

Benzol va uning gomologlari suvda erimaydigan, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydigan, o‘ziga xos hidli suyuqlikdir. Arenlar alkanlar va sikloalkanlarga qaraganda sezilarli darajada yuqori zichlik va sindirish ko‘rsatkichiga ega. Arenlar molekulasi kuch maydonida bug‘lanish issiqligi nisbati yoki molekula yuza maydoni va hajmi bo‘yicha ta’sirlashuv erkin energiyasi to‘yingan uglevodorodlarga qaraganda yuqoriligi bilan tavsiflanadi. Shuning uchun arenlar qutbli adsorbentlarga yaxshi adsorbsiyalanadi va ko‘pchilik qutbli erituvchilarda tanlab eriydi. Neftda oz miqdorda uchraydigan ba’zi arenlarning fizikaviy xossalari 10.1–jadvalda keltirilgan.

Poliftorsaqqlagan alifatik va alitsiklik birikmalar bundan mustasno bo‘lib, aromatik uglevodorodlarga nisbatan to‘yingan uglevodorodlarda yaxshi eriydi. Bu guruh erituvchilar boshqa qutbli birikmalardan farq qilib, nafaqat arenlar, balki to‘yingan uglevodorodlarga solishtirilganda molekulaning kichik kuch maydoni bilan tavsiflanadi. Birikmalarning o‘zaro eruvchanligi, qoida bo‘yicha qanchalik yuqori bo‘lsa, ular molekulasi kuch maydoni farqlanishi shunchalik kam bo‘ladi.

25.1–jadval

Arenlarning fizikaviy xossalari

Uglevodorod	ρ^{20} , kg/m ³	t_{qayn} , °S 0,1 MPa	t_{kr} , °S	n_D^{20}
Benzol	879,0	80,1	5,52	1,5011
Toluol	866,9	110,6	–95,0	1,4969
o–ksilol	880,2	144,4	–25,2	1,5054
m–ksilol	864,2	139,1	–47,9	1,4972

n–ksilol	861,0	138,4	13,3	1,4958
etilbenzol	867,0	136,2	–95,0	1,4959
Gemimellitol (1,2,3–trimetilbenzol)	894,4	176,1	–25,4	1,5139
Psevdokumol (1,2,4–trimetilbenzol)	875,8	169,4	–43,8	1,5048
Mezitilen (1,3,5–trimetilbenzol)	865,2	164,7	–44,7	1,4994
Kumol (izopropilbenzol)	861,8	152,4	–96,0	1,4914
Propilbenzol	862,0	159,2	–99,5	1,490
Prenitol (1,2,3,4–tetrametilbenzol)	905,2	205,0	–6,2	1,5303
Durol (1,2,4,5–tetrametilbenzol)	–	196,8	79,2	–
Izodurol (1,2,3,5–tetrametilbenzol)	890,4	198,2	–23,7	1,5130
Bifenil	–	255,6	69,0	–
Naftalin	–	218,0	80,3	–
Fenantren	–	340,1	99,2	–
Antratsen	–	342,3	216,0	–

Agar kristallanish (suyuqlanish) harorati qanchalik yuqori bo‘lsa, molekulalar shunchalik simmetrik bo‘ladi va kristall panjarada zich joylashadi. SHunday qilib, ksilol izomerlaridan *n*–ksilol nisbatan simmetrik bo‘lib, u boshqa izomerlarga nisbatan yuqori kristallanish haroratiga, durol esa boshqa assimmetrik tetrametilbenzollarga nisbatan yuqori suyuqlanish haroratiga ega. Simmetrik benzol molekulasiga birta metil guruhi kiritilsa, uning kristallanish harorati 100 °C ga kamayadi. Antratsen turdagi chiziqsimon annelirlangan benzol halqali kondensirlangan arenlar fenantren turdagi angulyar izomerlarga nisbatan sezilarli darajada yuqori suyuqlanish haroratiga ega.

Arenlarning izomerlarida qaynash harorati sezilarsiz darajada farq qilidi. Yuqori dipol momentiga ega qator alkil guruhli izomerlar qaynash harorati quyidagi qator bo‘yicha amalga oshadi (*o*–ksilol, gemimellitol, prenitoli).

Metil guruhlar soni ortishi bilan alkilbenzollar qovushqoqligi va zichligi ortadi, qovushqoqlik indeksi esa kamayadi. Bir xil uglerod atomlariga ega bo‘lgan benzolning polimetil hosilalari zichligi alkilbenzollarga nisbatan yuqoridir, bu ularda molekulalararo ta’sir yuqoriligi bilan tushuntiriladi.

Arenlar yuqori detonatsiya barqarorligi – yuqori oktan sonini namoyon qiladi. Arenlarning molekulyar massasi ortishi ularning detonatsiya barqarorligiga kam ta’sir etadi. Meta – va para– holatdagi metil guruhi miqdori oktan soni ortishiga, orto – holatdagisi esa kamayishiga olib keladi. Arenlar kichik setan sonini qiymati, alangalanish yomonligi bilan tavsiflanadi. 1–metilnaftalinning setan soni nolga teng. Shuning uchun tez yuradigan dizellarda arenlar miqdori yuqori bo‘lgan yoqilg‘i qo‘llanilmaydi. Neftdagi geteroatomli birikmalarning π –komplekslar hosil

qilishi yoki molekulalarning o'ziga xos ta'sirlashuvidan bir-biri bilan assotsialanishi natijasida arenlar vodorod bog'larini hosil qilish qobiliyatiga ega. Polihalqali arenlar ignasimon yoki yupqa qavatli tuzilishli elementlar hosil qilish qobiliyati mavjud. Hosil bo'lgan ustmolekulyar tuzilish izotrop massadan katta tartibliligi, zichligi va erituvchilarda kam erishi bilan farq qiladi.

25.2-jadval

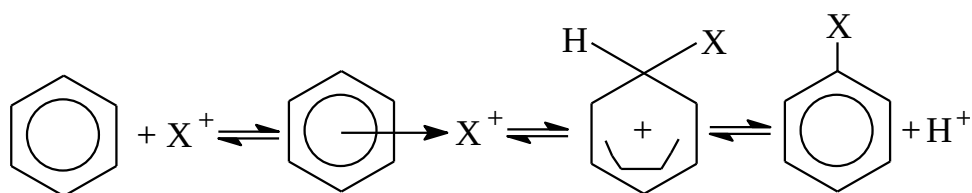
Benzol qatori arenlarining fizikaviy doimiyliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	d_4^{20}
Benzol	5,5	80,1	0,8790
Toluol	-95	110,6	0,8669
Etilbenzol	-94,9	136,2	0,8670
<i>o</i> -Ksilol	-29	144,4	0,8802
<i>m</i> -Ksilol	-53,6	139,1	0,8641
<i>p</i> -Ksilol	13,2	138,4	0,8610
Kumol	-96,9	152,4	0,8618
Mezitelen	-52,7	164,7	0,8651
Vinilbenzol	-30,6	145,2	0,9090
Fenilatsetilen	-44,8	142,4	0,9295

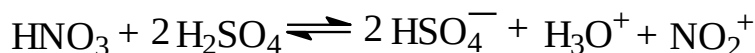
Benzol va alkilbenzollarning ultrabinafsha spektrlarida 170-210 nm sohada intensiv, 240-270 nm sohada esa intensivligi kam yutilish bo'ladi. Benzol va uning gomologlar IQ spektrida C=C bog'larning aromatik valent tebranishlari 1500-1600 sm^{-1} , C-H bog'larning valent tebranishlari 3000-3050 sm^{-1} , deformatsion tebranishlari esa 700-900 sm^{-1} sohada kuzatiladi. PMR spektrlarida benzol halqasi protonlarining signallari kuchsiz maydonda ($\delta=6,5-8,5$ m.h.) kuzatiladi. Benzol va uning gomologlari mass-spektrlarida molekulyar ion intensiv cho'qqi beradi. Alkilbenzolning mass-spektrlarida maksimal cho'qqi tropiliy ioni C_7H_7^+ ($m/b=77, 65, 53, 50$ va 39) bo'lgan ionlarning fragmentlari ham xarakterli hisoblanadi.

25.2.5. Kimyoviy xossalari

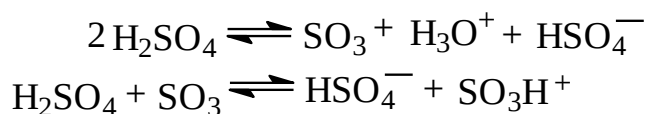
Arenlar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari: nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel–Krafts bo'yicha alkilash va atsillash, nitrozirlash va boshqalar tavsiflidir. Bu reaksiyalarning mexanizmi bir xil:



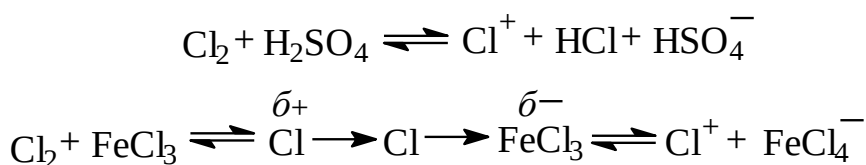
Elektrofil almashinish kislotali – asosli reaksiya bo‘lib, unda hujum qiluvchi elektrofil zarracha X^+ qayta tiklanadi. Nitrolash reaksiyasida nitrat va sulfat kislota ta’sirlashuvidan hosil bo‘lgan nitroniy kationi elektrofil hisoblanadi:



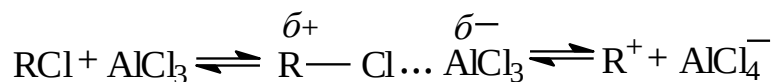
Sulfolashda konsentrlangan sulfat kislota ionlanishidan hosil bo‘lgan SO_3 elektrofil reagent, oltingugurt atomi yoki SO_3H^+ elektrofil hisoblanadi.



Galogenlashda kuchli kislotalar yoki Lyuis kislotalari (FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 va h.k.) ishtirokida musbat zaryadlangan galogen ioni hosil bo‘ladi:



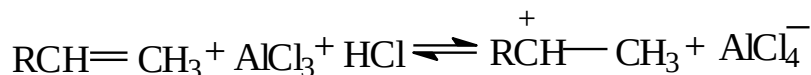
Fridel–Krafts bo‘yicha alkillashda Lyuis kislotalari katalizator sifatida ishtirok etadi, karbkation ionlanishi natijasida dastlab alkilgalogenidlar qutblangan komplekslarni hosil qiladi:



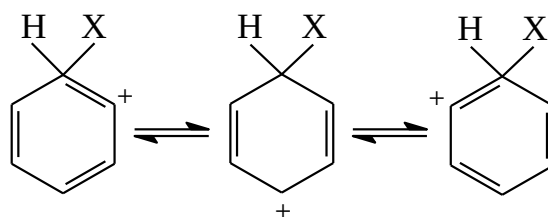
Alkenlarni alkillashda ham karbkation hosil bo‘ladi:



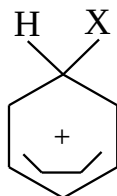
Yoki aproton kislotalar sokatalizator sifatida ishtirok etadi:



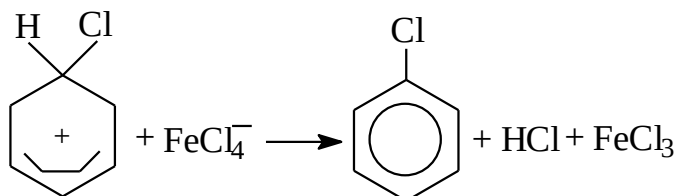
Yuqorida ko‘rsatilgan elektrofil X^+ tezda aromatik birikma molekulasini bilan π -kompleksni, so‘ngra ular izomerlanib bir necha barqaror σ -kompleksni hosil qiladi. σ -kompleksda elektrofil reagent molekula bilan kovalent bog‘ orqali bog‘langan. Natijada aromatik halqada to‘liq musbat zaryad vujudga keladi. Bunda uglerod atomlaridan biri sp^2 gibridlanish holatidan sp^3 gibridlanish holatiga o‘tadi:



Benzolon ioni tuzilishini shartli ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

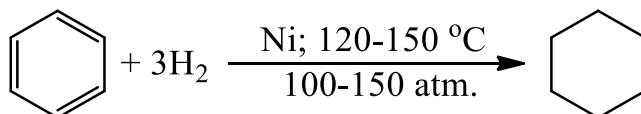


Reaksiyaning oxirgi bosqichi σ -kompleksdan proton ajralib chiqishi bilan almashingan aren molekulasini hosil bo'ladi, masalan:



Shved kimyogari L. Melander elektrofil almashinish reaksiyasi mexanizmini o'rganishda izotop usulini qo'lladi. Nishonlangan deytriy va tretiyli birikmalarda ham almashinish reaksiyasi vodorod saqlagan analoglari bilan bir xil tezlikda boradi, bu ko'pchilik reaksiyalar uchun xos bo'lib (sulfolanish reaksiyasidan tashqari), unda izotop kinetik effekt sezilarli darajada kuzatilmaydi. Uglerod-deyteriy va uglerod-tretiy bog'lari uzilish energiyasi, S-N bog'i energiyasiga qaraganda yuqoriligini hisobga olgan holda, xulosa qilish mumkinki, elektrofil almashinish reaksiyasining oxirgi bosqichi proton ajralishi belgilangan chegara emas. Tegishli, nisbatan sekin bosqich, hal etuvchi bosqich oraliq birikmaning hosil bo'lish bosqichi hisoblanadi. Ma'lumki, π -kompleks hosil bo'lishi-tez jarayon, shunday qilib eng sekin boradigan bosqich π -kompleksning σ -kompleksga izomerlanishi-dir.

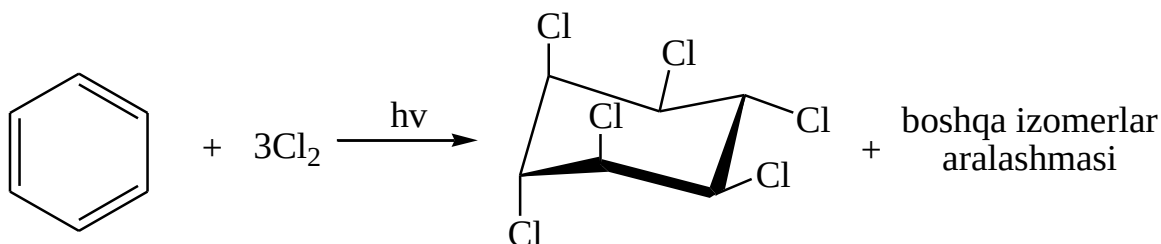
Gidrogenlash. Benzol halqasi alken qo'sh bog'i va alkin uch bog'iga nisbatan qiyin gidrogenlanadi. Benzol va uning hosilalarini siklogeksan hosilalarigacha gidrogenlash Reney nikeli ishtirokida, 120-150°C haroratda va 100-150 atm. bosimda boradi:



Benzol halqasining katalitik gidrogenlanishini birinchi va ikkinchi bosqichda to'xtatib, qisman gidrogenlangan siklogeksen va siklogeksadiyenlarni ajratib

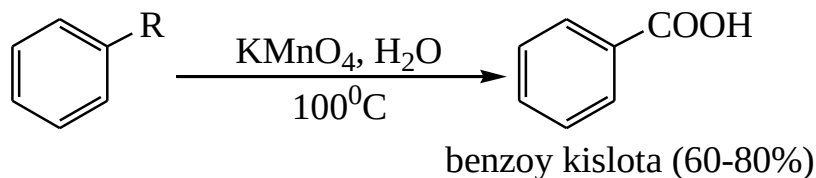
olishning iloji yo‘q, chunki ular aromatik birikmaga nisbatan katta tezlikda gidrogenlanadi.

Xlorning birikishi. Benzolga xlorning radikal birikishidan geksaxlortsiklogeksan hosil bo‘ladi. Bu birikmaning sakkizta fazoviy izomeri bo‘lib, ulardan bittasi geksaxlorandir. Izomerlar aralashmasida 18% gacha geksaxloran (lindan, gammeksan) bo‘ladi. U odam va hayvonlar uchun juda zaharli bo‘lgani sababli, hozirgi kunda ishlab chiqarilmaydi:



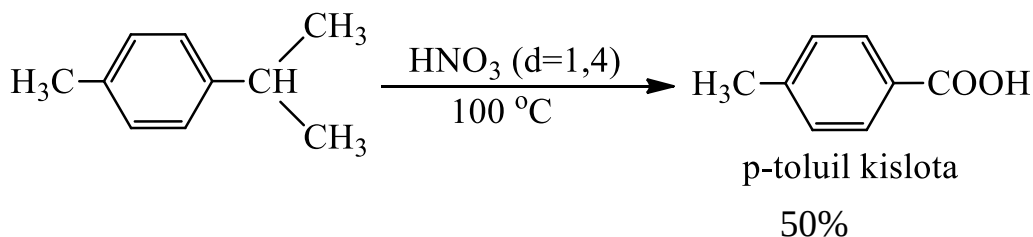
Oksidlash. Benzol halqasi ko‘pchilik oksidlovchilar ta’siriga chidamli, lekin alkilbenzollarning alkil guruhlarini $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$, KMnO_4 , 20-40% li HNO_3 kabi oksidlovchilar ta’sirida oson oksidlanib, aromatik karbon kislotalarni hosil qiladi.

Alkilbenzollar yon zanjirini karboksilgacha oksidlash uchun kaliy permanganatning suvdagi eritmasi ko‘p qo‘llaniladi:

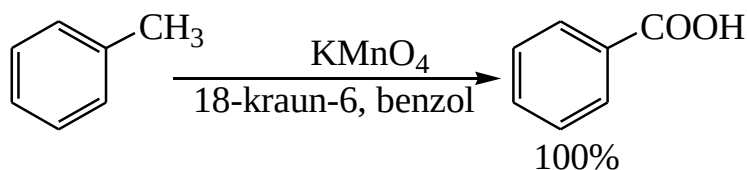


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{izo-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_3\text{H}_7$ va hokazo.

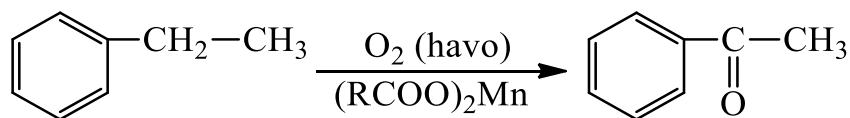
Suyultirilgan nitrat kislota alkilbenzollarning yon zanjirini tanlab oksidlaydi:



Qattiq kaliy permanganatning benzolda 18-kraun-6-poliefir ishtirokida qisman erishidan hosil bo‘ladigan eritmada alkilbenzollarni oksidlashda keng qo‘llaniladi:



Etilbenzol havo kislorodi va marganets tuzlari katalizatorligida oksidlansa atsetofenon hosil bo‘ladi:

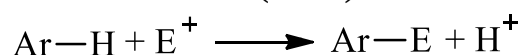


Benzol halqasini oksidlash uchun qattiq sharoit talab qilinadi. Masalan, benzolni V_2O_5 katalizatorligida havo kislorodi bilan yuqori haroratda oksidlab, malein angidridi olinadi(395-bet.).

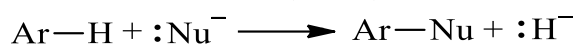
Almashinish reaksiyalari.

Aromatik almashinish reaksiyalari uchga bo‘linadi:

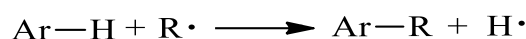
1. Elektrofil aromatik almashinish ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$):



2. Nukleofil aromatik almashinish ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$):



3. Radikal aromatik almashinish ($\text{S}_{\text{R}}\text{Ar}$):

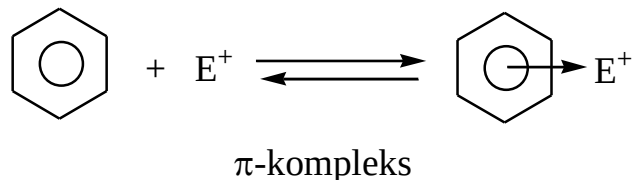


Aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari eng xarakterli bo‘lib, ularning mexanizmlari va organik sintezda qo‘llanilishi har tomonlama o‘rganilgan. Elektrofil reagentlarni oddiylilik uchun E^+ bilan belgilasak-da, ularda zaryadning bo‘lishi shart emas, zaryadlanmagan elektrondofitsitli elektrofillar (masalan, SO_3 , $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ va hokazo) ham bor. Elektrofillar shartli ravishda kuchli (nitroniy ioni NO_2^+ , Cl_2 yoki Br_2 ning FeCl_3 , AlBr_3 , AlCl_3 , SbCl_5 va boshqa Lyuis kislotalari bilan komplekslari, H_2OCl^+ , H_2OBr^+ , RSO_2^+ , HSO_3^+ , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$); o‘rtacha kuchdagi (alkilgalogenidlar yoki atsilgalogenidlarning Lyuis kislotalari bilan komplekslari $\text{RCl}\cdot\text{AlCl}_3$, $\text{RCOCl}\cdot\text{AlCl}_3$) va kuchsiz (diazoniy $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, iminiy $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ va nitrozoniy NO^+ kationlari, CO_2) elektrofillarga bo‘linadi.

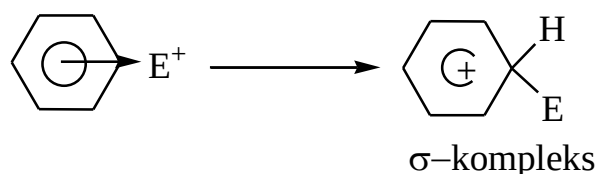
Kuchli elektrofillar halqasida elektrodonor o‘rinbosari bor benzol hosilalari bilan ham, shuningdek, elektronakseptor o‘rinbosarlarni tutgan benzol qatori birikmalari bilan ham reaksiyaga kirisha oladi. O‘rtacha kuchdagi elektrofillar halqasida elektrondonor (faollashtiruvchi) o‘rinbosar va halqa faolligini bir muncha kamaytiradigan galogen atomlarini tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishadi, lekin $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COR}$, $-\text{CN}$ kabi kuchli elektronakseptor o‘rinbosarlarni tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishmaydi. Kuchsiz elektrofillar esa faqat juda kuchli elektrondonor o‘rinbosarlar ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{O}^-$ va hokazo)ni tutgan benzol hosilalari bilangina reaksiyaga kirisha oladi.

25.3.6. Elektrofil aromatik almashinish mexanizmi

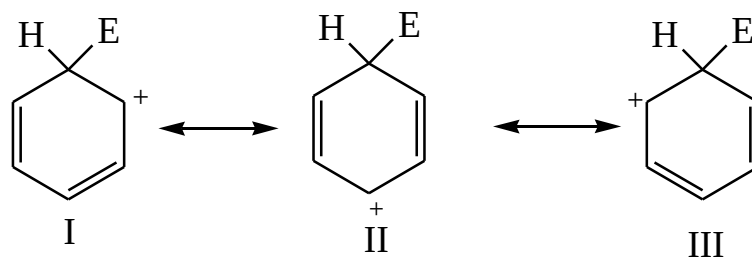
Aromatik qatorda elektrofil almashinish reaksiyalari (S_EAr) bir necha bosqichda boradi. Dastlab, elektrofil reagent aromatik birikmaning delokallashgan π -orbitallari bilan o‘zaro ta’sirlashib, π -kompleksni hosil qiladi:



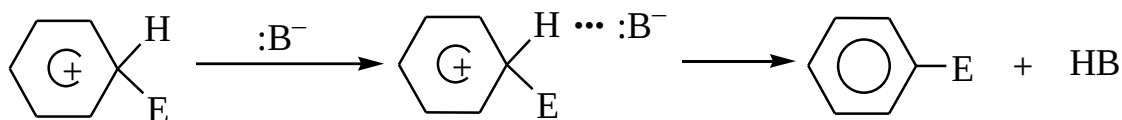
π -Kompleksda E^+ yadroning biror atomi bilan ham haqiqiy kimyoviy bog‘ hosil qilmaydi. E^+ ni yadrodagi oltita elektronning umumiy manfiy zaryadi tortib turadi. π -Kompleks ma’lum miqdor energiyani yutib, σ -kompleksga o‘tadi:



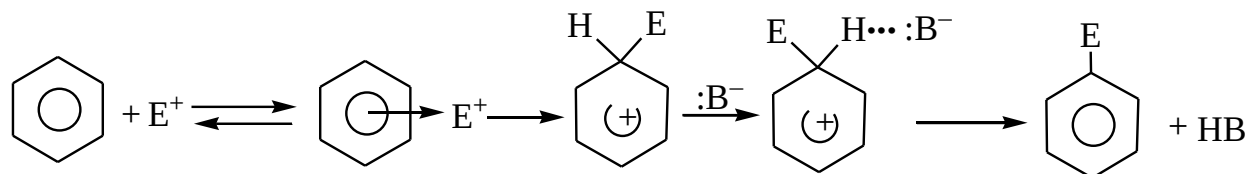
σ -Kompleksda E^+ bilan yadroning bitta uglerod atomi o‘rtasida haqiqiy C–E kovalent bog‘i vujudga keladi. Bu bog‘ aromatik yadrodagi oltita umumiy elektronning bir jufti hisobidan hosil bo‘ladi va buning natijasida aromatik holat (umumiy 6π -elektronli tizim) buziladi. σ -Kompleksda musbat zaryad beshta uglerod atomida delokallashgan, oltinchi uglerod atomi esa sp^3 -gibridlangan holatda bo‘lib, tutashishda ishtirok qilmaydi. σ -Kompleksda elektronlar zichligining taqsimlanishini quyidagi uchta rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin:



I, II va III strukturalar bir-biridan qo‘sh bog‘larning va musbat zaryadning holati bilangina farq qiladi. Musbat zaryad bitta uglerod atomida lokallashgan emas, balki butun molekulada taqsimlangan (E ga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda ko‘proq) bo‘ladi. Musbat zaryadning rezonans tufayli butun molekulada taqsimlanganligi σ -kompleksning lokallashgan musbat zaryadli ionga nisbatan barqaror bo‘lishiga olib keladi. Navbatdagi bosqichda σ -kompleksdan uzoqlashayotgan proton bilan reaksiya muhitidagi anion-asos orasida oraliq holati hosil bo‘ladi. Nihoyat oraliq holatidan proton ajralib chiqadi va aromatik birikma hosil bo‘ladi:



Endi elektrofil almashinish jarayonini bitta sxema bilan tasvirlaymiz:



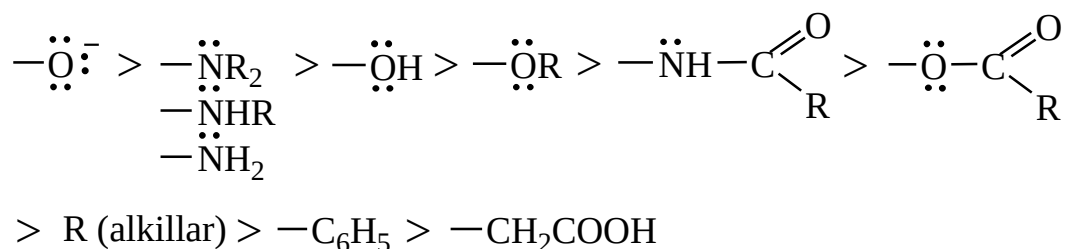
π -kompleks δ -kompleks oraliq holati (karbkation)

Benzol va alkilbenzollarning galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash, atsillash reaksiyalari ham yuqoridagi mexanizm bo'yicha boradi. Ular bilan keyingi mavzularda tanishamiz.

25.2.7. Elektrofil almashinish reaksiyalari uchun yo'naltirish(orientatsiya) qoidalari

Benzol halqasiga o'rinbosar kiritilganda π -elektronlar bulutining simmetriyasi buziladi va elektronlar buluti o'rinbosar xarakteriga qarab ma'lum bir tomonga siljiydi. Benzol halqasi faolligini oshirish yoki kamaytirish va yangi elektrofil o'rinbosarni yo'naltirish ta'siriga ko'ra o'rinbosarlar uch guruhga bo'linadi.

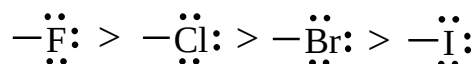
1. Aromatik halqaning faolligini oshirib, *orto*- va *para*- holatlarga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar (*orto*-va *para*- orientantlar) guruhiga quyidagilar kiradi:



Aromatik halqani faollash ta'sirining kuchsizlanib borishi tartibida joylashtirilgan bu o'rinbosarlardan $-\ddot{\text{O}}^-$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ va $-\ddot{\text{O}}\text{H}$ kuchli faollashtiradigan, OR , $\text{NHCO}\ddot{\text{O}}\text{R}$, OCOR o'rtacha faollashtiradigan, R (alkillar), C_6H_5 (arillar) va CH_2COOH esa kuchsiz faollashtiradigan o'rinbosarlardir. Bu o'rinbosarlar aromatik yadroning barcha holatlarini (ayniqsa *orto*- va *para*- holatlarini) benzolning o'zidagiga nisbatan faollashtiradi va yangi elektrofil reagentni asosan *orto*- va *para*-holatlariga yo'naltiradi.

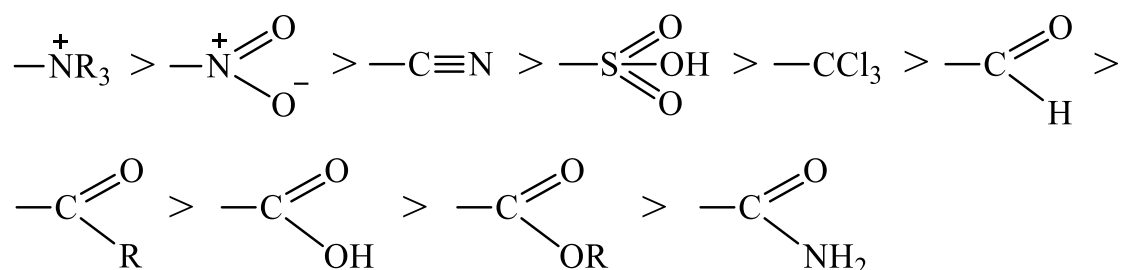
2. Aromatik halqaning faolligini kamaytirib, *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar (*orto*- va *para*-orientantlar). Bu guruhga kiruvchi

o‘rinbosarlarni aromatik halqa faolligini kamaytirish ta‘sirining kuchsizlanib borish tartibida quyidagicha joylashtirish mumkin:



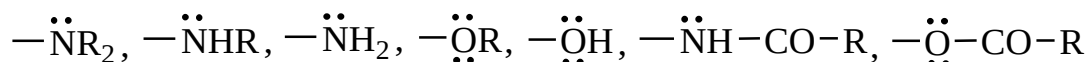
Bu o‘rinbosarlar yadroning barcha holatlarini (ayniqsa *meta*-holati) faolligini benzol yadrosidagiga nisbatan kamaytiradi va elektrofil reagentni asosan *orto*- va *para*-holatlarga yo‘naltiradi.

3. Aromatik halqa faolligini kamaytirib, *meta*-holatga yo‘naltiruvchi o‘rinbosarlar (*meta*-orientantlar). Halqa faolligini kamaytirish ta‘sirining kuchsizlanib borishi tartibida bu guruh o‘rinbosarlarini quyidagicha joylashtirish mumkin:

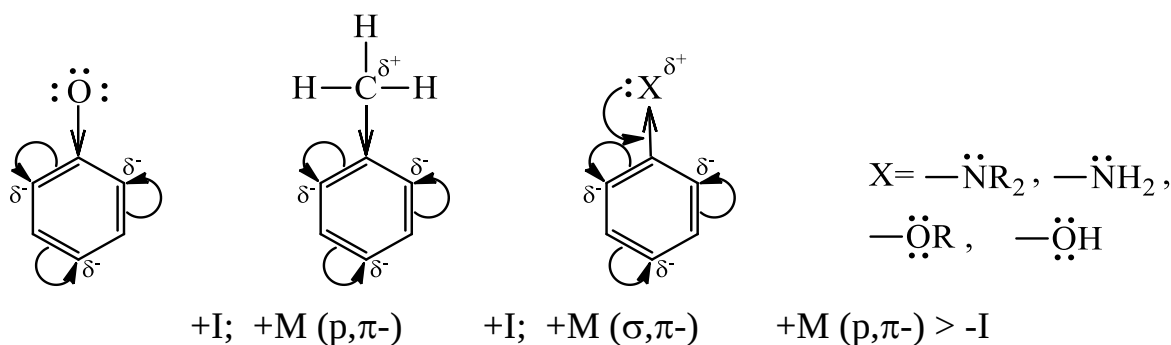


Bu o‘rinbosarlar yadroning barcha holatlari (ayniqsa *orto*- va *para*- holatlari) faolligini benzolga nisbatan kamaytiradi va yangi elektrofil reagentni asosan *meta*-holatga yo‘naltiradi.

Elektrofil almashinish reaksiyalarining yo‘nalishi va tezligi birinchidan, statik omillar (reaksiyaga kirishmagan molekuladagi elektron zichligining taqsimlanishi)ga, ikkinchidan dinamik omillar (reaksiya vaqtida elektron zichligining qayta taqsimlanish)ga bog‘liq. Reaksiya jarayonida elektrofil reagentlar ta‘sirida molekulada elektron siljishlar sodir bo‘ladi. Bu siljishlarda yadrodagi o‘rinbosar ham ishtirok etadi. O‘rinbosarning aromatik yadro bilan ta‘sirlashuvi elektron (induksion va mezomer) effektlar orqali amalga oshadi. Bu o‘rinbosarlarni umumlashtirib, I guruh o‘rinbosarlari deyiladi. I guruh o‘rinbosarlaridan kislorod anioni ($-\ddot{\text{O}}^-$) musbat induksion va ρ , π -tutashish turidagi musbat mezomer effektlarni, azot va kislorod atomida umumlashmagan elektron jufti bor o‘rinbosarlar

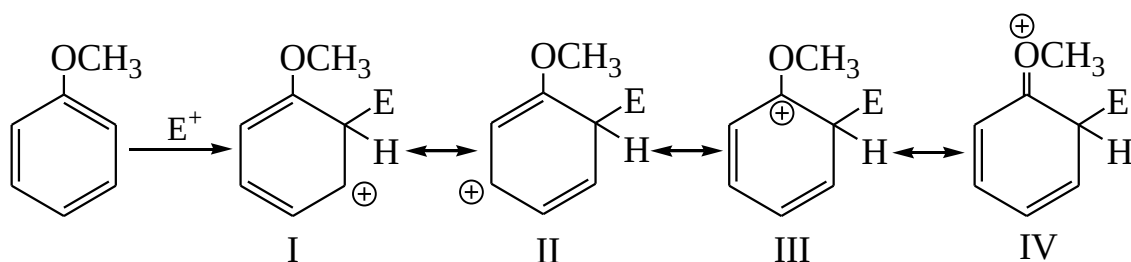


va boshqalar musbat mezomer va manfiy induksion effektlarni, metil guruhi esa musbat induksion va musbat mezomer (δ , π -tutashish) effektlarni namoyon qiladi va aromatik yadroning elektron zichligini (ayniqsa, *orto*- va *para*-holatlarda) benzol yadrosidagi zichlikka nisbatan oshirib, elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishishini osonlashtiradi:



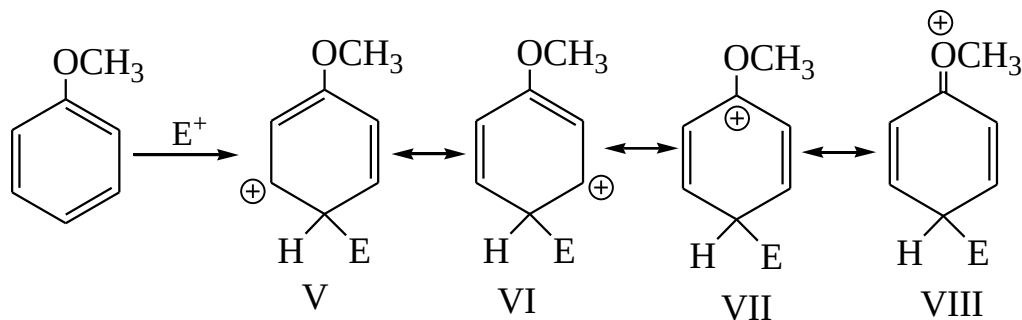
Reaksiya jarayonida elektron zichligi qayta taqsimlanadi. Monoalmashingan benzol va elektrofil reagentlardan σ -kompleks hosil bo'lganda aromatik halqada musbat zaryad paydo bo'ladi. Musbat zaryadning delokallanishiga olib keladigan o'rinbosarlar σ -kompleksni barqaror qiladi, elektrofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi.

Endi $+M$ effekt namoyon qiladigan o'rinbosar tutgan monoalmashingan benzol (masalan, anizol) molekulasiga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -komplekslarning tuzilishini ko'rib chiqamiz va ularning barqarorligini taqqoslaymiz. Elektrofil reagent E^+ *orto*-holatga hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -kompleks tuzilishini I-IV rezonans strukturalar bilan tasvirlash mumkin:



I va II ikkilamchi, III esa uchlamchi karbkation bo'lib, undagi musbat zaryad $-OCH_3$ guruhi kislorodining umumlashmagan elektronlar jufti hisobiga qo'shimcha barqarorlashgan.

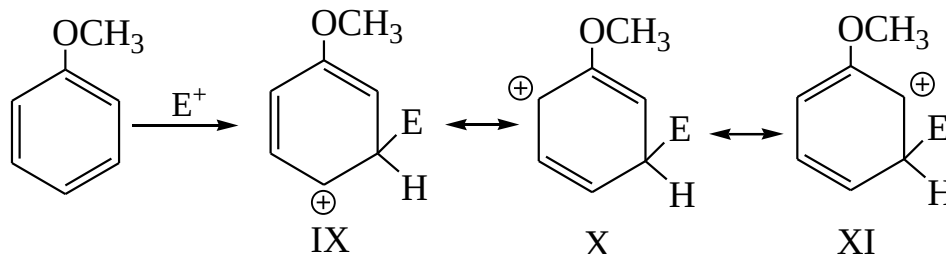
E^+ *para*-holatga hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -kompleksning rezonans strukturalari quyidagilar:



V va VI ikkilamchi, VII esa qo'shni $-OCH_3$ guruhi ta'sirida barqarorlashgan uchlamchi karbkation hisoblanadi. $-OCH_3$ guruhi ta'sirida siklogeksadiyenil

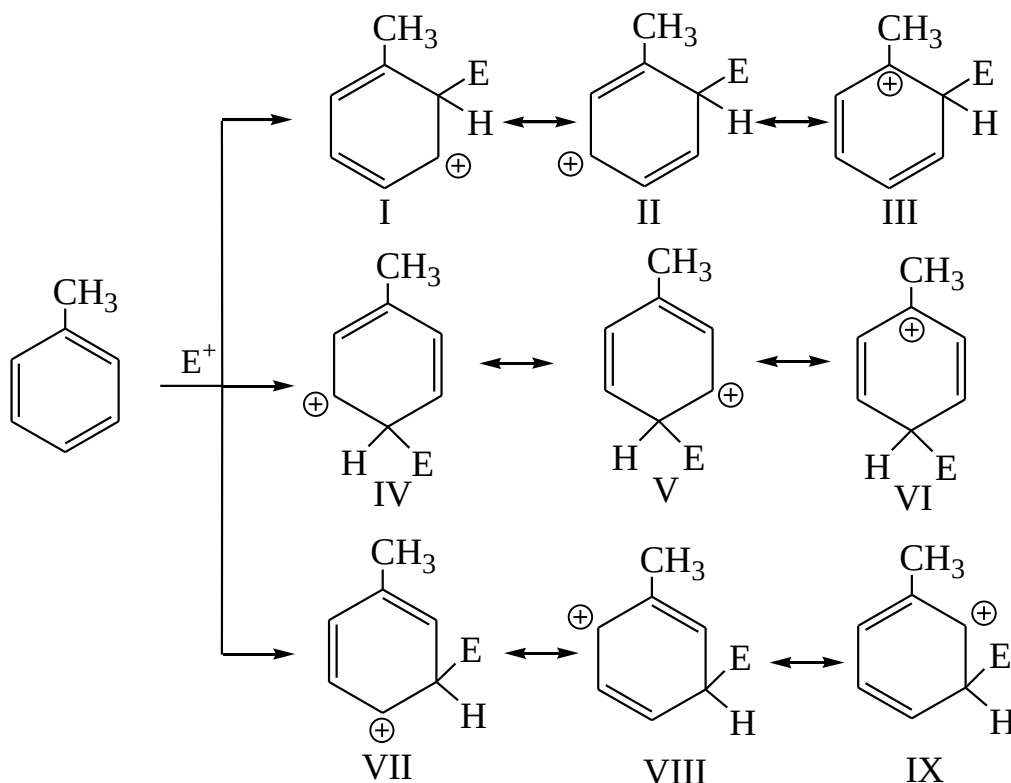
kationining barqarorlashgani anizolning *orto*- va *para*-almashinishini osonlashtiradi hamda elektrofil reagent E^+ ni shu holatga yo'naltiradi.

E^+ anizolning *meta*-holatiga hujum qilganida hosil bo'ladigan σ -kompleksning tuzilishini IX-XI rezonans strukturalar bilan tasvirlash mumkin:



IX-XI formulalarda $-OCH_3$ guruhi bilan bevosita bog'langan uglerod atomi musbat zaryadlanmaganligi sababli, ularning birortasi ham barqaror emas. Aksincha, $-OCH_3$ guruhining $-I$ -effekti ularni siklogeksadiyenil kationiga nisbatan beqaror qiladi. Aromatik halqada $-OCH_3$ o'rnida $-NR_2$, $-NH_2$, $-OH$, $-NH-CO-R$, $-O-CO-R$ kabi boshqa $+M$ -effektni namoyon qiladigan o'rinbosar bo'lganda ham yuqoridagiga o'xshash holat kuzatiladi.

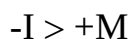
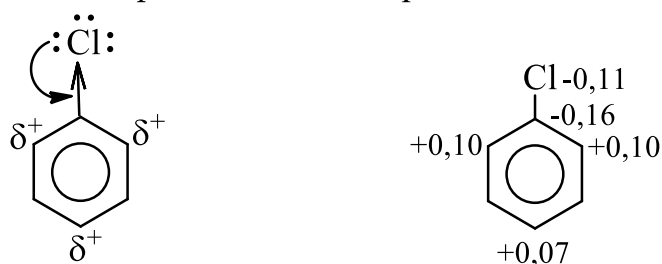
Toluolga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -komplekslar quyidagicha tuzilishga ega bo'lishi mumkin:



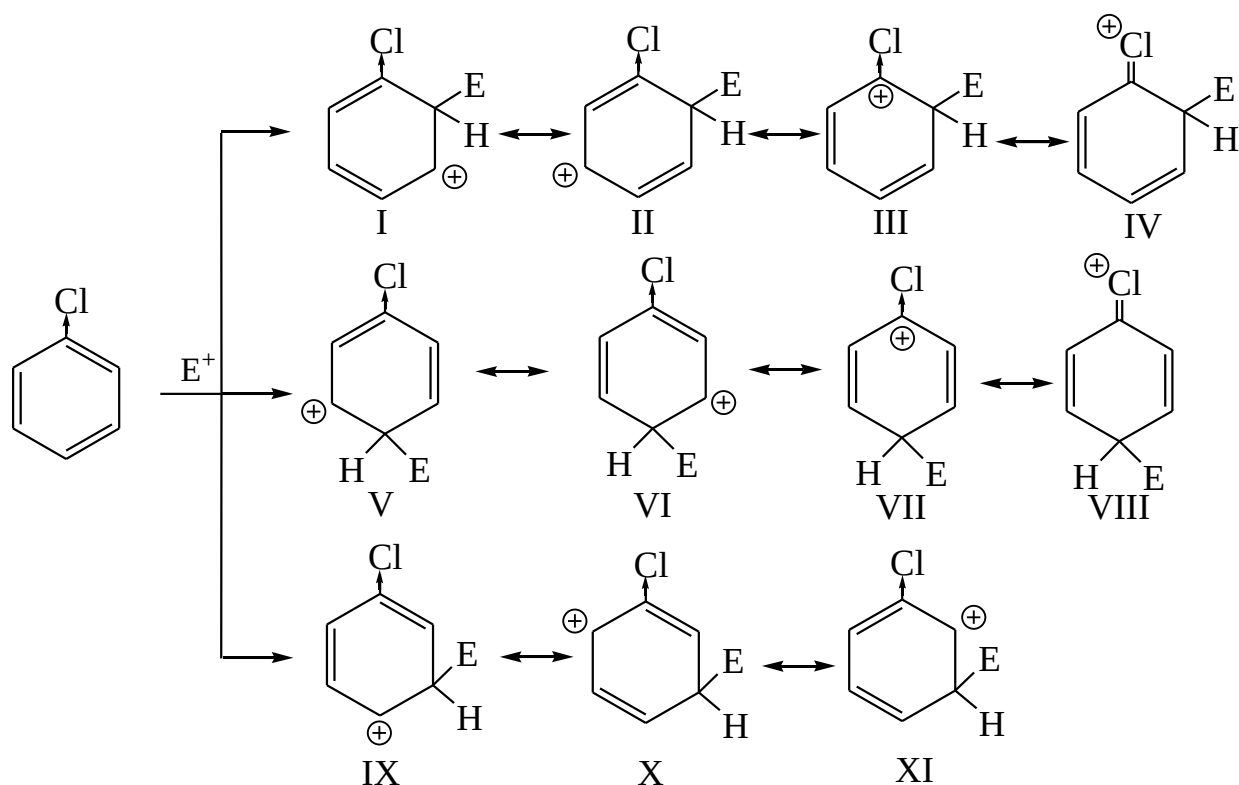
Orto- va *para*-almashininganda hosil bo'ladigan I, II, IV va V rezonans strukturalar ikkilamchi karbokationlar, III va VI esa metil guruhi bilan giperkonyugatsiya (σ, π -tutashish) hisobiga barqarorlashgan uchlamchi karbokationlardir. Bundan tashqari I va VI rezonans strukturalarini metil guruhining

+I-effekti ham barqaror qiladi. *Meta*-almashininganda hosil bo‘ladigan VII-IX rezonans strukturalarning uchalasi ham ikkilamchi karbkationlar bo‘lib, ularni metil guruhining +I-effekti *orto*- va *para*-holatlaridagi singari unchalik barqaror qilmaydi. Shuning uchun ham toluolning *meta*-holati almashinish reaksiyalarida benzolga nisbatan faol, lekin toluolning *orto*- va *para*-holatlariga nisbatan faolligi kam.

II-guruh o‘rinbosarlari (–F, –Cl, –Br, –I)ning elektromanfiyligi katta bo‘lganligidan, ular aromatik yadro faolligini kamaytiradi. Galogen benzollarning statik holatida elektron zichligining taqsimlanishiga galogenlarning –I-effekti ta’sir ko‘rsatadi. Shuning uchun reaksiyaga kirishmagan galogenbenzol molekulasida aromatik halqaning *orto*- va *para*-holatlarida qisman musbat zaryad hosil bo‘ladi:



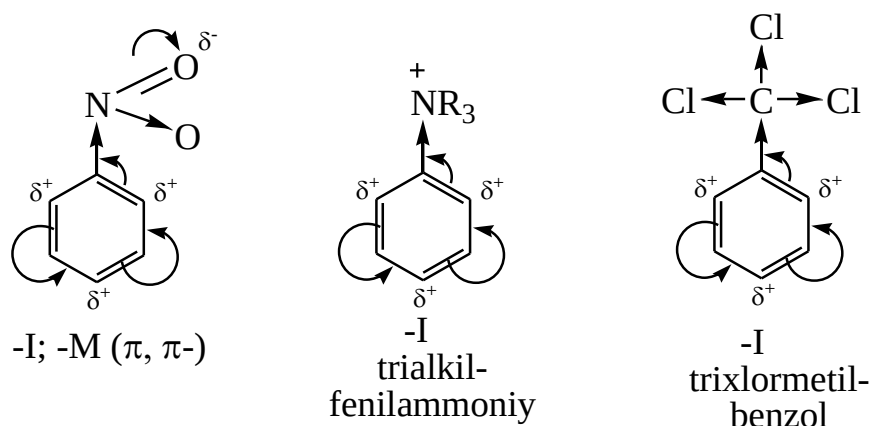
Demak, reaksiyaga kirishmagan xlorbenzol molekulasida elektron zichligining taqsimlanishi *orto*- va *para*-elektrofil almashinish uchun qulay emas. Lekin reaksiya vaqtida xlorning +M (p,π-tutashish)-effekti hal qiluvchi ahamiyatga ega bo‘ladi. Tutashish tufayli galogenning umumlashmagan elektron jufti σ-kompleks (+)-zaryadning delokallanishida ishtirok etadi. Xlorbenzolning *orto*- va *para*- va *meta*-holatlariga elektrofil reagentlar hujum qilganda hosil bo‘ladigan σ-komplekslarning rezonans strukturalarini taqqoslaylik:



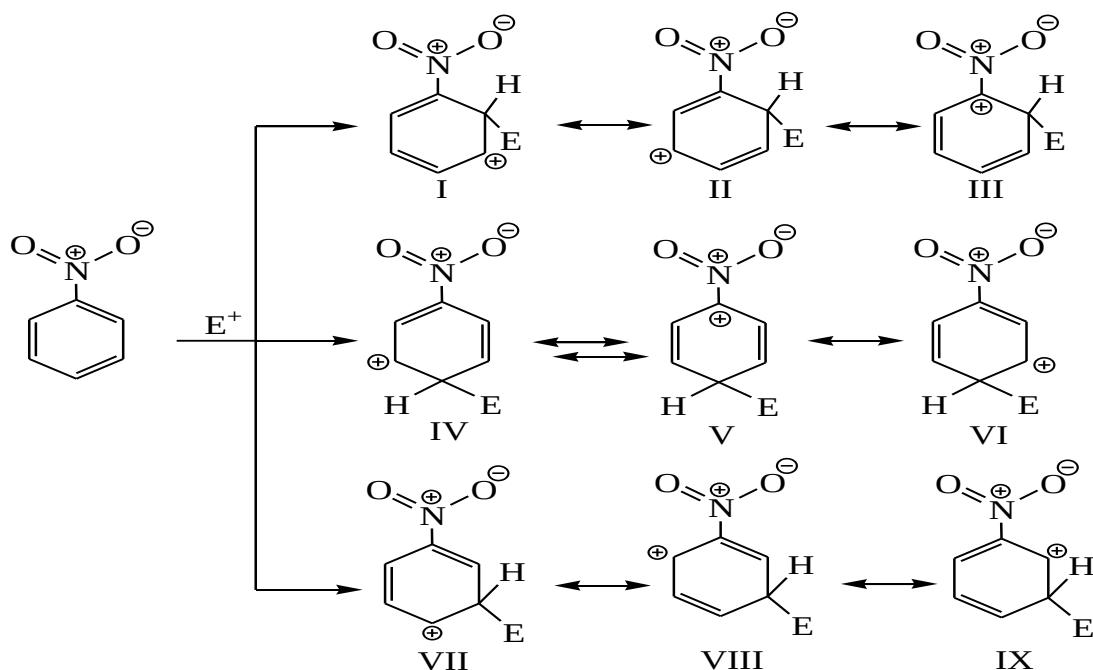
I-III va V-VI strukturalar benzolga E^+ hujum qilganda hosil bo'ladigan σ -kompleksga nisbatan beqaror, chunki ularda $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ bog'i dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida elektrostatik ta'sirlashuv bor. III va VI strukturalarda musbat zaryad xlor bilan bog'langan uglerod atomida lokallashgan. Xlor bu atomdan elektronlarni kuchli tortganligi sababli bu strukturalar ayniqsa beqarordir. IV va VIII strukturalar α -xloralmashingan kation tuzilishiga ega bo'lib, xlor atomidagi musbat zaryad tufayli barqarorlashgan. Shuning uchun ham bu strukturalarning *orto*- va *para*-almashinishida hosil bo'ladigan σ -komplekslarning real strukturasiga qo'shadigan hissasi katta. X va XI strukturalar esa eng beqarordir, chunki ularda $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida kuchli elektrostatik ta'sirlashuv mavjud.

Shunday qilib, elektrofil reagent xlorbenzolning *meta*-holatiga hujum qilganda beqaror σ -kompleks, *orto*- va *para*-holatlariga hujum qilganda esa unga nisbatan barqaror δ -kompleks hosil bo'ladi. Shuning uchun galogenlar benzol halqasi faolligini kamaytirsam, elektrofil reagentlarni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi.

III guruh o'rinbosarlarining aromatik yadro bilan ta'sirlashuvi $-I$ - va $-M$ -effektlar hisobiga amalga oshadi:

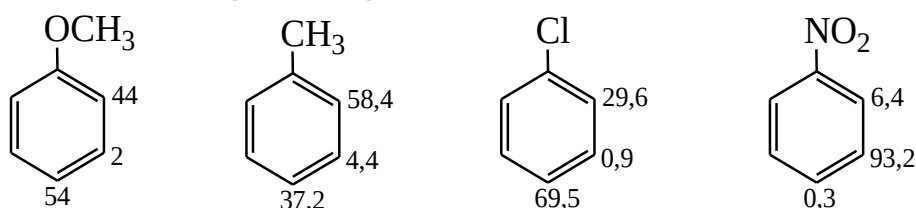


Nitrobenzol molekulasiga elektrofил reagent hujum qilganda hosil bo‘ladigan σ -komplekslarning tuzilishini ko‘rib chiqamiz va ularning barqarorligini taqqoslaymiz:

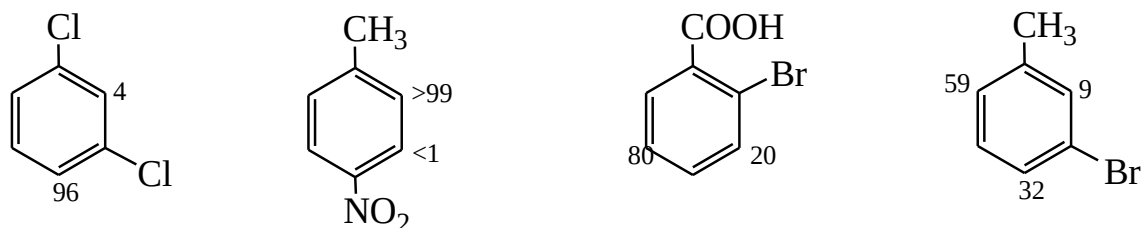


Barcha I-IX rezonans strukturalarida $C^{\delta+}-NO_2^{\delta-}$ bog‘i dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida kuchli elektrostatik itarilish ro‘y beradi. Shuning uchun nitrobenzol barcha holatlarining faolligi benzolga nisbatan kamaygan. III va V strukturalar eng beqaror bo‘lib, ularning mavjudligi real emas. Chunki ularda qo‘shni uglerod va azot atomlari musbat zaryadlangan. Demak, *orto*- va *para*-almashinishda faqat ikkitadan (I, II va IV, VI) strukturalar mavjud bo‘lishi mumkin. Lekin bu strukturalarda ham musbat zaryad ikkita uglerod atomi orasida taqsimlanganligidan ular VII-IX strukturalarga nisbatan beqarordir. *Meta*-almashinishda hosil bo‘ladigan VIII va IX strukturalarda ikkita musbat zaryad bitta uglerod atomi bilan ajratilganligi uchun bular I-VI strukturalarga nisbatan barqarordir.

Shunday qilib, elektrofil zarracha nitrobenzolning *meta*-holatiga hujum qilgandagina barqaror σ -kompleks hosil bo'ladi. σ -Kompleks qanchalik barqaror bo'lsa, u shunchalik oson hosil bo'lishini oldingi mavzulardan bilasiz. Shuning uchun ham nitrobenzolga elektrofil reagentlar ta'sir ettirilganda asosan uning *meta*-almashingan izomerlari hosil bo'ladi. Elektrofil almashinish reaksiyalari uchun yo'naltirish qoidalarini nisbiy xarakterga ega bo'lib, faqatgina reaksiyaning asosiy yo'nalishini ko'rsatadi, xolos. Odatda, almashinish reaksiyalarida hosil bo'lish imkoniyati bor barcha izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi, lekin ularning nisbati yo'naltirish qoidalariga asosan bo'ladi. Masalan, monoalmashingan benzollarni nitrolashda quyidagi natijalar (izomerlar unumi foiz hisobida halqaning tegishli holatlarida keltirilgan) olingan:



Dialmashingan benzollarning elektrofil almashinish reaksiyalarida kelishilgan va kelishilmagan yo'naltirish bo'lishi mumkin. Kelishilgan yo'naltirishda aromatik halqadagi ikkala o'rinbosar uchinchisini asosan bir xil holatga yo'naltiradi. Bir-biriga nisbatin *meta*-holatda joylashgan ikkita *orto*- va *para*-oriyentant yoki ikkita *meta*-oriyentant, shuningdek, bir-biriga nisbatan *orto*- va *para*-holatda bitta *orto*- va *para*-oriyentant bo'lganda kelishilgan yo'naltirish kuzatiladi. Masalan, dialmashingan benzollarni nitrolab, quyidagi natijalar (izomerlar unumi foiz hisobida halqaning tegishli holatlarida keltirilgan) olingan:



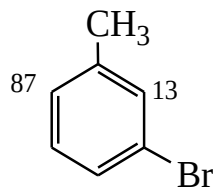
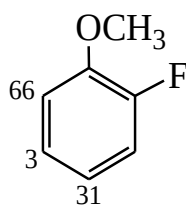
Aromatik halqadagi ikkita o'rinbosarning yo'naltirish ta'siri turlicha bo'lganda, ularni uch sinfga bo'lish maqsadga muvofiqdir.

1) kuchli faollashtiradigan *orto*- va *para*-oriyentantlar (NR_2 ; NHR ; NH_2 ; OH ; OR);

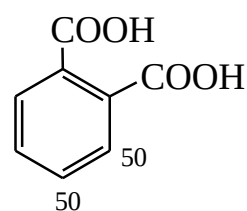
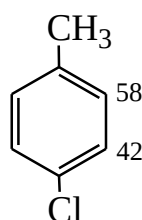
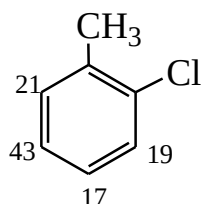
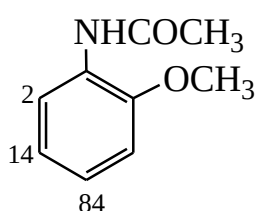
2) alkil guruhlar va galogenlar;

3) halqa faolligini kamaytiradigan *meta*-oriyentantlar

Ikkita o'rinbosar turli sinflarga mansub bo'lganda, doimo *orto*- va *para*-oriyentantning yo'naltirish effekti *meta*-oriyentantga nisbatan katta bo'ladi. Masalan, nitrolashda:



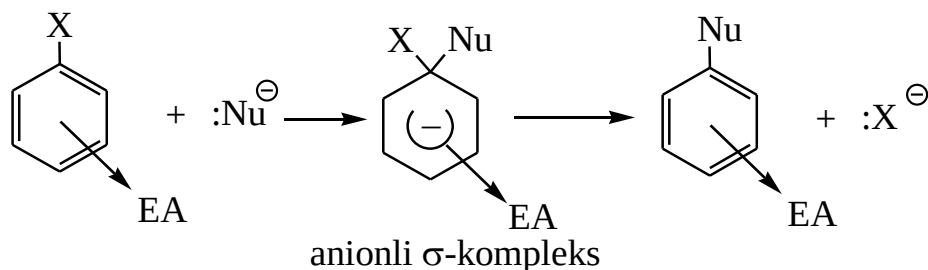
Kelishilmagan yoʻnaltirishda yadrodagi bitta sinfga mansub boʻlgan ikkita oʻrinbosar uchinchisini boshqa-boshqa holatlarga yoʻnaltiradi. Masalan, quyidagi dialmashingan benzollarni nitrolaganda izomer mahsulotlarining murakkab aralashmasi hosil boʻladi:



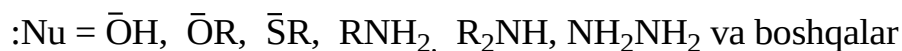
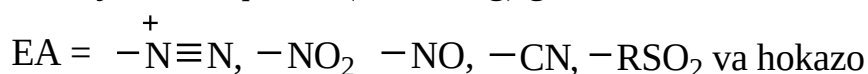
Nukleofil aromatik almashinish reaksiyalari

Nukleofil almashinish aromatik uglevodorodlar uchun xarakterli emas. Almashinmagan benzol nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Benzol halqasida elektron zichligini oshiruvchi elektrodonor oʻrinbosarlar boʻlsa, nukleofil almashinish yanada qiyinlashadi. Halqasida π -elektronlarni tortib, zichlikni kamaytiradigan elektronakseptor oʻrinbosarlarni tutgan aromatik birikmalargina nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Aromatik substratning tabiatiga qarab nukleofil almashinish turli mexanizmlarda borishi mumkin.

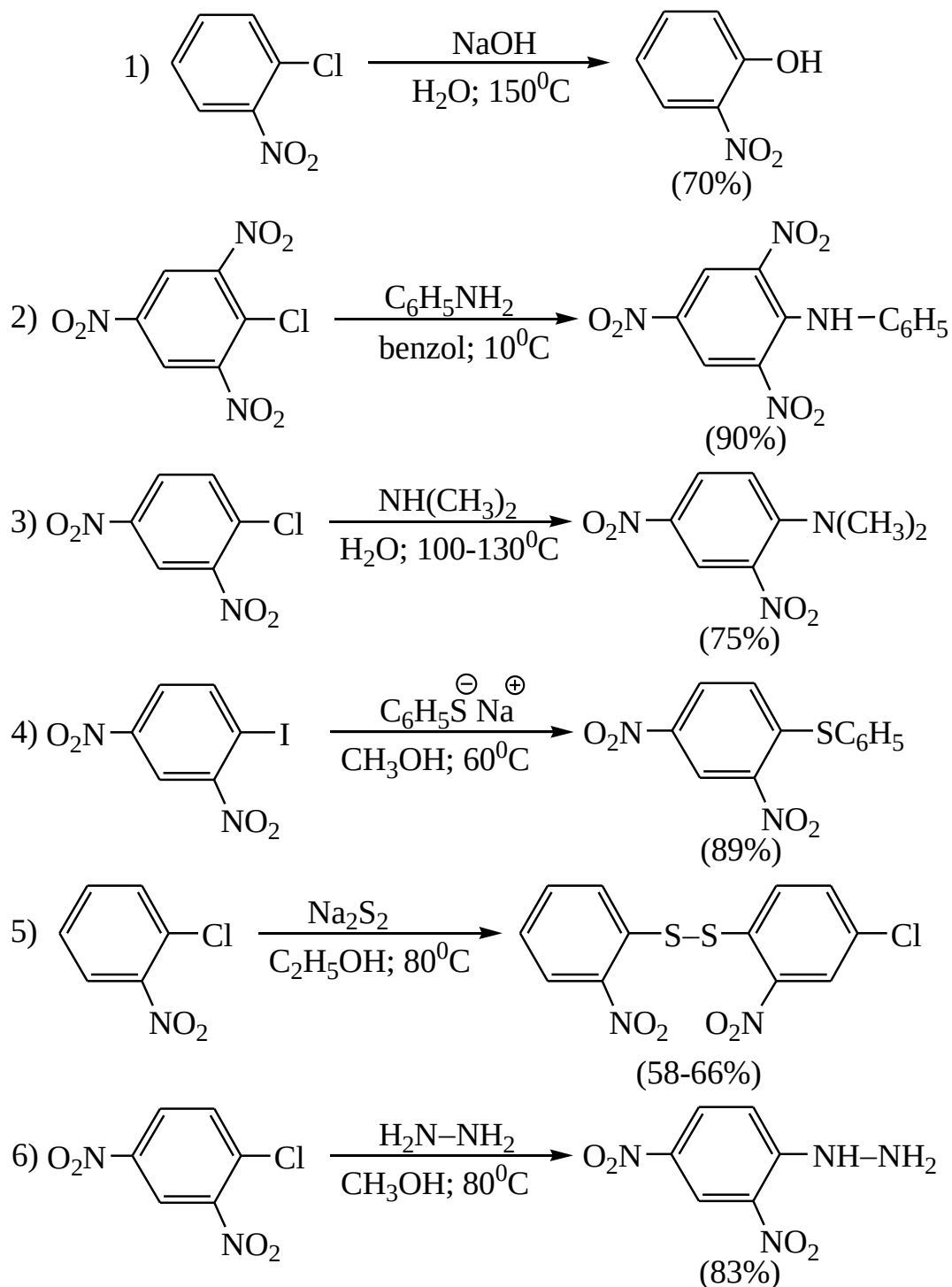
Nukleofil reagentning birikishini osonlashtiruvchi bitta, ikkita yoki uchta kuchli elektronoakseptor oʻrinbosari (EA) bor birikmalar **birikish-ajralish bimolekulyar mexanizmida** reaksiyaga kirishadi. Anionli σ -kompleks (Meyzengeymer kompleksi)ning hosil boʻlish bosqichi orqali boradigan bu jarayon faollashtirilgan aromatik nukleofil almashinish reaksiyalari deb yuritiladi va S_NAr bilan belgilanadi (Bannet, 1958-yil):



Bunda X – ajralib chiquvchi (nukleofug) guruh



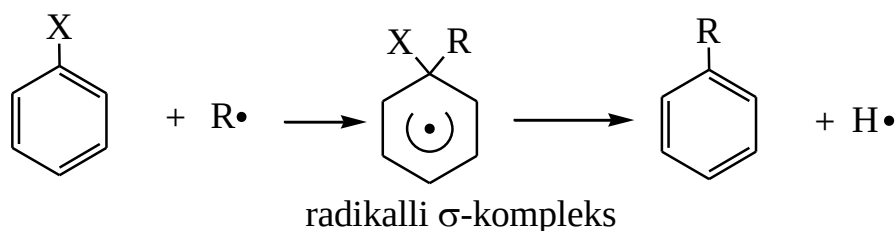
Turli nukleofil agentlar ta'sirida boradigan S_NAr reaksiyalariga misollar keltiramiz:



Kuchli elektronoakseptor o'rinbosari yo'q (faollashmagan) aromatik birikmalar kuchli nukleofillar bilan ajralish-birikish (arin) mexanizmida reaksiyaga kirishadi (aril-galogenidlarning kimyoviy xossalriga qarang).

Aromatik yadroda radikal almashinish

Bu reaksiyalar quyidagi mexanizm bilan boradi:



Radikalli σ -komplekslar beqaror bo'lib, ularni sof holda ajratib olishning iloji yo'q.

Muhim vakillari

Benzol – o'ziga xos hidli, suvda deyarli erimaydigan, rangsiz suyuqlik bo'lib, toshko'mirni quruq haydash va neftni qayta ishlash bilan olinadi. U etilbenzol, stirol, izopropilbenzol, xlorbenzol, nitrobenzol, sulfobenazol, siklogeksan, malein anhidridi, feniletil spirti va boshqa birikmalarni olishda, shuningdek erituvchi sifatida keng qo'llaniladi.

Toluol – suvdan yengil rangsiz suyuqlik bo'lib, toshko'mirni quruq haydash va geptanni degidrotsikllash bilan olinadi. U benzoy kislota, benzaldegid, benzil xloridi, nitrotoluollar olishda, portlovchi moddalar, bo'yoqlar, sintetik yuvish vositalari, dorivor moddalar, kaprolaktam ishlab chiqarishda, shuningdek erituvchi sifatida qo'llaniladi.

Ksilollar. Toshko'mirni quruq haydash va oktanlarni degidrotsikllash bilan *o*-, *m*- va *p*-ksilollar aralashmasi olinadi. Izomerlar aralashmasini past haroratda kristallash, keyin fraksiyalab haydash bilan sof ksilollarga ajratiladi.

Ksilollar aralashmasi erituvchi va yuqori oktanli benzinlarning komponenti sifatida, nitroksilollar, bo'yoqlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. *o*-Ksiloldan ftal (1,2-benzoldikarbon) kislota, *p*-ksiloldan esa tereftal (1,4-benzoldikarbon) kislota olinadi.

Etilbenzol – rangsiz suyuqlik bo'lib, stirol olishda qo'llaniladi.

Izopropilbenzol (kumol)– rangsiz suyuqlik bo'lib, benzolni propen bilan alkillab olinadi. Kumolni oksidlab fenol va atseton olinadi.

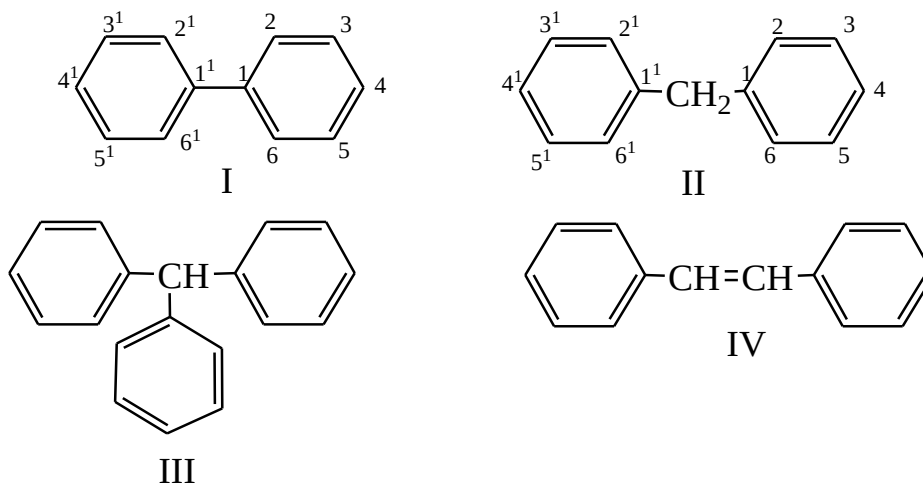
Stirol (vinilbenzol) – suvda erimaydigan, xushbo'y, rangsiz suyuqlik bo'lib, etilbenzolni katalizator ishtirokida degidrogenlab olinadi. U polistirol va butadiyenstirolli kauchuk olishda ishlatiladi.

26-BOB. KONDENSIRLANMAGAN (TUTASHMAS) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR

Molekulasida ikki va undan ortiq benzol halqasini tutgan birikmalarga *ko'pyadroli aromatik birikmalar* deyiladi.

Halqalarining bog‘lanish xarakteriga qarab ular kondensirlanmagan (tutashmas) va kondensirlangan (tutash) benzol halqali ko‘p yadroli aromatik birikmalarga bo‘linadi.

Difenil (I), difenilmetan (II), trifenilmetan (III), difeniletilen (IV) kabi uglevodorodlar hamda ularning hosilalari kondensirlanmagan benzol halqali ko‘p yadroli aromatik birikmalardir:

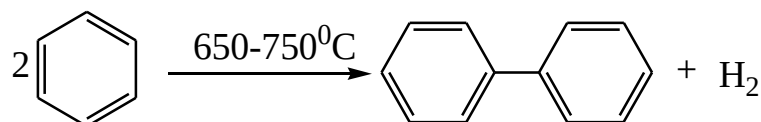


Bulardan difenil va trifenilmetan bilan tanishamiz.

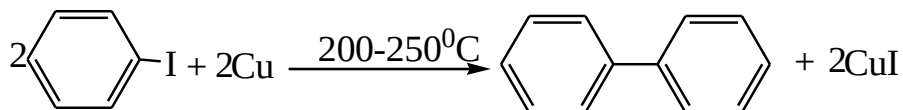
26.1. Difenil. Difenil hosilalarining atropoizomeriyasi

Difenil 71⁰C da suyuqlanib, 254⁰C da qaynaydigan o‘ziga xos hidli, suvda erimaydigan rangsiz kristall modda. U quyidagi usullar bilan olinadi:

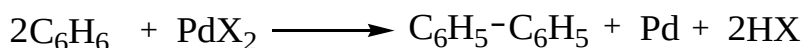
1. Benzolni piroliz qilib olish (Bertlo, 1867-yil):



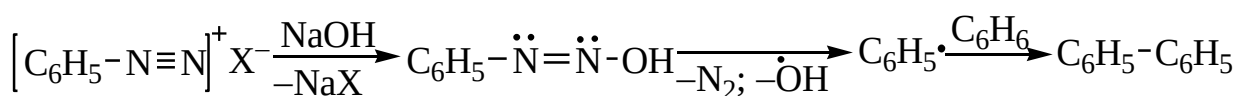
2. Yodbenzolni mis kukuni ishtirokida qizdirish (Ulman reaksiyasi, 1903-yil).



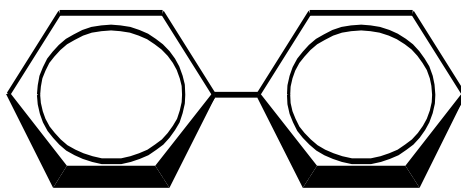
3. Benzolni palladiy tuzlari ishtirokida dimerlash:



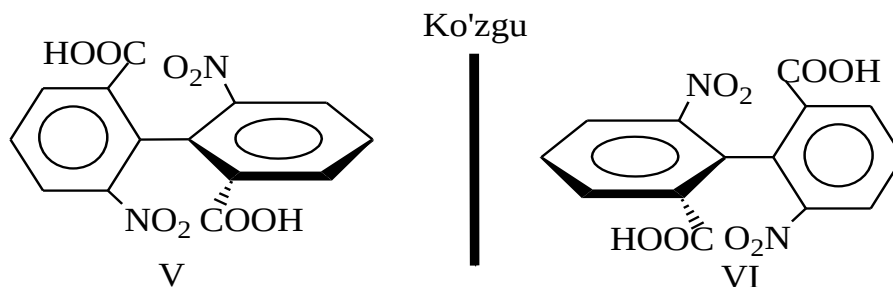
4. Fenildiazoniy tuzining ishqordagi eritmasiga benzolni ta’sir ettirish (Gomberg-Baxman reaksiyasi, 1924-yil):



Difenil molekulası yassi tuzilishga ega bo‘lib, ikkala halqa bir tekislikda joylashgan:



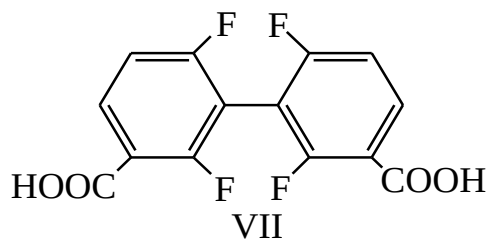
Difenil molekulasidagi ikkala halqa C–C (1-1¹) bog‘ atrofida erkin aylana oladi. Lekin 2, 2¹, 6 va 6¹ holatlarda hajmli o‘rinbosarlari bor difenil hosilalarida, masalan 6,6¹-dinitrodifenildikarbon-2,2¹ kislotada 1-1¹ bog‘ atrofida erkin aylanish imkoniyati yo‘q. Chunki fazoviy to‘siq tufayli bir halqadagi nitroguruh ikkinchi halqadagi nitroguruh yoki karboksil guruhi qarshisiga kela olmaydi. Boshqacha aytganda *o*- va *o*¹-holatlaridagi nitro- va karboksil guruhlari 1-1¹ bog‘ atrofida erkin aylanishga xalaqit beradi. Natijada halqalar bir tekislikda emas, balki bir-biriga perpendikulyar tekisliklarda joylashib, molekula xiral bo‘lib qoladi va ikkita enantiomer (V-VI) holida mavjud bo‘ladi:



Oddiy bog‘ atrofida erkin aylanishning yo‘qligidan kelib chiqadigan fazoviy izomeriyaning bu turiga atropoizomeriya (yunoncha “*tropos*” - aylanish, *a* - inkor) deyiladi.

Difenil qatorining optik faol atropoizomerlari molekulalaridagi o‘ziga xos fazoviy sharoit tufayli barqarorlashgan aylanma izomer (konformer)lardir.

Atropoizomeriyaning namoyon bo‘lishi difenil molekulasidagi *o*- va *o*¹-o‘rinbosarlarning o‘lchamiga ham bog‘liq. Van-der-vaals radiuslari yig‘indisi 0,290 nm gacha bo‘lgan *o*-holatlaridagi o‘rinbosarlar 1-1¹ bog‘ atrofida erkin aylanishga xalaqit bera olmaydi. Natijada difenilning bunday hosilalari (VII) notekis tuzilishga ega bo‘la olmaydi va atropoizomerlar holida uchramaydi:



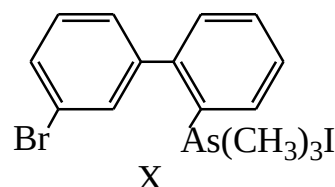
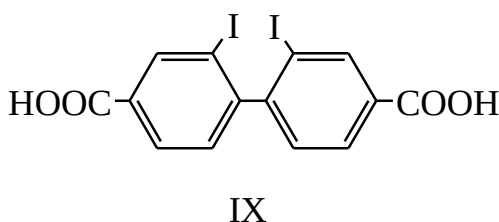
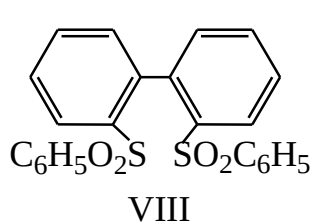
VII birikmada ikkita *orto*-ftor atomlarining radiuslari yig‘indisi 0,139·2=0,278 nm ga teng.

6,6¹-dinitrodifenildikarbon-2,2¹ kislota ikkita nitroguruh radiuslari yig'indisi $192 \cdot 2 = 0,384$ nm, ikkita karboksil guruhiniki $0,156 \cdot 2 = 0,312$ nm, nitro- va karboksil guruhlari radiuslari yig'indisi esa $0,192 + 0,156 = 0,348$ nm ga teng. Shuning uchun ham bu birikma optik faol enantiomerlar (V va VI) holida mavjud bo'ladi. Turli atom va guruhlarning radiuslari quyida keltirilgan:

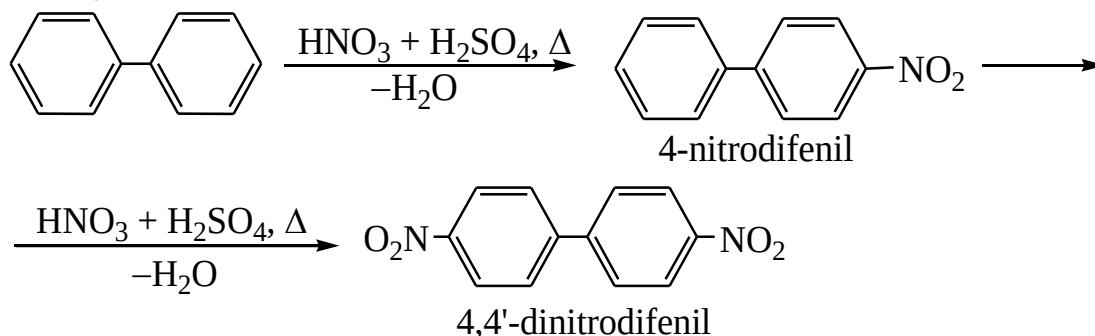
26.1-jadval

Atom yoki guruh	radius, nm	Atom yoki guruh	radius, nm
H	0,094	CH ₃	0,173
F	0,139	Cl	0,189
OH	0,145	NO ₂	0,192
COOH	0,156	Br	0,211
NH ₂	0,156	I	0,220

Difenil qatorining optik faol atropoizomerlari *orto*-holatlarida to'rtta yoki uchta hajmli o'rinbosar saqlashi shart emas. Atropoizomeriyaning namoyon bo'lishi uchun (VIII va IX) ba'zan hattobitta (X) judakatta hajmli o'rinbosar ham yetarli:



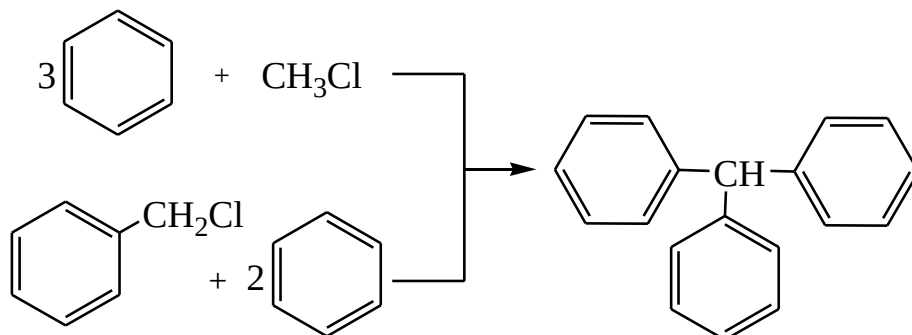
Difenil kimyoviy xossalari bilan benzolga o'xshaydi. U nitrolash, galogenlash va boshqa elektrophil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Bu reaksiyalar asosan 4- va 4'-holatlarda boradi:



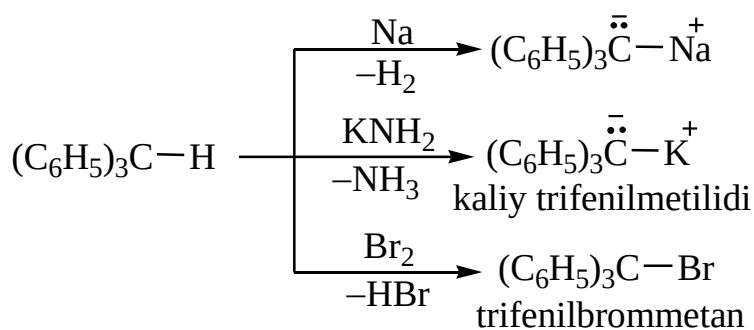
Difenil bilan difenil efirning aralashmasi (dauterm) kimyoviy reaktorlar va boshqa qurilmalarni isitishda yuqori haroratga chidamli issiq o'tkazuvchi sifatida, benzidin esa bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

26.2. Trifenilmetan

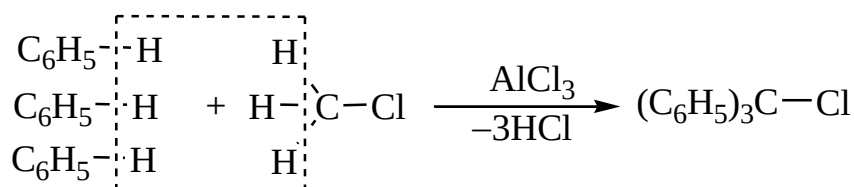
Trifenilmetan 92,5°C da suyuqlanib, 360°C da qaynaydigan rangsiz kristall modda. U Fridel-Krafts reaksiyasi bilan benzol va xloroform yoki benzil xlorididan olinadi:



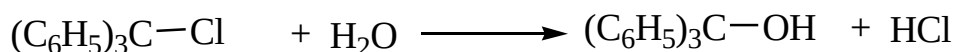
Trifenilmetanning harakatchan vodorodi metallarga va galogenlarga oson almashinadi:



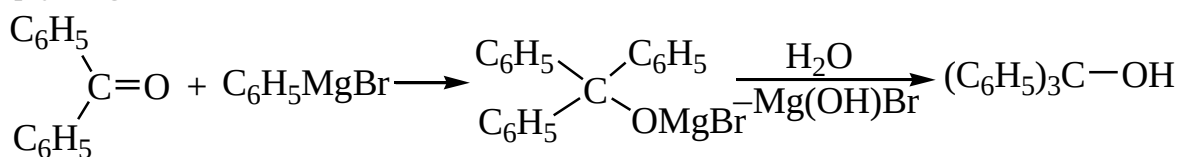
Benzol bilan tetraxlorometan Fridel-Krafts reaksiyasiga kiritilsa trifenilxlorometan hosil bo'ladi:



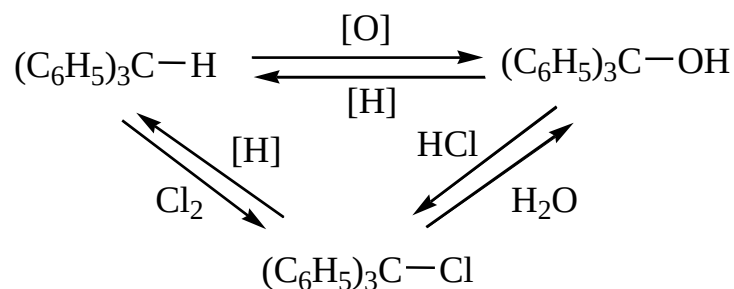
Trifenilxlorometan 113°C da suyuqlanadigan kristall modda bo'lib, suv ta'sirida trifenilkarbinolni hosil qiladi:



Trifenilkarbinol 162,5°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U quyidagicha olinadi:



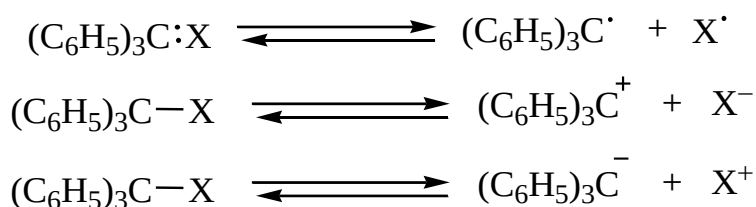
Trifenilmetan, trifenilxlorometan va trifenilkarbinol bir-biriga oson o'tadi:



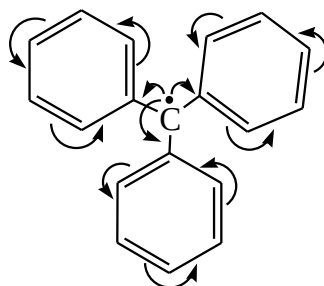
Bu reaksiyalar trifenilmetan guruhining H, OH va Cl bilan hosil qilgan bog‘lari mustahkam emasligidan dalolat beradi.

Barqaror trifenilmetil erkin radikallari va ionlari

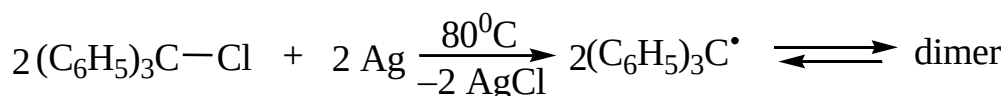
Trifenilmetil guruhi bilan bog‘langan atom va guruhlarning bunday harakatchanligiga sabab C-X (X=H, Cl, Br, OH va hokazo) bog‘ining dissotsialanishidan hosil bo‘ladigan trifenilmetil erkin radikali yoki ionining nisbatan barqarorligidir:



Markaziy uglerod atomidagi toq elektron (ionlarda zaryad)ning uchta benzol halqasi π -elektron tizimi bilan tutashish hosil qilib, delokallanishi bu erkin radikal va ionlarni barqaror bo‘lishiga olib keladi:



Trifenilxlormetanning benzoldagi eritmasiga CO_2 yoki N_2 atmosferasida kumush, rux yoki simob ta’sir ettirilganda sariq rangli trifenilmetil erkin radikali va uning rangsiz dimeri aralashmasi hosil bo‘ladi:

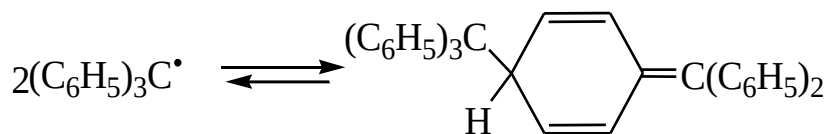


1900-yilda trifenilmetil radikalining hosil bo‘lganligini isbotlagan Gomberg dimerni geksafeniletan tuzilishiga ega deb hisobladi:

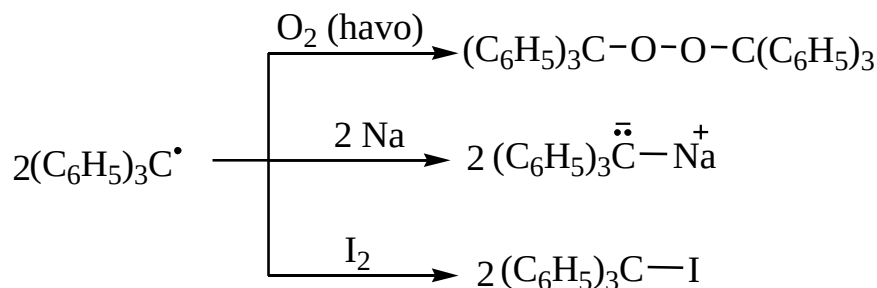


Hozirgacha sintez qilinmagan geksafeniletan individual birikma sifatida mavjud bo‘la olmasligi aniqlandi. Keyingi tadqiqotlar (Lankamp, 1968-yil, Gutri,

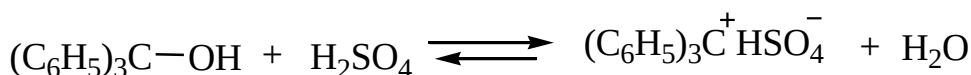
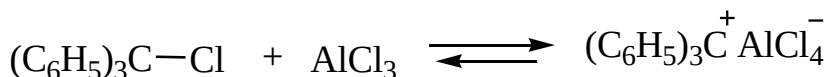
1969-yil) dimerni 1-difenilmetilen-4-trifenilmetilsiklogeksadiyen-2,5 tuzilishiga ega ekanligini ko'rsatdi:



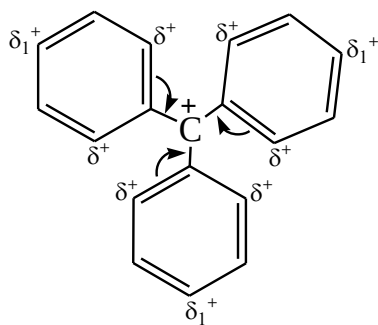
Trifenilmetil radikali kislorod bilan reaksiyaga kirishganda rangsiz trifenilmetil peroksidi, natriy bilan qizil-g'isht rangli natriy trifenilmetilidi, iod bilan esa trifeniliodmetan hosil bo'ladi:



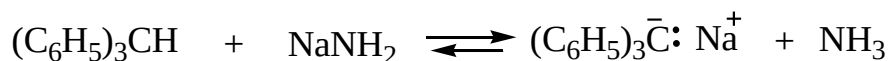
Trifenilxlormetan suyuq SO_2 va AlCl_3 ishtirokida yoki trifenilkarbinolni kons. H_2SO_4 da ionlanishidan qizil-sarg'ish rangli trifenilmetil kationi hosil bo'ladi:



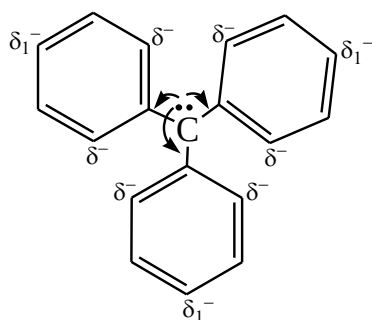
Katta tutashish tizimiga egaligi va musbat zaryadining delokallashtirishi trifenilmetil kationini barqaror qiladi:



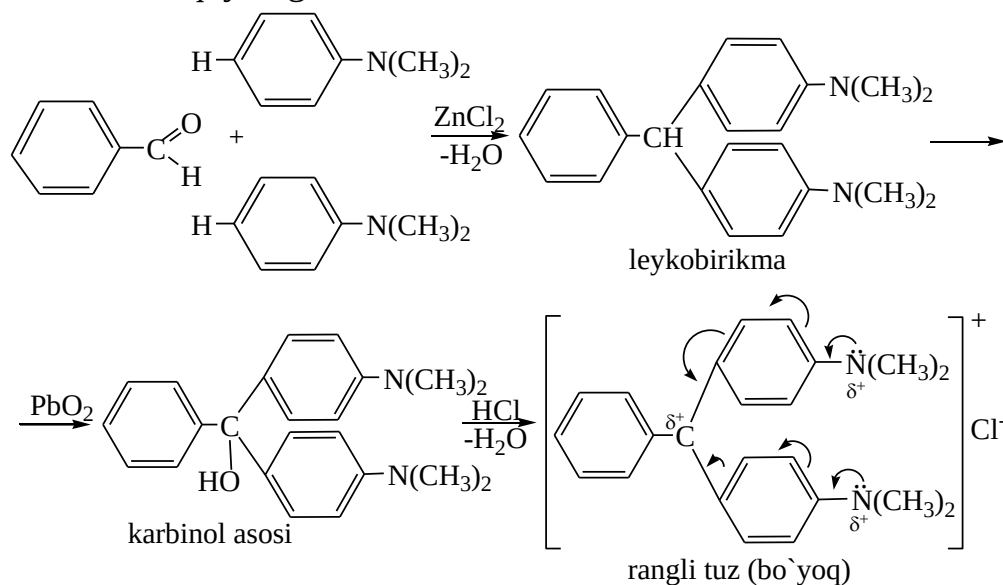
Trifenilmetan suyuq ammiak eritmasida natriy amidi bilan reaksiyaga kirishib, qizil rangli trifenilmetanid-ionni hosil qiladi:



Trifenilmetanid-ionda markaziy uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatida bo'lib, elektron jufti delokallashtirishga qatnashadi:

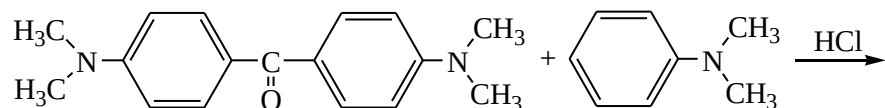


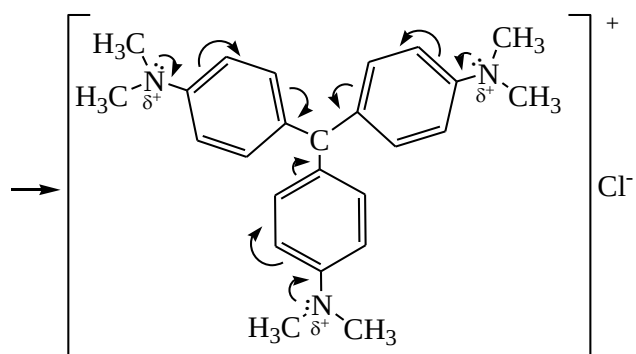
Trifenilmetan bo'yoqlari. Trifenilmetanning benzol halqalarida, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ yoki $-\text{OH}$ guruhlari bor hosilalari rangsiz moddalar bo'lib, bo'yoqlarning leykobirikmalari yoki leykoasoslari (yunoncha **leukos** –oq) deyiladi. Ularning oksidlanishidan rangsiz karbinollar (karbinol asoslar) hosil bo'ladi. Karbinol asoslarning kislotalar bilan hosil qilgan rangli tuzlari esa bo'yoqlardir. Ipak, jun va paxtani bo'yashda ishlatiladigan malaxit yashili bo'yog'i benzaldegid va dimetilanilindan quyidagicha olinadi:



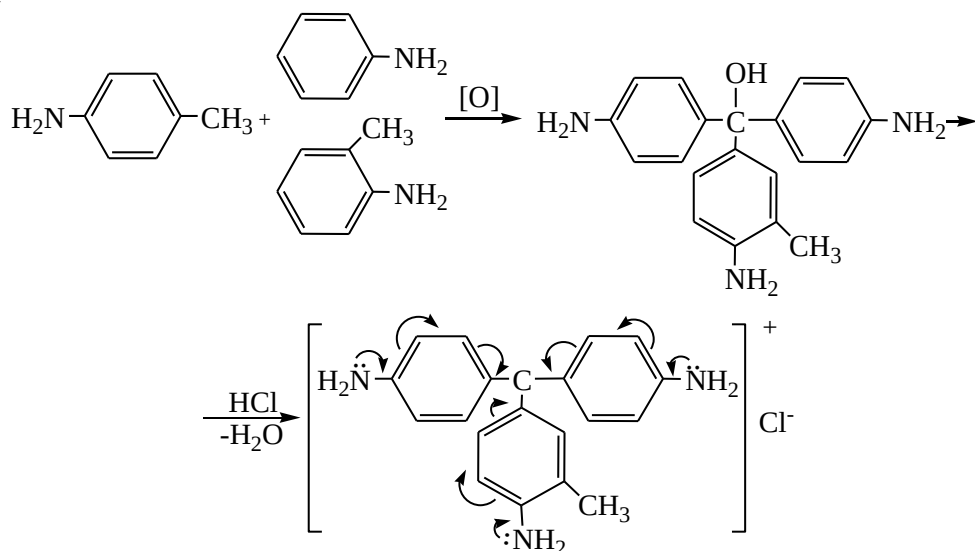
Bu bo'yoqlarda musbat zaryadli kation xromofor guruh hisoblanadi. Musbat zaryad uglerod va azot atomlari orasida taqsimlanganligi uchun tutashish tizimi bor bu kation barqarordir. Bo'yoqqa ko'proq kislota qo'shib, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ guruhlari tutashishdan chiqarilsa, rang yo'qoladi. Bo'yoqqa ishqor qo'shganda sekin neytrallanish borib, rangsiz karbinol ajraladi. Malaxit yashilining to'rtta metil guruhi o'rnida to'rtta etil guruhi bor gomolog **brilliant yashili** deyiladi. U bo'yoq, shuningdek, tibbiyotda antiseptik sifatida ishlatiladi.

Kristall binafsha bo'yog'i Mixler ketoni (n,n^1,N,N^1 -tetrametildiamino-benzofenon) dan olinadi:

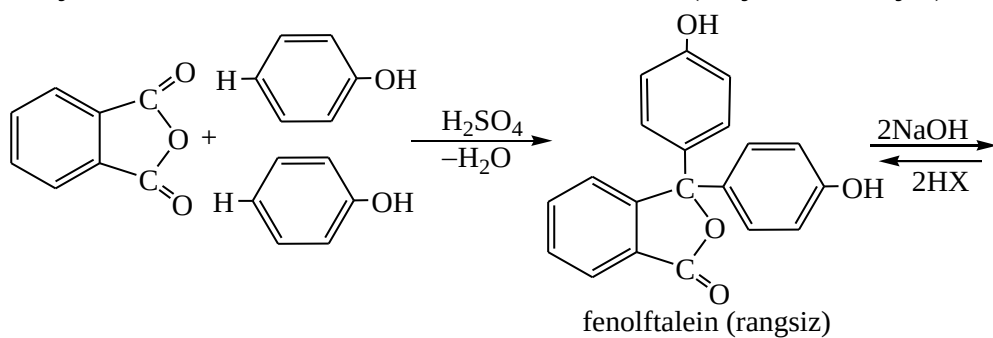


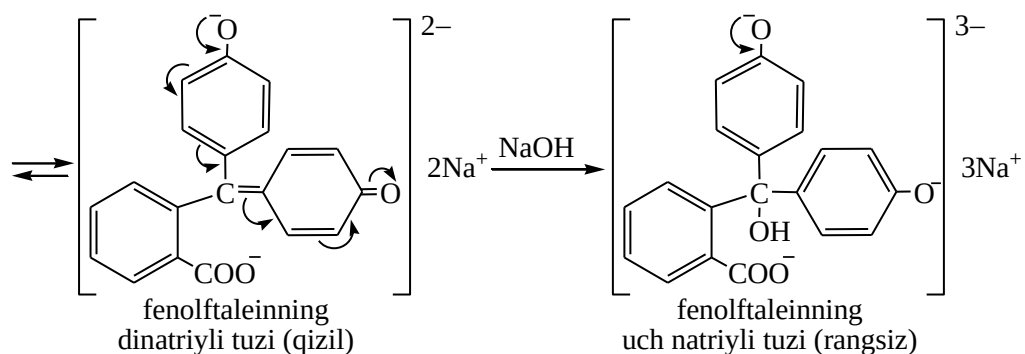


Trifenilmetan bo‘yoqlaridan sanoat miqyosida birinchi marta **fuksin** olindi. U *o*- va *p*-toluidinlar bilan anilin aralashmasini oksidlab olinadi:



Molekulasida gidroksil guruhlari tutgan anionli trifenilmetan bo‘yoqlariga fenolftalein misol bo‘la oladi. Uni olishda ftal angidridining fenol bilan kondensatsiyasi kons. H_2SO_4 ishtirokida olib boriladi (Bayer, 1871-yil)

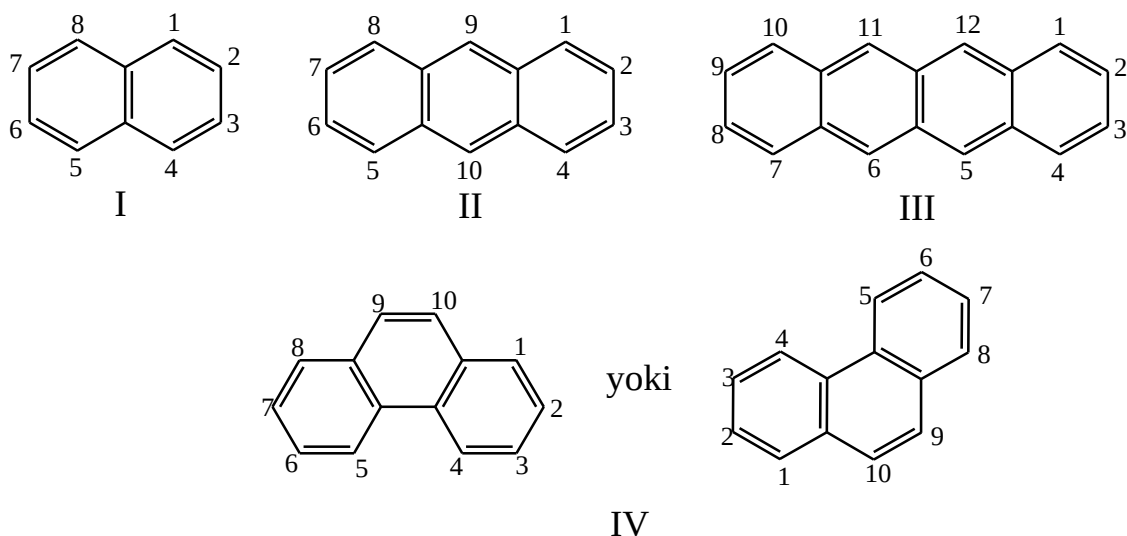




Fenolftaleinning dinatriyli tuzida anion rang tashuvchi hisoblanadi. Ortiqcha ishqor ta'sirida uch zaryadli karbinol asosi hosil bo'ladi va qizil rang yo'qoladi.

27-BOB. KONDENSIRLANGAN (TUTASH) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR

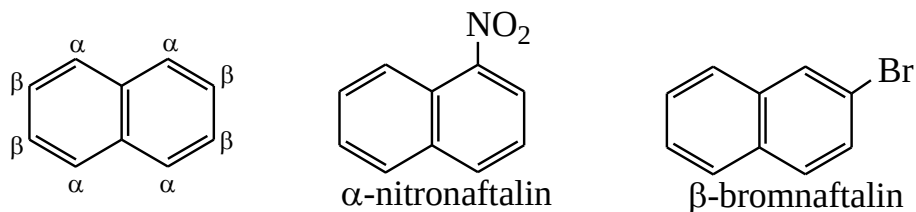
Naftalin (I), antratsen (II), naftatsen (III), fenantren (IV) va boshqa arenlar hamda ularning hosilalari kondensirlangan (tutash) benzol halqali ko'p yadroli aromatik birikmalardir:



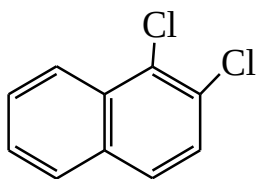
Naftalin, antratsen va naftatsenda benzol halqalari o'zaro chiziqsimon, fenantrenda esa angulyar tutashgan.

27.1. Nomlanishi

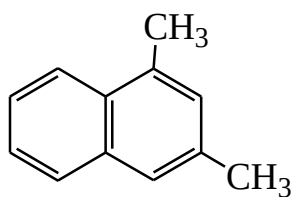
Ratsional nomenklaturada naftalin yadrosidagi o'rinbosarlarning holati α - va β - bilan belgilanadi:



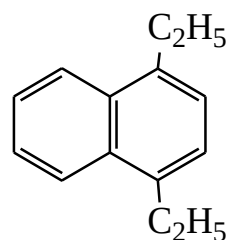
Bordi-yu, naftalin halqalarining bittasida ikkita o‘rinbosar bo‘lsa, ularning holati *o* -, *m* -, *p* - bilan belgilanadi:



o-dixlor-naftalin

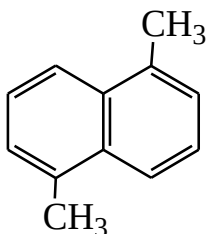


m-dimetil-naftalin

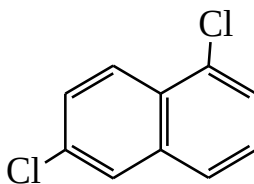


p-dietil-naftalin

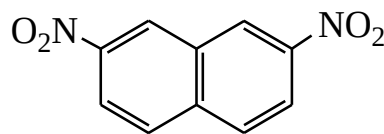
Ikkita o‘rinbosar naftalinning ikkita halqasida joylashgan bo‘lsa **1,5**-holatlar ***ana***, **1,6-*epi***, **1,7-*kata***, **1,8-*peri***, **2,6-*amfi***, **2,7**-holatlar esa ***pros*** deyiladi:



ana-dimetil-naftalin

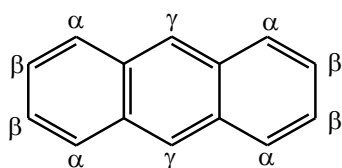


epi-dixlor-naftalin

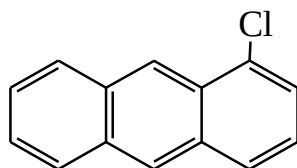


pros-dinitro-naftalin

Antratsen halqasidagi o‘rinbosarlarning holati α -, β -, γ - bilan belgilanadi:



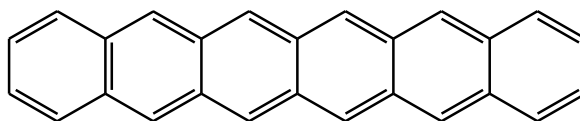
α -xlorantratsen



γ -nitroantratsen

Sistematik nomenklaturaga binoan kondensirlangan benzol halqali ko‘p yadroli arenlarning nomlari **-en** –qo‘shimchasiga ega (naftalin bundan mustasno).

Besh va undan ortiq benzol yadrolari chiziqsimon tutashgan aromatik uglevodorodlar (atsenlar)ning nomlari yunon sonlari va **-atsen** –qo‘shimchasidan hosil qilinadi:



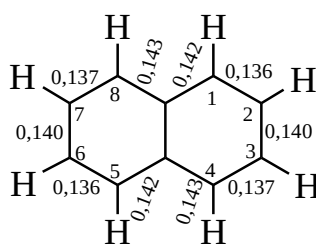
geksatsen

27.2. Naftalin

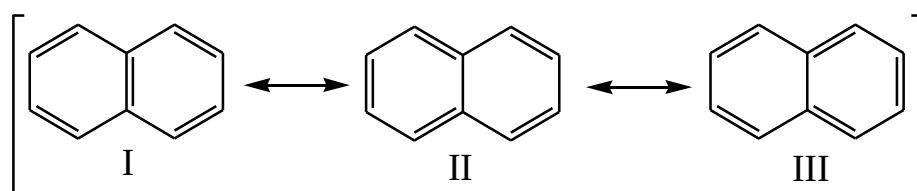
Tuzilishi. Naftalinning elementar tarkibi ($C_{10}H_8$)ni 1835-yilda A.A. Voskresenskiy aniqladi. Uning tuzilishini aniqlashda Erlenmeyer, ayniqsa Grebening xizmati katta. Naftalin molekulasida ikkita umumiy **o**-uglerod atomlariga ega bo‘lgan ikkita benzol halqasidan tuzilgan. Uning molekulasida yassi tuzilishga ega. Xyukkelning aromatiklik qoidasiga asosan naftalindagi 10 ta π -elektron bog‘lovchi molekulyar orbitallarda joylashgan. Naftalinning tajribada topilgan

mezomeriya energiyasi 61 kkal/molga teng. Agar bitta π -elektron uchun hisoblaganda (61:10), bu qiymat taxminan benzoldagidek (36:6) bo‘ladi. Shunga qaramasdan naftalin benzolga nisbatan ancha beqaror, uning reaksiyaga kirishish qobiliyati esa kuchliroqdir. Chunki naftalin halqalaridan bittasining aromatikligini buzish uchun kamroq (25 kkal), ikkinchisining aromatikligini buzish uchun esa ko‘proq (36 kkal) energiya sarflash kerak. Shuning uchun naftalin faqat almashingan benzol hosil bo‘lish bosqichigacha ya’ni bitta halqaning aromatikligi buzilguncha benzolga nisbatan oson oksidlanadi va qaytariladi. Okidlanish va qaytarilish reaksiyalarining ikkinchi bosqichi esa benzol singari qiyin boradi.

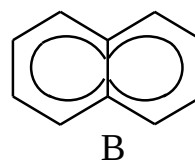
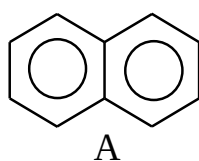
Rentgenostruktur tahlil naftalin C–C bog‘larining uzunligi (nm da) bir xil emasligini ko‘rsatdi:



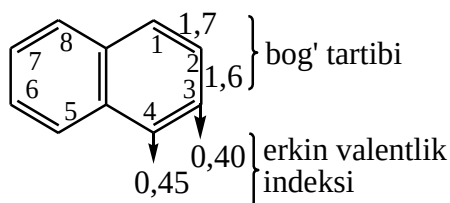
Naftalin molekulasidagi π -elektronlar buluti benzoldagi singari simmetrik tarqalgan emas. Shuning uchun bog‘larning tengligi buzilgan. 1-2, 3-4, 5-6, 7-8 C–C bog‘larning elektron zichligi esa benzolning C–C bog‘lari elektron zichligidan kichik. Naftalinning α -holatlari β -holatlariga nisbatan faol. Shuning uchun birikish va elektrofil almashinish reaksiyalari β -holatlariga nisbatan α -holatlarda oson boradi. Naftalin molekulasidagi 10 ta π -elektron delokallashib, ikkala halqa uchun ham energetik jihatdan qulay bo‘lgan molekulyar orbitalni hosil qiladi. 10 π -elektronli yopiq, bir-butun bulut bitta halqa uchun emas, balki ikkala halqa uchun umumiydir. Valent bog‘lar usuliga ko‘ra naftalin I-III rezonans strukturalarning gibridi deb qaraladi:



Naftalinning bir butun (ikkala halqa uchun umumiy) π -elektronlar buluti borligini ko‘rsatadigan tuzilishini A formula bilan emas, balki B formula bilan tasvirlash to‘g‘ridir, chunki naftalinda ikkita mustaqil benzol tizimi yo‘q:

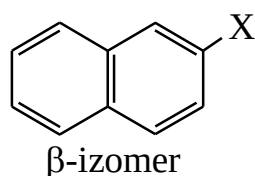
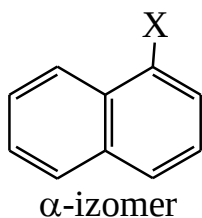


Naftalinning molekulyar diagrammasi quyidagicha:



Naftalinda bog' tartibi har xil. Naftalin molekulasidagi α - va β -uglerod atomlarini bog'lab turadigan 1-2, 3-4, 5-6 va 7-8 C-C bog'lar C=C qo'sh bog'iga yaqin. Naftalinda erkin valentlik indeksi ham bir xil emas. α -Uglerod atomlarining erkin valentlik indeksi β -atomlar va benzol uglerod atomlari erkin valentlik indeksiga nisbatan yuqori.

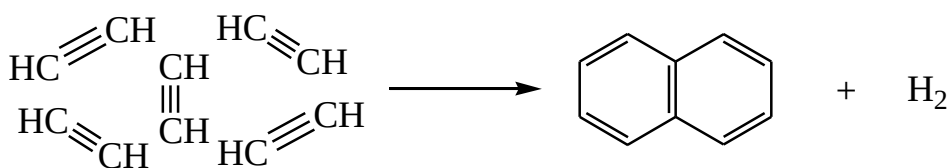
Izomeriyasi. Naftalindagi α - va β -uglerod atomlarining kimyoviy tabiati bir xil emasligi uchun naftalinning monoalmashingan hosilalari ikki xil (α - va β -) holida uchraydi:



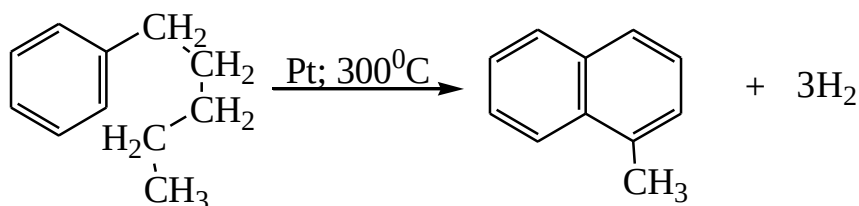
Naftalinning ikkita bir xil o'rinbosar tutgan dialmashingan hosilalari 10 xil (1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6-va 2,7-) izomer holida uchraydi.

Olinishi. Naftalinning asosiy manbai toshko'mir smolasidir. Smolada ~5% naftalin bor. U neftning pirolizi mahsulotlaridan ham olinadi. Naftalin va uning hosilalarini sintetik usullar bilan ham olish mumkin:

1. Atsetilen 400°C da pista ko'mir ustidan o'tkazilganda benzol bilan bir qatorda naftalin ham hosil bo'ladi. (N. D. Zelinskiy, B.A. Kazanskiy):

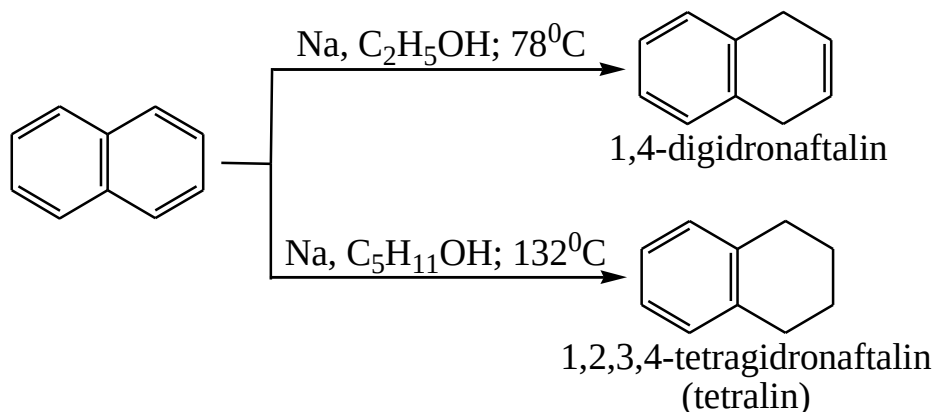


2. Yon zanjirida to'rtta va undan ortiq uglerod atomlari bor benzol gomologlarini degidrosikllanishidan:

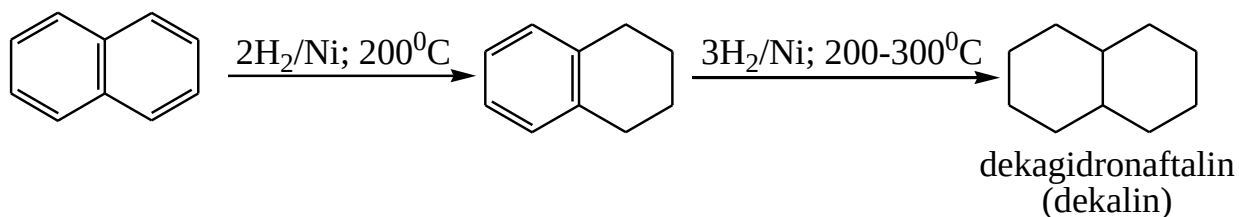


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Naftalin 80°C da suyuqlanadigan o'ziga xos hidli kristall modda bo'lib, hatto xona haroratida ham uchuvchidir. U sublimatlanadi va suv bug'i bilan haydaladi.

a. Birikish reaksiyalari. Benzoldan farqli o'laroq naftalinni kimyoviy qaytaruvchilar bilan qaytarish mumkin:



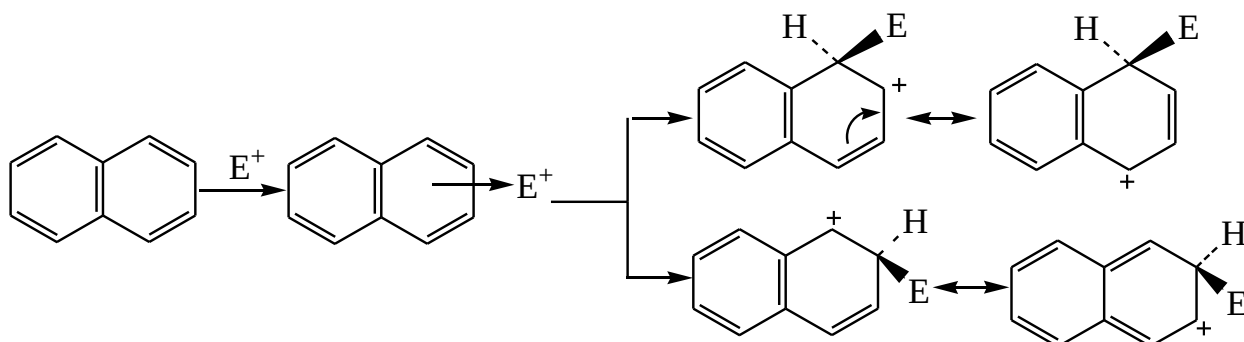
Tetralinni benzolning hosilasi deb qarash mumkin. Shuning uchun u benzolning boshqa hosilalari singari qiyin (katalizator ishtirokida) gidrogenlanadi:



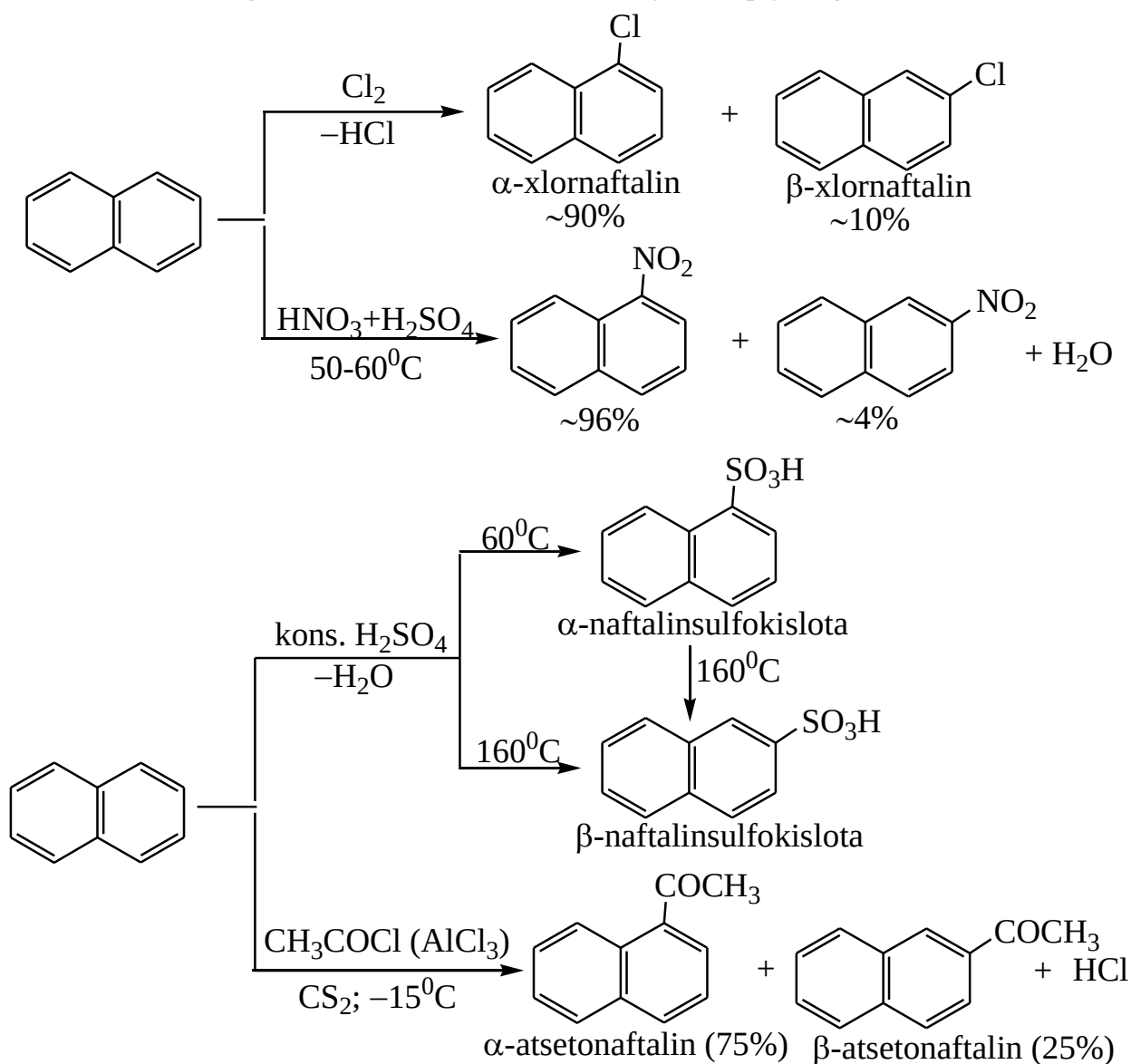
Tetralin va dekalin sanoat miqyosida ishlab chiqariladi. Ular avtomobil yoqilg'ilariga qo'shiladi va yaxshi erituvchi hisoblanadi.

Naftalin xlorni ham benzolga nisbatan oson biriktiradi.

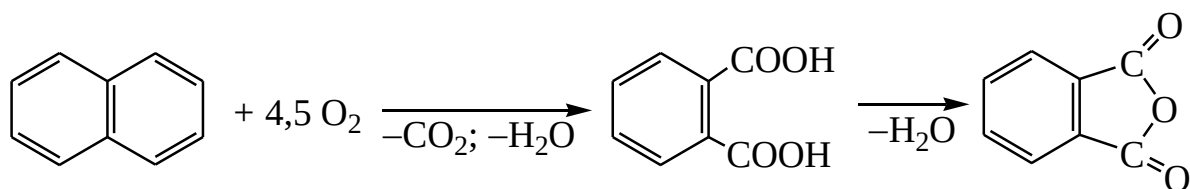
b. Elektrofily almashinish reaksiyalari. Naftalin elektrofily almashinish reaksiyalariga benzol va uning gomologlariga nisbatan oson kirishadi. Chunki u benzol va uning gomologlariga nisbatan kuchli elektrodonor xossalarga egaligidan π -komplekslarni oson hosil qiladi. Bu reaksiyalarda elektrofily reagent ko'pincha α -holatni egallaydi. Chunki α -holatda boradigan almashinishda hosil bo'ladigan σ -kompleks, β -holatda boradigan almashinishda hosil bo'ladigan σ -kompleksga nisbatan barqaror:



Naftalinning elektrofil almashinish reaksiyalari quyidagicha boradi:



d. Oksidlanishi. Naftalin turli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi. Havonaftalin aralashmasini V_2O_5 katalizatori ustida $350-450^\circ\text{C}$ da oksidlab, sanoatda ftal angidridi olinadi:

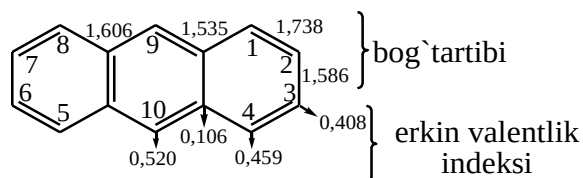


Ishlatilishi. Naftalin asosan ftal angidridini ishlab chiqarish uchun sarflanadi. U insektitsidlar va repelentlar, 2-naftol, sintetik oshlovchi moddalar, tetralin, dekalin, xlornaftalinlar va hokazolarni olishda ham ishlatiladi. Naftalinning gomologlari va ayrim hosilalari ham amaliy ahamiyatga ega.

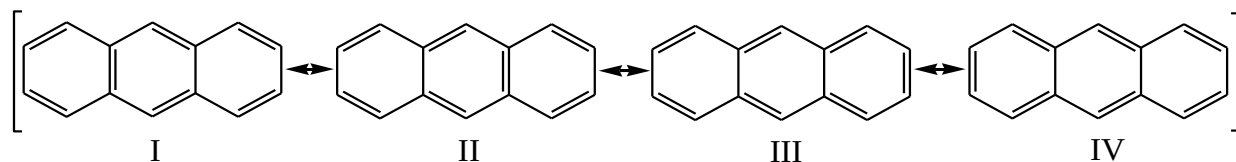
27.3. Antratsen

Tuzilishi. Antratsen yassi tuzilishga ega. Uning molekulasidagi 14 π -elektronlar bog'lovchi molekulyar orbitallarda joylashgan bo'lib, umumiy bir butun 14 π -elektronlar bulutini hosil qiladi. Antratsenning mezomeriya energiyasi 84 kkal/mol ga teng. Antratsenda bog'larning teng qiymatliligi naftalinga nisbatan ko'proq buzilgan. 9- va 10-(mezo-holatdagi) uglerod atomlarining nisbiy to'yinmaganligi α -(1-, 4-, 5-, 8-,) va β -(2-, 3-, 6-, 7-,)-uglerod atomlarining nisbiy to'yinmaganligidan katta. C_1 va C_2 uglerod atomlari orasidagi bog' tartibi, C_2 va C_3 orasidagi bog' tartibidan katta (antratsenning molekulyar diagrammasiga qarang).

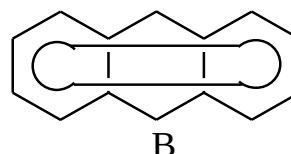
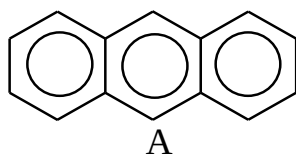
Rentgenostruktur tahlil antratsenda bog'lar uzunligining tengligi buzilganligini va aromatik halqalarning oltiburchaklari deformatsiyaga uchraganligini ko'rsatdi.



Valent bog'lar usuliga ko'ra antratsenni I-IV rezonans strukturalarning gibridi deb qarash mumkin:



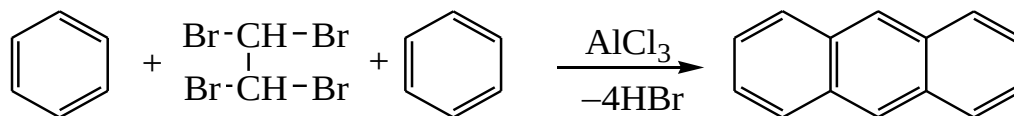
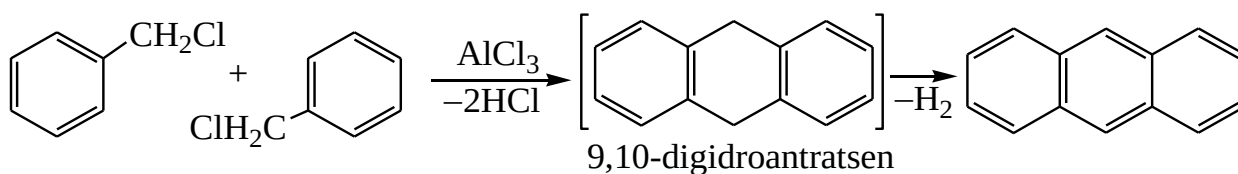
Antratsenning bir butun 14 π -elektronlar buluti borligini ko'rsatadigan tuzilish formulasini A formula bilan emas, B formula bilan tasvirlash to'g'ridir:



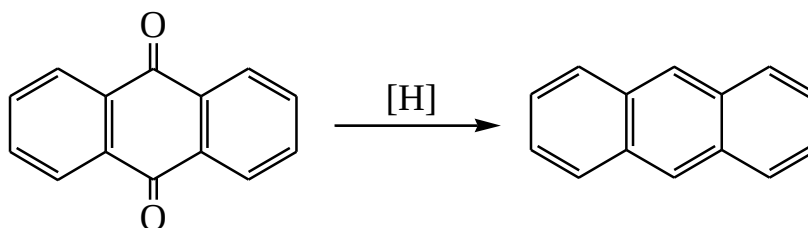
Izomeriyasi. Antratsendagi α -(1-, 4-, 5-, 8-,), β -(2-, 3-, 6-, 7-,) va γ -(9-, 10-) uglerod atomlarining kimyoviy tabiati bir xil emasligi uchun antratsenning monoalmashingan hosilalari uch xil (α -, β -, va γ -) izomer holida uchraydi.

Olinishi. Dyuma va Loran 1832-yilda antratsenni toshko'mir smolasidan ajratib oldilar. Smolada 0,25-0,5% antratsen bo'ladi. Antratsen va uning gomologlari quyidagi sintetik usullar bilan olinadi.

1. Benzol, uning gomologlari, arilalkilgalogenlar va poligalogenalkanlarni Fridel-Krafts bo'yicha alkillash:

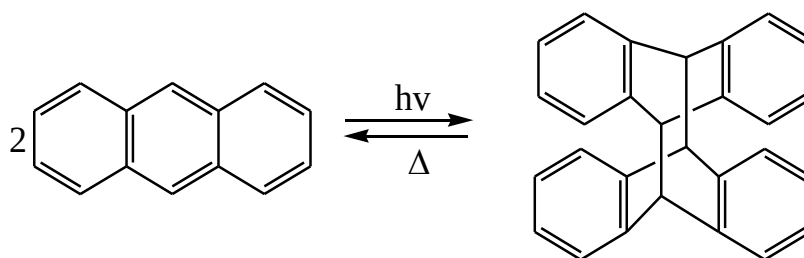


2. 9, 10-antraxinon va uning hosilalarini qaytarish:

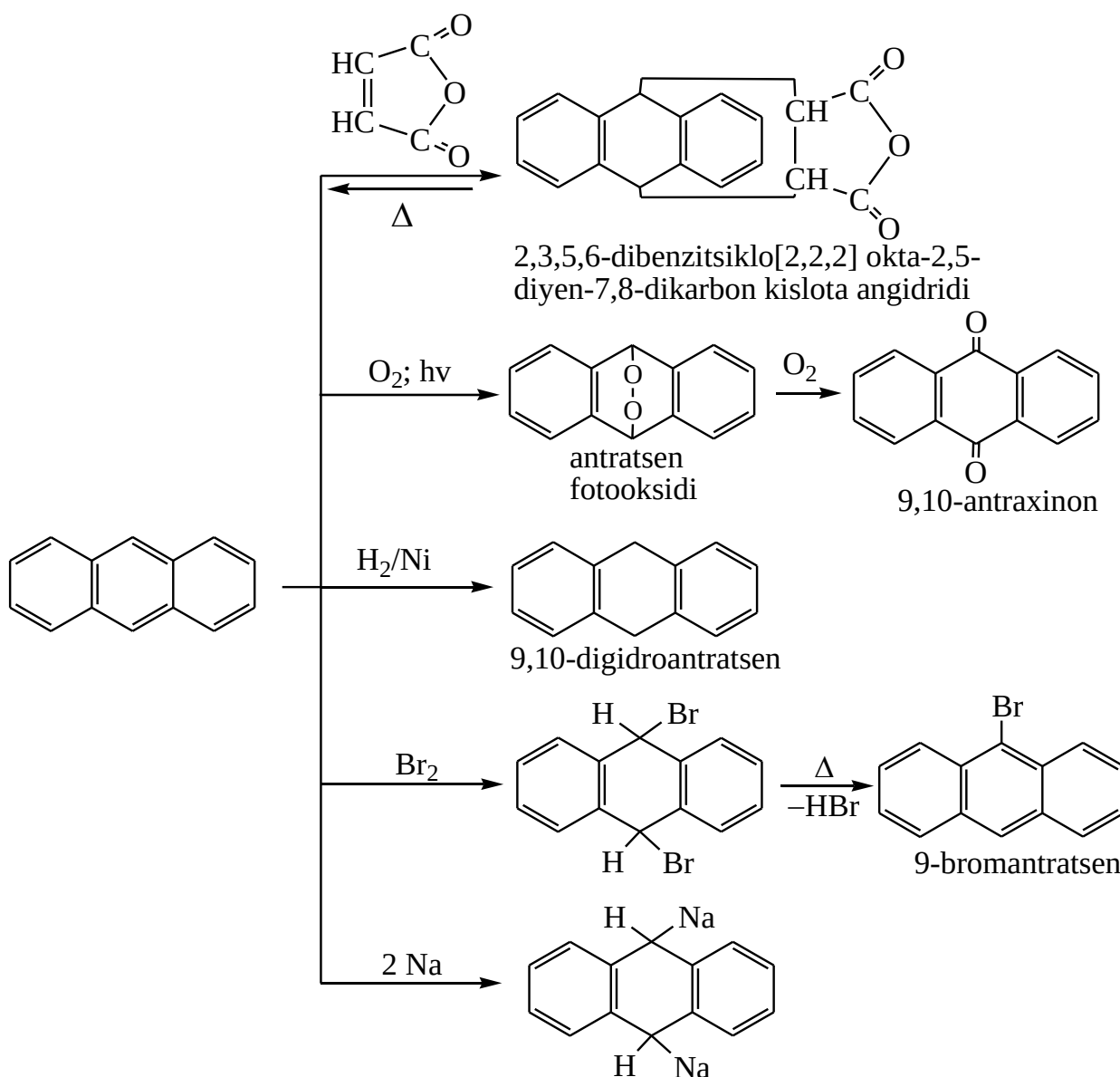


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Antratsen va uning gomologlari yuqori haroratlarda suyuqlanadigan (antratsen 217⁰C da suyuqlanib, 351⁰C da qaynaydi), rangsiz yoki och-sariq rangli kristall moddalardir.

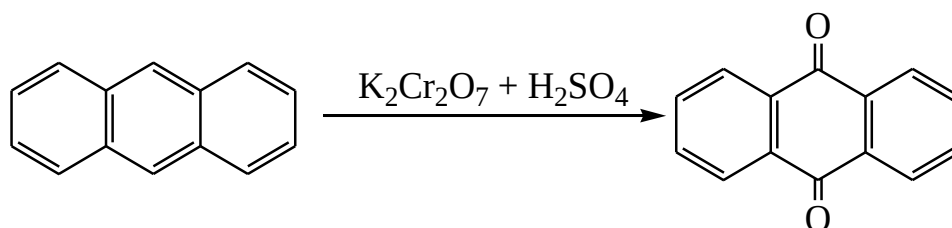
Antratsen nur ta'sirida fotokimyoviy siklobirikish reaksiyasiga kirishadi va dimerlanib diantratsenga aylanadi. Hosil bo'lgan dimer qorong'ida yana antratsenga o'tadi:



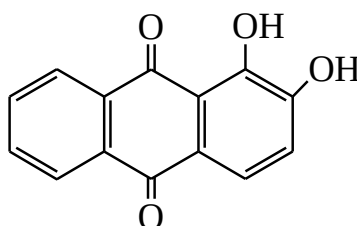
Antratsen naftalinga nisbatan birikish reaksiyalariga oson kirishadi. Unga malein anhidridi va boshqa diyenofillar, kislorod, natriy, brom, xlor va vodorodning birikish ikkita benzol halqasi ta'sirida faollashgan 9- va 10-(mezo-) holatlar hisobiga boradi:



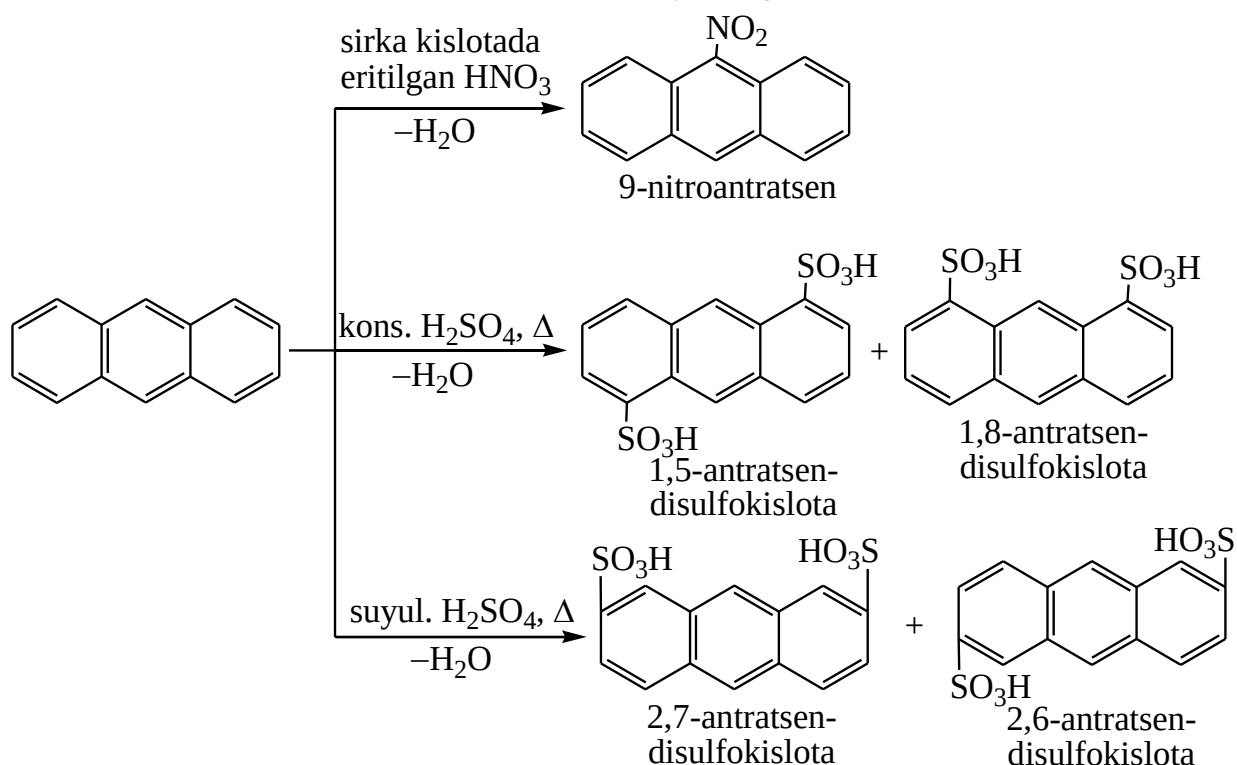
Antratsen benzol va naftalinga nisbatan oson oksidlanadi. Uni xromli aralashma bilan oksidlaganda 9,10-antraxinon hosil bo‘ladi:



Antraxinon va uning hosilalari muhim organik birikmalardir. Masalan, 1,2-digidroksiantraxinon (alizarin) muhim bo‘yoq hisoblanadi:



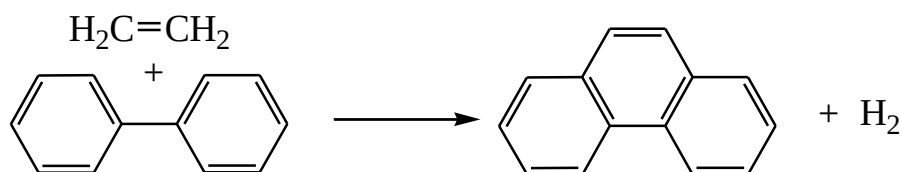
Antratsen nitrolash va sulfolash reaksiyalariga oson kirishadi:



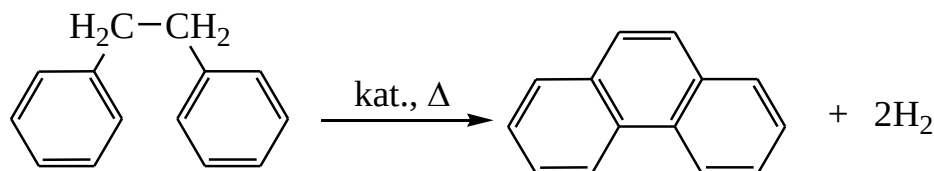
27.4. Fenantren

Izomeriyasi. Fenantrenning monoalmashingan hosilalari beshta (1-, 2-, 3-, 4- va 9-) izomer holida uchraydi.

Olinishi. Antratsenga izomer bo'lgan fenantren toshko'mir smolasidan ajratib olinadi. Difenil bilan etilen aralashmasi cho'g'langan nay orqali o'tkazilganda fenantren hosil bo'ladi:

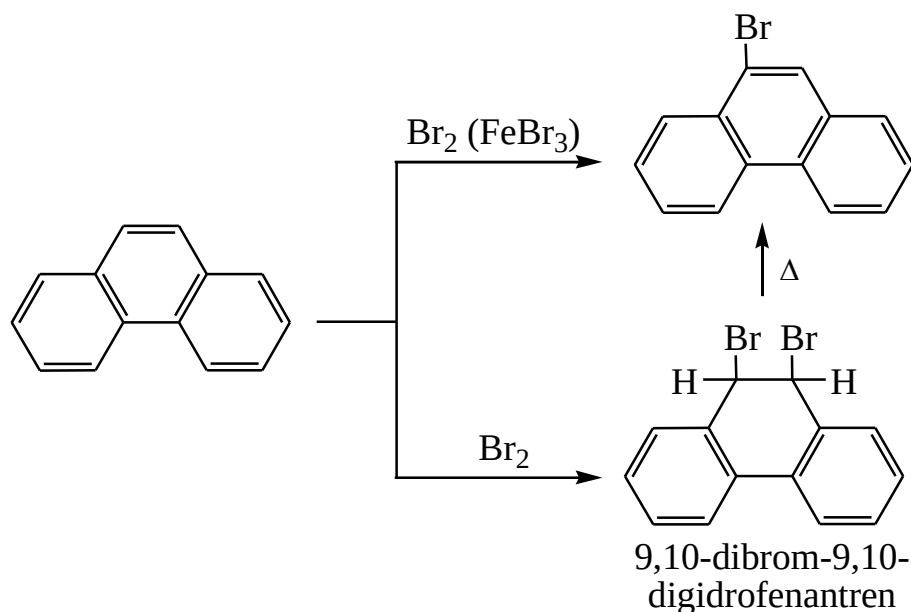


Fenantren va uning gomologlari *o,o'*-dialkildifenillar yoki 1,2 difeniletan hosilalarini degidrotsikllash bilan ham sintez qilinadi:

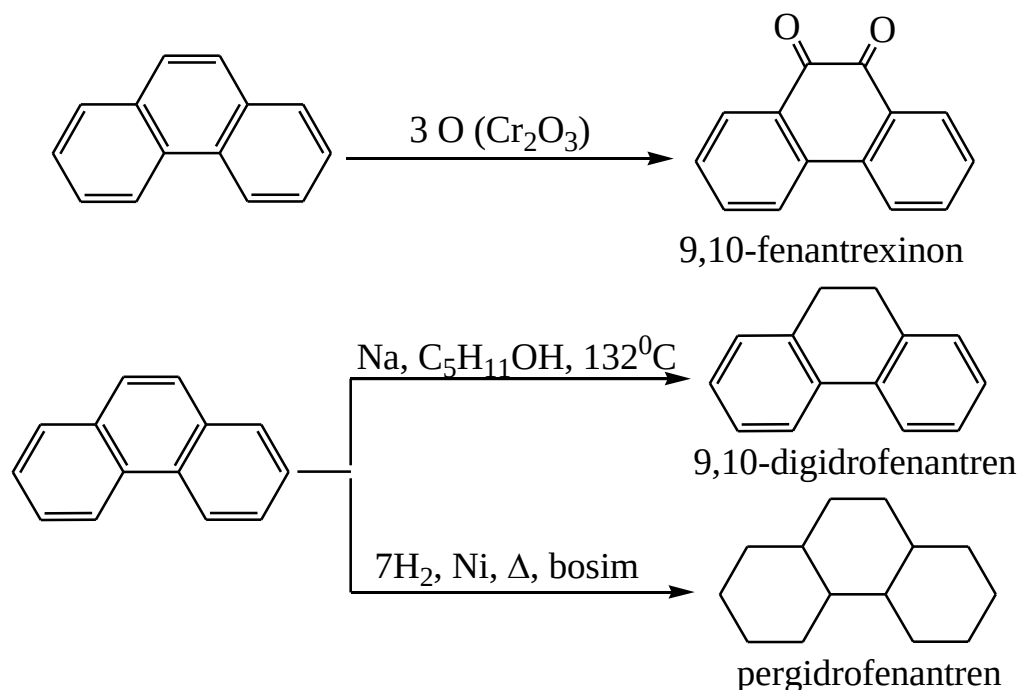


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Fenantren va uning gomologlari rangsiz kristall moddalardir. Fenantren antratsenga nisbatan yaxshi eruvchan va past harorat (100°C) da suyuqlanadi. Fenantren ham yassi tuzilishga ega bo'lib, uning mezomeriya energiyasi 92 kkal/molga teng. Fenantren molekulasiga antratsen molekulasiga nisbatan birmuncha barqaror, reaksiyaga kirishish qobiliyati esa

kuchsizroq. Fenantren elektrofил reagentlar bilan reaksiyaga oson kirishadi. Uning 9- va 10-holatlari almashinish va birikish reaksiyalariga faol:



Fenantrenni oksidlaganda 9,10-fenantrexinon, gidrogenlaganda esa 9,10-digidrofenantren (yuqori bosim va haroratda katalitik gidrogenlaganda pergidrofenantren) hosil bo‘ladi:



Ishlatilishi. Fenantren organik sintezda (masalan, bo‘yoqlar sintezida qo‘llaniladigan 9,10- fenantrexinonni olishda) xomashyo sifatida ishlatiladi.

Qisman yoki to‘liq gidrogenlangan fenantren skeletini saqlagan birikmalar hayvonot va o‘simliklar dunyosida keng tarqalgan. Fenantren skeleti steroid spirtlari, o‘t kislotalari, jinsiy gormonlar, morfin guruhi alkaloidlari va boshqa biologik faol birikmalar molekulasida tarkibiga kiradi.

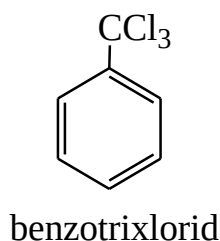
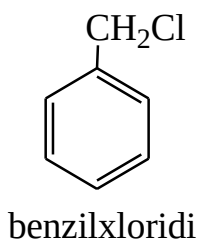
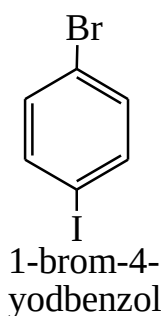
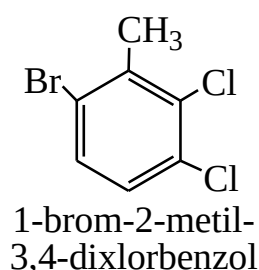
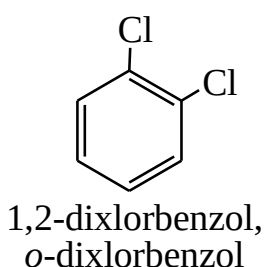
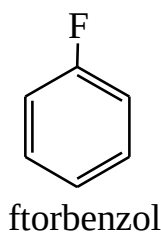
28-BOB. AROMATIK GALOIDBIRIKMALAR

Aromatik galoidbirikmalartuzilishi, xossalari va olinish usullariga qarab ikki guruhga bo'linadi:

- 1) Yadrosida galogen tutgan birikmalar (arilgalogenidlar yoki galogenarenlar),
- 2) Yon zanjirida galogen tutgan birikmalar (arilalkilgalogenidlar).

28.1. Nomlanishi

Arilgalogenidlarning nomlari galogen nomiga benzol (ba'zan toluol) so'zini yoki boshqa monoalmashingan aren nomini qo'shish bilan hosil qilinadi. Galogen atomining halqadagi holati *o*-, *m*-, *p*- (ratsional nomenklaturada) yoki raqam bilan (sistematik nomenklaturada) belgilanadi. Arilalkilgalogenidlarning nomi aromatik radikal va galogen nomidan hosil qilinadi:

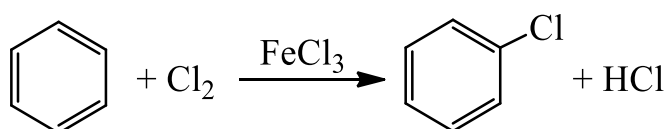


28.2. Olinish usullari

28.2.1. Arilgalogenidlarning olinishi

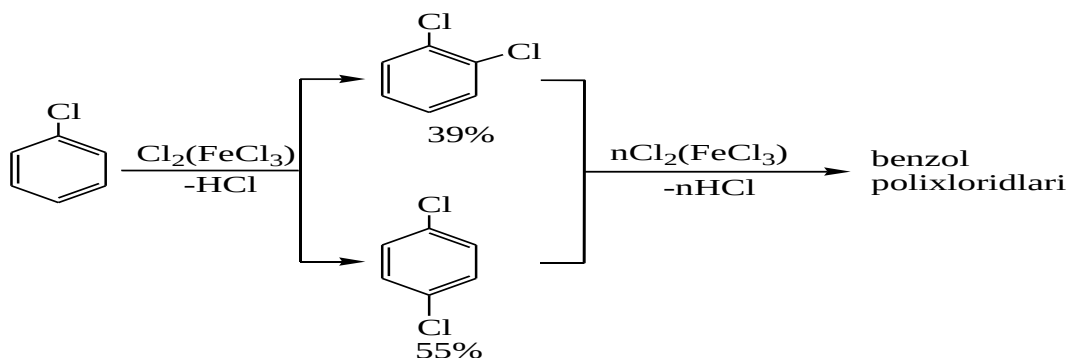
1. Benzol va uning gomologlarini to'g'ridan-to'g'ri galogenlash xlor-, brom- va iodarenlar olinishning asosiy usulidir.

Katalizatorlar (Fe, FeCl₃, AlCl₃, SbCl₃, SbCl₅, I₂) ishtirokida benzol juda oson xlorlanadi:

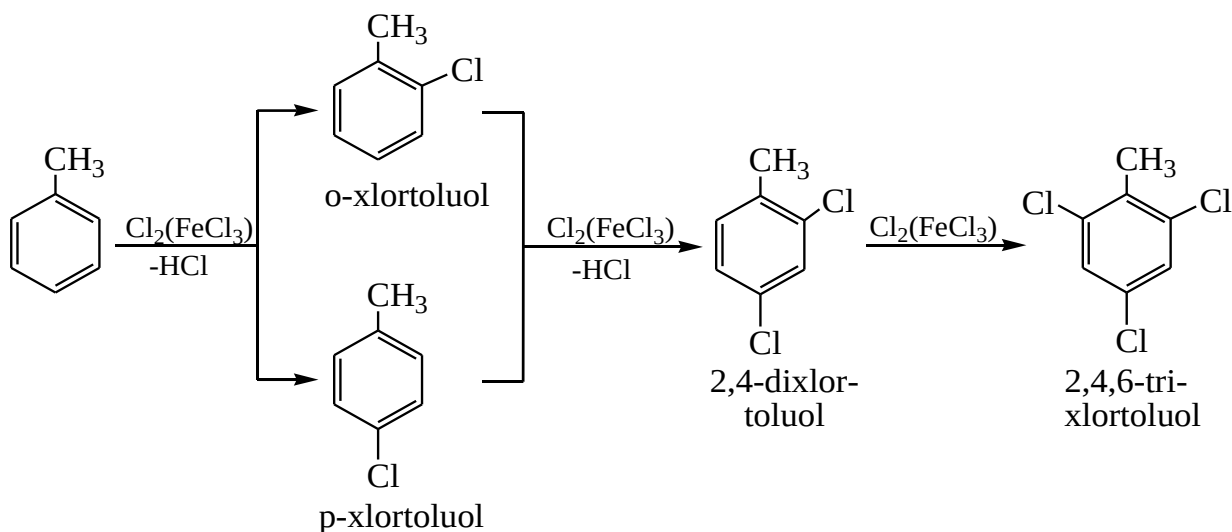


Reaksiya S_E2 aromatik mexanizm bo'yicha boradi.

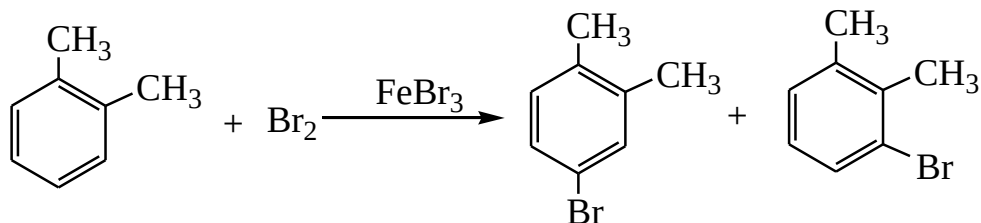
Xlorbenzol benzolga nisbatan qiyin xlorlanadi. Harorat oshganda benzol polixloridlari hosil bo‘ladi.



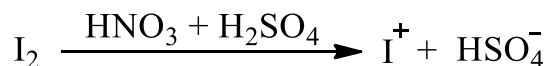
Toluol yadrosi katalizatorlar ishtirokida benzoldan ham oson xlorlanadi:

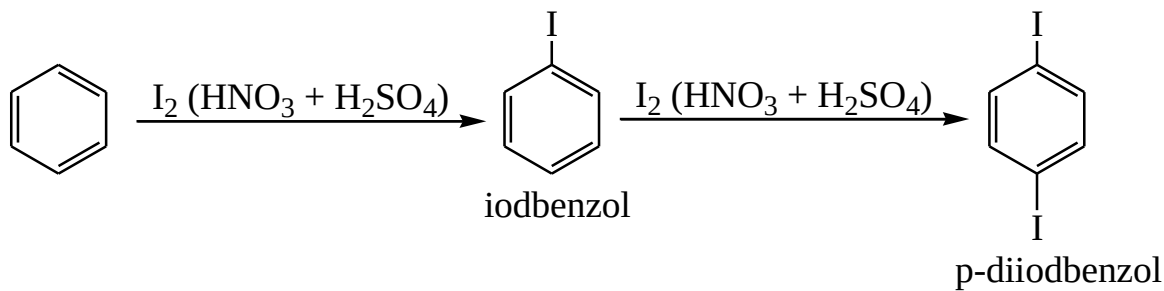


Arenlar yadrosini bromlash xlorlashga nisbatan qiyinroq boradi:

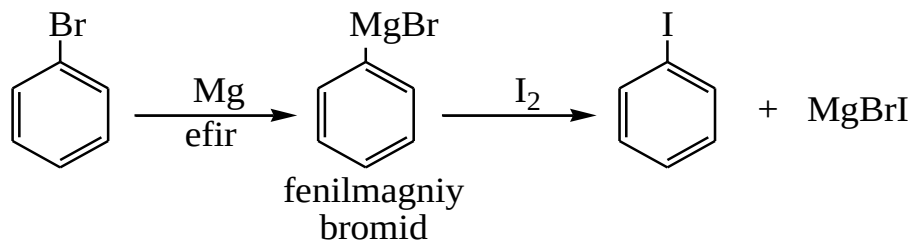


Iod arenlar bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun arenlarni iodlash oksidlovchilar (HgO , HIO_3 , $HNO_3 + H_2SO_4$, H_2O_2) ishtirokida olib boriladi. Oksidlovchilar iod molekulasini iod kationiga aylantiradi, I^+ esa kuchli elektrofildir:

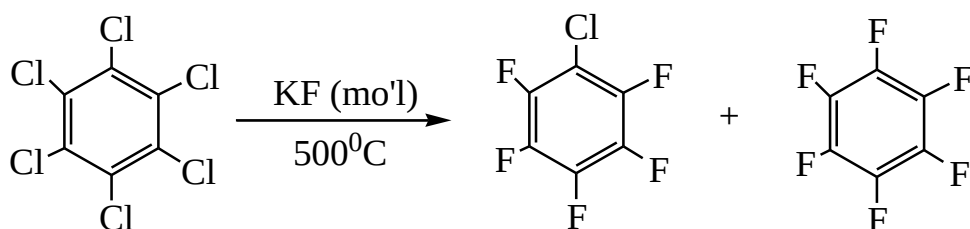
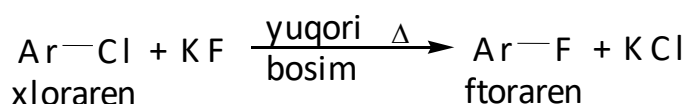




Benzol halqasi faollashgan arenlarni iod xloridi ICl bilan iodlash mumkin. Iodobenzol brombenzoldan quyidagicha olinadi:

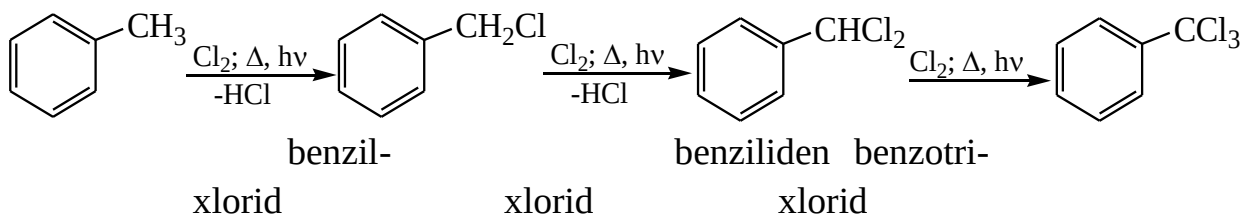


Ftorarenlarni olish uchun xlorarenlarga yuqori harorat va bosimda KF ta'sir ettiriladi:

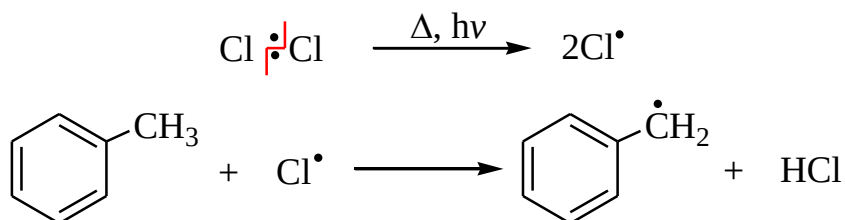


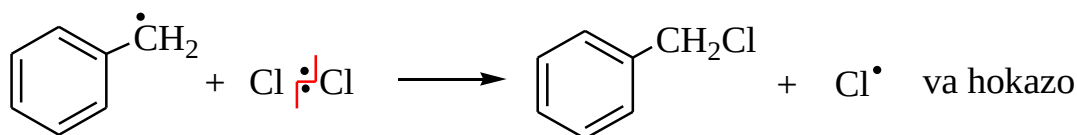
28.2.2. Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash

1. Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash katalizatorsiz yuqori harorat va UB nur ta'sirida boradi:

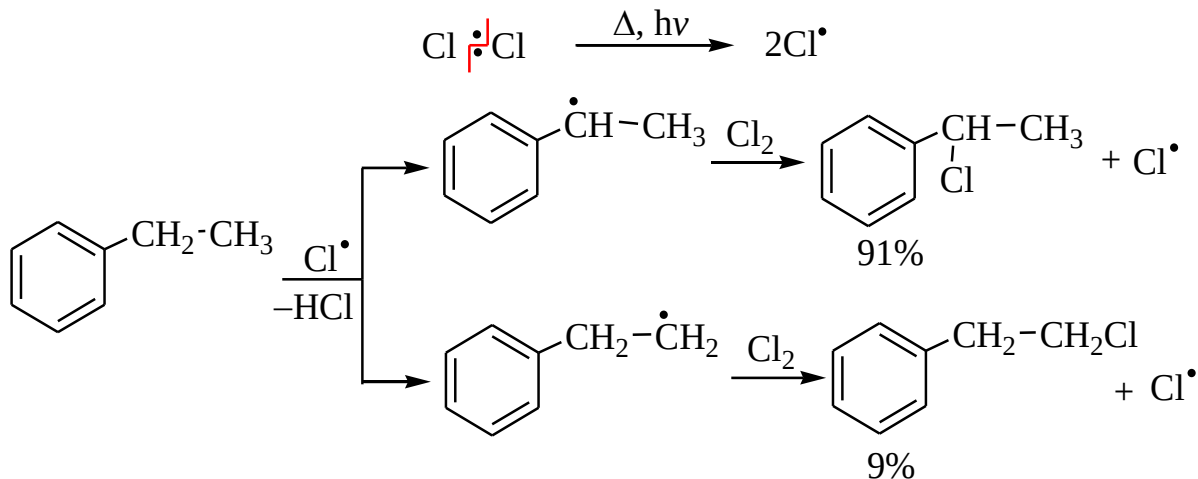


Reaksiya S_R mexanizmi bo'yicha boradi:

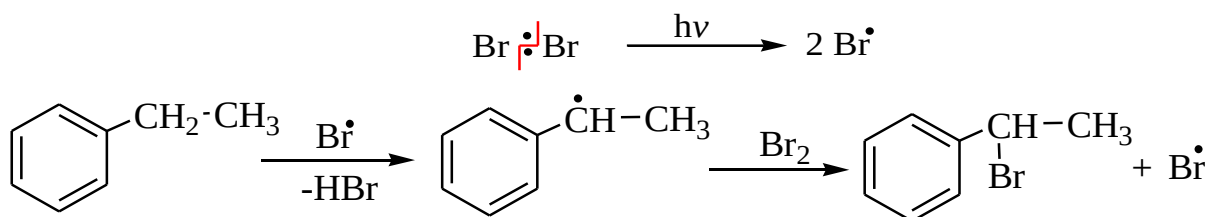




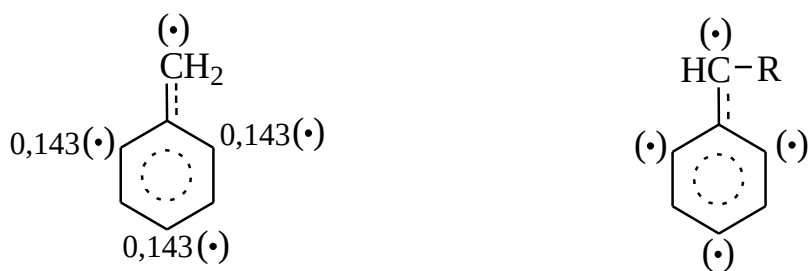
Etilbenzol galogenlanganda yon zanjirning α -uglerodi bilan bog'langan vodorod atomlari galogenga oson almashinadi:



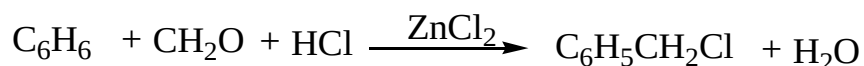
Bromning selektivligi katta bo'lganligi uchun etilbenzol bromlanganda bitta mahsulot hosil bo'ladi:



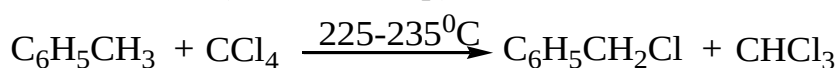
Benzil erkin radikallarining toq elektroni tutashish tufayli halqada delokallashgan. Shuning uchun ular barqaror va oson hosil bo'ladi:



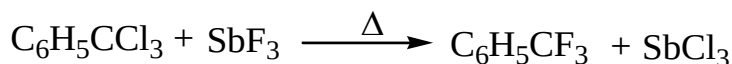
2. Xlormetillash (Blan reaksiyasi). ZnCl_2 ishtirokida arenlar formaldegid va vodorod xloridi bilan reaksiyaga kirishganida yadro vodorodi xlormetil $-\text{CH}_2\text{Cl}$ guruhiga almashinadi:



3. Toluol va CCl_4 dan olish (Y.A. Oldekop):



4. Alkilarenlar yon zanjirini ftorlash uchun tegishli xloridlarga SbF_3 , AgF ta'sir ettiriladi:



28.3. Fizikaviy xossalari

Benzol qatorining galogenli hosilalari – suvda erimaydigan og'ir suyuqlik yoki kristall moddalardir. Arilgalogenidlar kuchsiz aromatik hidga, arilalkilgalogenidlar esa ko'zdan yosh oqizuvchi o'ziga xos hidga ega. (27.1-jadval).

27.1- jadval

Benzol qatori galogenli hosilalarining fizikaviy doimiyliklari

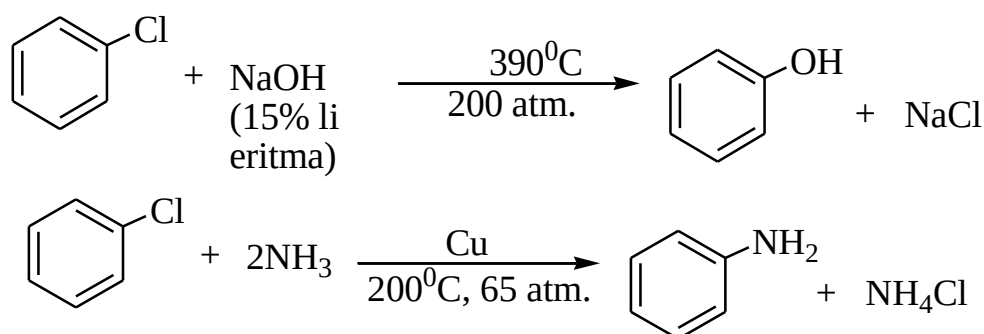
Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}
Ftorbenzol	- 39,2	85,2	1,024
Xlorbenzol	- 45,2	132,2	1,106
Iodbenzol	- 30,6	156,2	1,495
Benzil xloridi	- 31,6	185,5	1,831
Benzil bromidi	- 43,0	179	1,1026 (18°C)
Benziliden xlorid	- 4,0	198	1,4380 (22°C)
Benzotrikslorid	- 16,0	207	1,2557 (14°C)
	- 22,0	214,0	1,3803

28.4. Kimyoviy xossalari

Galogenning umumlashmagan elektron jufti yadroning π -elektronlari bilan p, π -tutashish hosil qilganligi tufayli arilgalogenlarning uglerod-galogen bog'i galogen-alkanlar uglerod-galogen bog'idan qisqa va mustahkam, galogen esa inert.

Shuning uchun galogenalkanlar reaksiyaga kirishadigan sharoitlarda arilgalogenidlar o'yuvchi natriy, ammiak, kumush tuzlari, natriy alkogolyatlari, sianid kislota tuzlari yoki natriy sulfidi singari nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

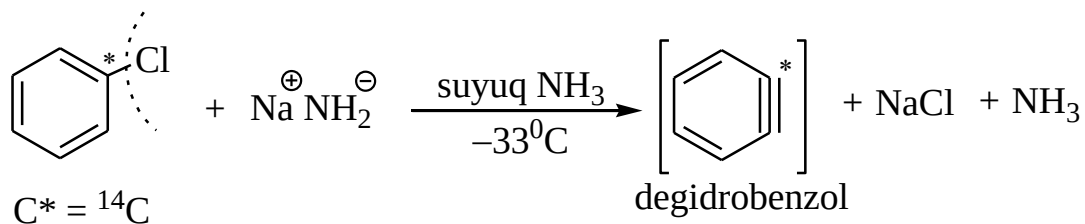
Xlor va brombenzollar o'yuvchi ishqorlar bilan 300°C va undan yuqori haroratda, ammiak bilan esa 200°Cda, mis yoki bir valentli mis tuzlari katalizatorligida reaksiyaga kirishadi. Masalan, fenol va anilin sanoat miqyosida xlorbenzoldan quyidagicha olinadi:



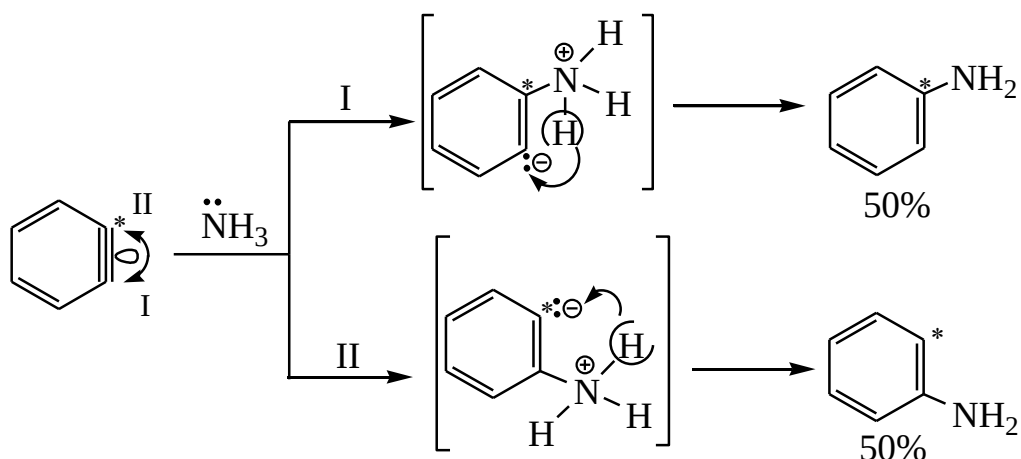
Yodarenlar boshqa galogenli arenlarga nisbatan reaksiyalarga oson kirishadi. Arilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari turli mexanizmlarda boradi.

Ajralish-birikish-(arin) mexanizmi. Faollashmagan (*o*- va *p*-holatlarda elektronoakseptor guruhlar yo‘q) arilgalogenidlar kuchli nukleofil reagentlar bilan ikki bosqichli ajralish-birikish (arin mexanizmi bo‘yicha) reaksiyasiga kirishadi.

I (ajralish) bosqichida kuchli nukleofil reagent ta’sirida arilgalogeniddan vodorod galogenid ajralib, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli bo‘lgan oraliq mahsulot (intermediat)-degidrobenzol (benzin) hosil boladi.

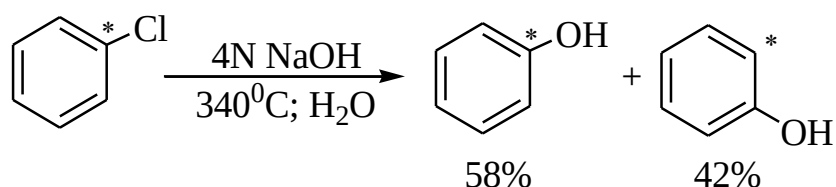


II (birikish) bosqichida degidrobenzolga nukleofil reagent birikadi:

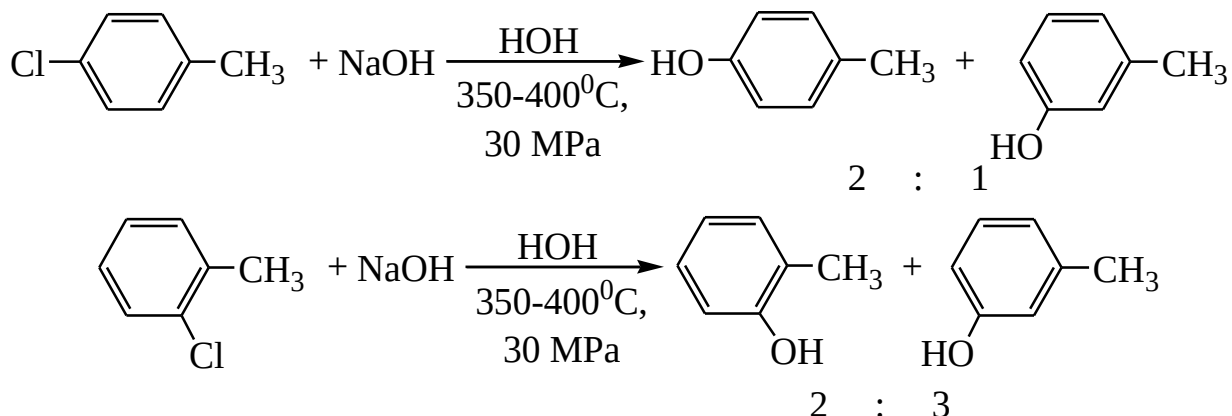


Quyidagi misollar arin mexanizmini isbotlaydi:

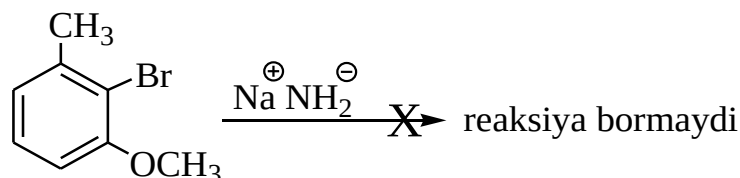
a) sanoatda xlorbenzoldan fenol olish jarayoni ham degidrobenzol bosqichi orqali boradi:



b) *p*-Xlortoluolni o'yuvchi natriyning suvdagi 15% li eritmasi bilan bosim ostida qizdirganda *para*- va *meta*-krezollarning 2:1 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi. Shunday sharoitda *o*-xlortoluoldan esa *orto*- va *meta*-krezollarning 2:3 nisbatdagi aralashmasi hosil bo'ladi:

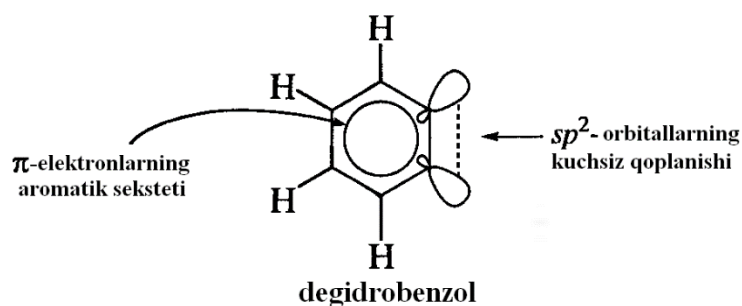


d) 2,6-dialmashigan galogen benzollardan degidrobenzol hosil bo'la olmaydi. Shuning uchun 2-brom-3-metoksitoluolning bromi aminoguruhga almashinmaydi:

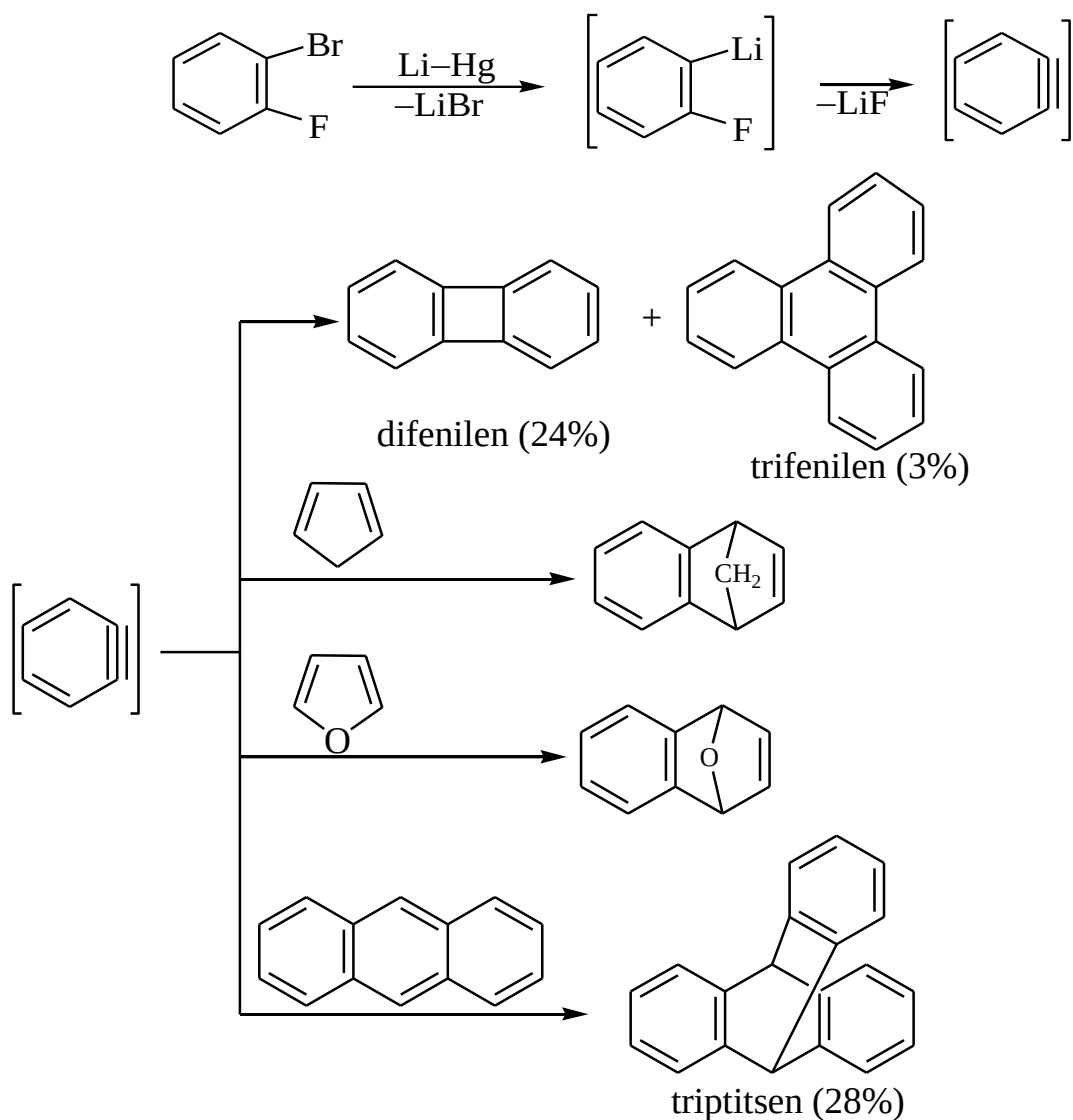


Demak galogenga nisbatan *orto*-holatlarda ajraladigan vodorod bo'lmasa degidrobenzol hosil bo'lmaydi.

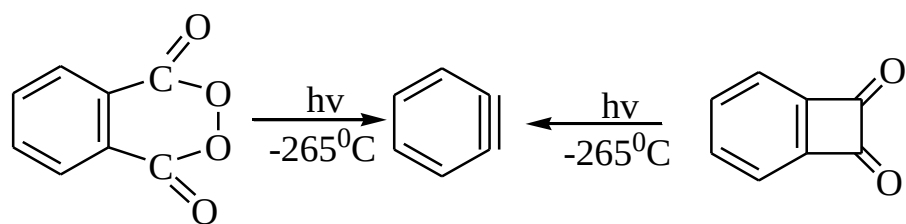
Degidrobenzol "uch bog'i" ning ikkinchi " π -bog'i" ikkita qo'shni uglerod atomlari sp^2 -orbitalining yon tomonida qoplanishida hosil bo'ladi. Bu sp^2 -orbitallar bir-biridan uzoqda joylashganligi sababli ularning qoplanish sohasi kichik. Shuning uchun hosil bo'ladigan ikkinchi " π -bog'" odatdagi π -bog'dan taxminan ikki marta kuchsiz, degidrobenzol birikish reaksiyalariga "uch bog'i" ning ikkinchi " π -bog'i" hisobiga kirishadi:



1-brom-2-florbenzolga litiy amalgamasini ta'sir ettirganda hosil bo'ladigan degidrobenzol dimer (difenilen) va trimer (trifenilen)ga aylanadi. Agar shu reaksiya siklopentadiyen-1,3 va furan kabi faol diyenlar bilan yoki antratsen ishtirokida olib borilsa, hosil bo'ladigan degidrobenzol faol diyenofil sifatida Diels-Alder reaksiyalariga kirishadi:



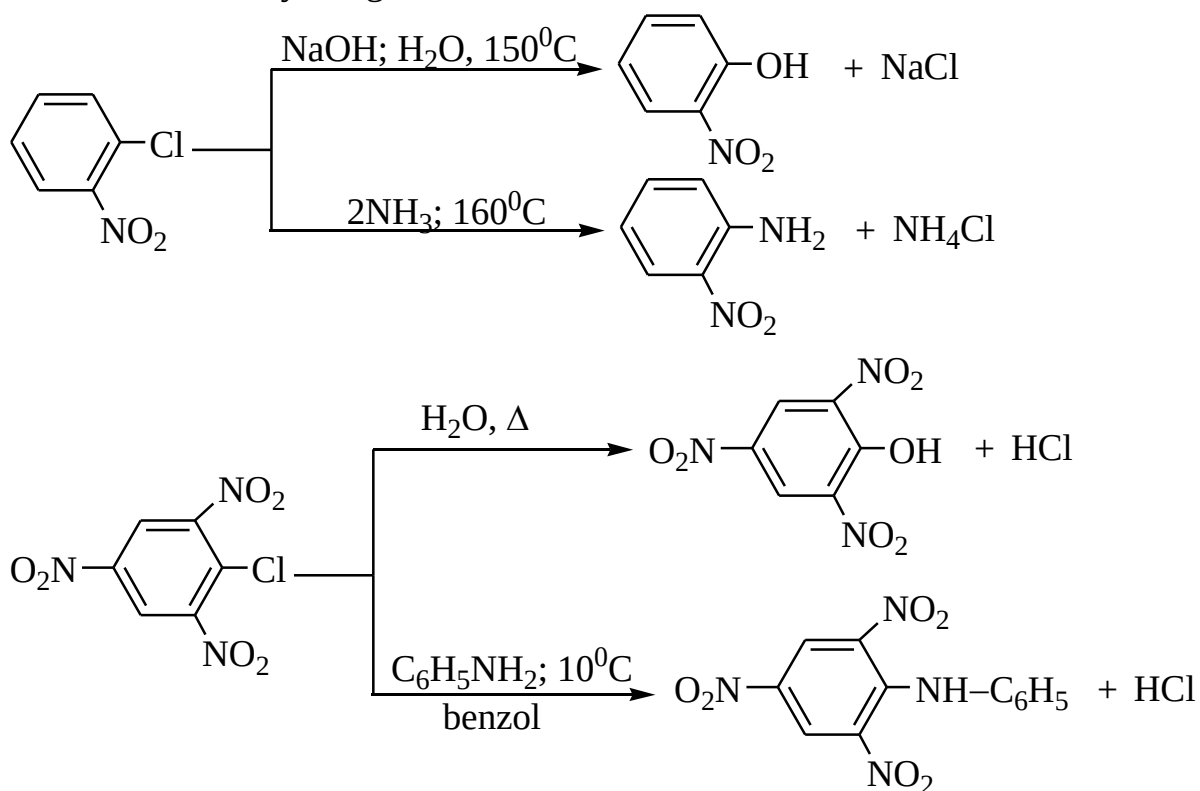
1973-yilda ftaloilperoksid yoki benzsiklobuten-1,2-dion qattiq argon matritsasında -265°C da fotoliz qilinganida degidrobenzol individual birikma sifatida hosil bo'lishi aniqlandi. U -230°C da furanga oson birikadi.



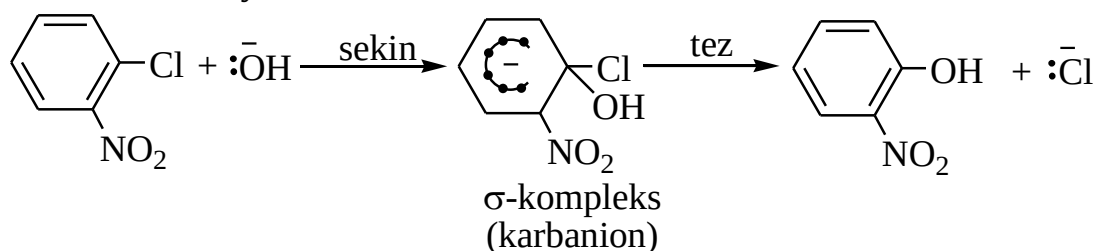
Birikish-ajralish bimolekulyar mexanizmi (S_N2Ar)

Yadrosida galogenga nisbatan *orto*- va *para*- holatlarda joylashgan bitta, ikkita yoki uchta kuchli elektronoakseptor o‘rinbosarlar ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}_3$, $-\text{N}_2^+$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ va hokazo) bor arilgalogenidlar faollangan arilgalogenidlar deyiladi.

Faollangan arilgalogenidlarning galogen atomi harakatchan bo‘lib, nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi:



Bu reaksiyalar S_N2Ar mexanizmidan boradi:

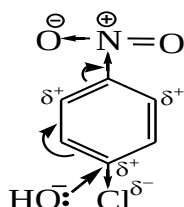


I (birikish) bosqichida hosil bo‘ladigan manfiy zaryadli σ -kompleks (karbanion) aromatik qatorda boradigan elektrofil almashinish reaksiyalarida hosil

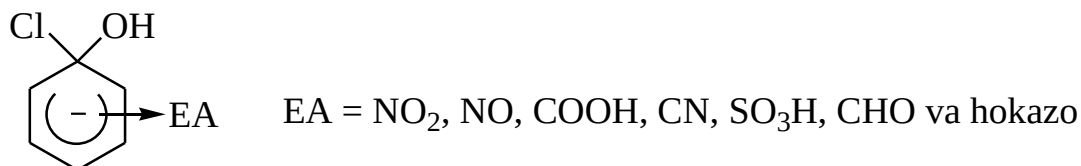
bo'ladigan σ -kompleks (karbkation) ning anionli analogidir. Karbanionda 6 ta elektron 5 ta uglerod atomi maydonida bo'ladi. Manfiy zaryadli σ -komplekslarga nisbatan beqaror bo'lsa-da, ba'zan ularni reaksiya massadan ajratib olish mumkin.

S_N2 Ar reaksiyalarida elektronoakseptor guruhlarining roli

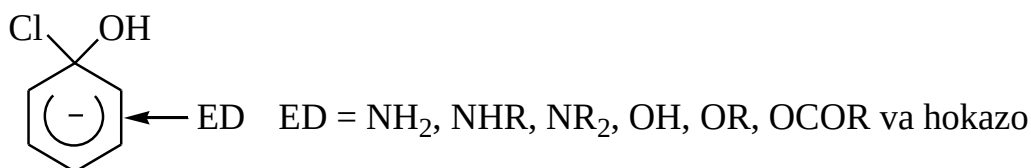
Reaksiyaga kirishmagan molekulada galogen (xlor) va elektronoakseptor (NO₂) guruh ta'sirida benzol halqasi π -elektron zichligining simmetriyasi buziladi (statik omil):



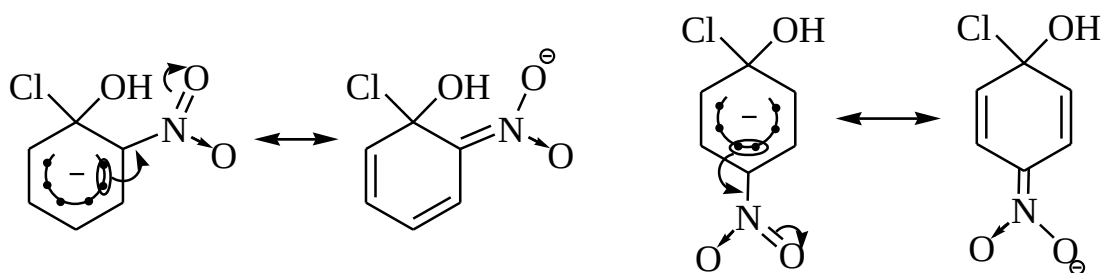
Nitroguruhning $-M$ -mezomer effekti va xlorning $-I$ -effekti tufayli xlor bilan bog'langan uglerod atomida qisman musbat zaryadning miqdori oshadi. Natijada bu atomning elektrofili oshadi va u hujum qiluvchi anion bilan reaksiyaga kirishadi. O'rinbosarning tabiatiga qarab reaksiya vaqtida hosil bo'ladigan manfiy zaryadli π -kompleks (karbanion)ning barqarorligi o'zgaradi (dinamik ta'sir). Elektronlarni tortuvchi elektronoakseptor (EA) guruhlar karbanion manfiy zaryadini neytrallaydi, uni barqaror qiladi va nukleofil almashinish reaksiyasini tezlashtiradi:



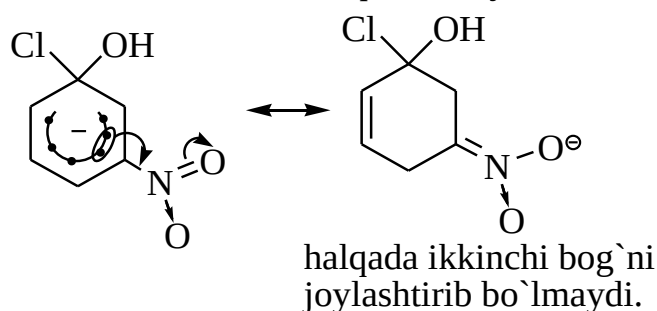
Elektronlarni beruvchi elektronodonor (ED) guruhlar karbanion manfiy zaryadini oshirib, uni barqaror qiladi va nukleofil almashinish reaksiyasini sekinlashtiradi:



Elektronoakseptor o'rinbosarlar galogenga nisbatan *orto*- va *para*-holatlariga kiritilgandagina galogenning harakatchanligi keskin ortadi. Tutashish tufayli manfiy σ -kompleks barqarorlashadi:



Orto- va *para*-holatlardagi nitroguruh yoki boshqa elektronoakseptor o‘rinbosar σ -kompleks manfiy zaryadini aromatik yadrodan tortib, uni barqaror qiladi. Demak nitroguruh tutashish tufayli σ -kompleks manfiy zaryadini delokallanishida ishtirok etadi. Nitroguruh meta-holatda bo‘lganida σ -kompleks manfiy zaryadini delokallanishida ishtirok qila olmaydi:

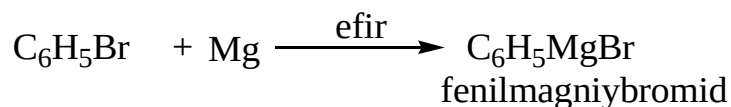


B. Elektrofil almashinish reaksiyalari

Galogen atomlari benzol yadrosining elektron zichligini kamaytirib, *orto*- va *para*-holatlarga yo‘naltiradi (587-589-betlar). Shuning uchun arilgalogenidlar elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan qiyin kirishadi:

D. Metallorganik birikmalarning olinishi

Grinyar reaktivlari arilbromid yoki ariliodid bilan magniydan oson hosil bo‘ladi:



Arilmagniyxloridlar quyidagicha olinadi:

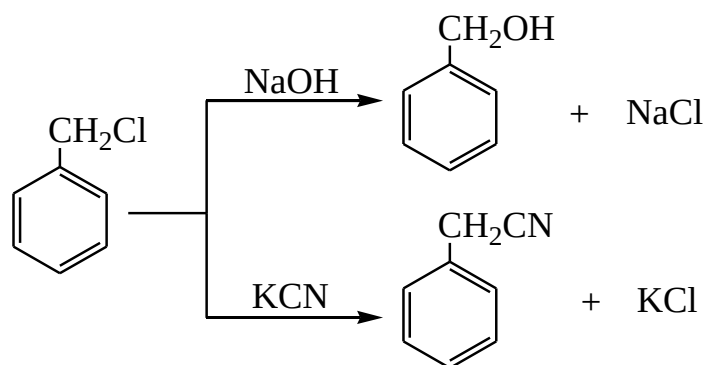


Litiyning arilli hosilalari xlor- yoki bromarenlarga litiyni to‘g‘ridan-to‘g‘ri ta’sir ettirish bilan olinadi:



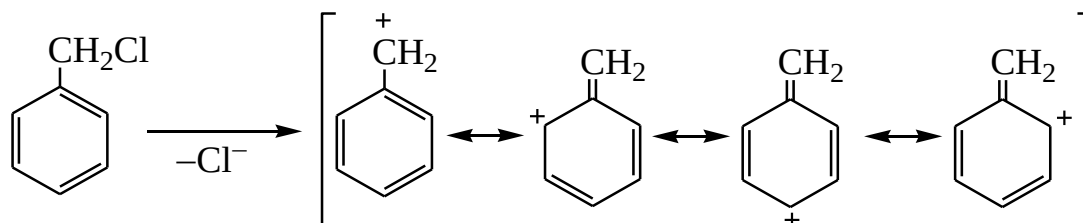
Aralkilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalari

Yon zanjiridagi galogen nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi:



Benzil galogenidlari galogenalkanlarga nisbatan ham faol bo'lib reaksiyaga kirishishi qobiliyati jihatidan allil galogenidlarga o'xshaydi. Benzil galogenidlardagi uglerod-galogen bog'i arilgalogenidlardagi uglerod-galogen bog'i singari mustahkam emas. Masalan, C–Br bog'ining dissotsilanish energiyasi brombenzolda 71 kkal/mol, etilbromidda 65 kkal/mol, benzilbromidda 51 kkal/mol, allilbromidda 46 kkal/mol ga eng.

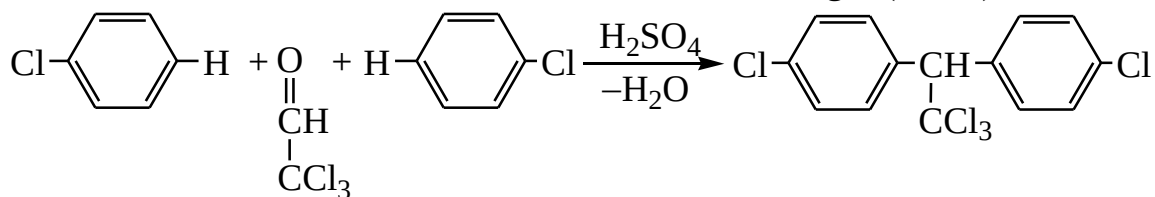
Benzilgalogenidlarning S_N1 -reaksiyalariga oson kirishish qobiliyati hosil bo'ladigan benzil kationining barqarorligi bilan tushuntiriladi. Bu kationda musbat zaryad *orto*- va *para*-holatlarda delokallashtirish uchun u barqaror va oson hosil bo'ladi:



Muhim vakillari

Xlorbenzol 132°C da qaynaydigan o'ziga xos hidli suyuqlik. U sanoatda benzolni temir ishtirokida xlorlash bilan olinadi. Xlorbenzol erituvchi sifatida, organik sintezda (fenol, anilin, nitroxlorbenzollar, bo'yoqlar olishda) xomashyo sifatida ishlatiladi.

4,4'-Dixloridifeniltrixlorometilmetan (DDT) 108-109°C da suyuqlanadigan, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. U konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida xlorbenzol va trixloroaldegid (xloral) dan olinadi:



DDT kuchli ta'sir qiluvchi insektitsid bo'lib, uzoq yillar davomida zararli hasharotlarga qarshi kurashishda keng qo'llanilgan. U tuproqda, o'simliklarda,

hayvonlar organizmida, sut mahsulotlarida to'planib, surunkali zararlanishga olib keladi. Shuning uchun DDT hozirgi kunda keng qo'llanilmaydi.

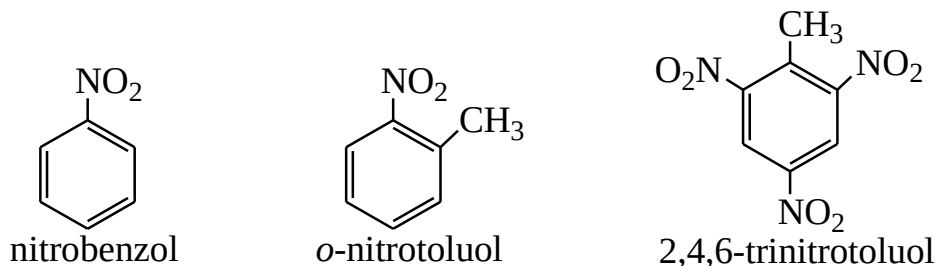
Benzil xloridi 179°C da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik. U benzoy kislotaning murakkab efirlarini va benzil spirtini olishda ishlatiladi.

29-BOB.AROMATIK NITROBIRIKMALAR

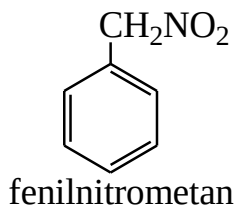
Benzol qatori nitrobirikmalari benzol yadrosida yoki yon zanjirida nitroguruh tutgan birikmalardir.

29.1. Nomlanishi

Benzol qatori nitrobirikmalarining nomlari benzol yoki uning monoalmashingan hosilasi nomiga **nitro** old qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi. Zarur bo'lganda benzol yadrosi bilan bog'langan o'rinbosarlarning holati *o*-, *m*-, *p*- bilan (ratsional) yoki raqam bilan (sistematik) nomenklaturada belgilanadi:



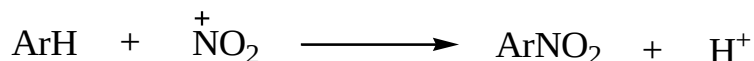
Ba'zan benzol halqasini uglerod skeletidagi o'rinbosar deb qaraladi va uni **fenil** old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



Nitroguruh benzol halqasi uglerodi bilan bevosita bog'langan aromatik nitrobirikmalar katta amaliy ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi va xushbo'y moddalar, erituvchilar va boshqa organik birikmalarni ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

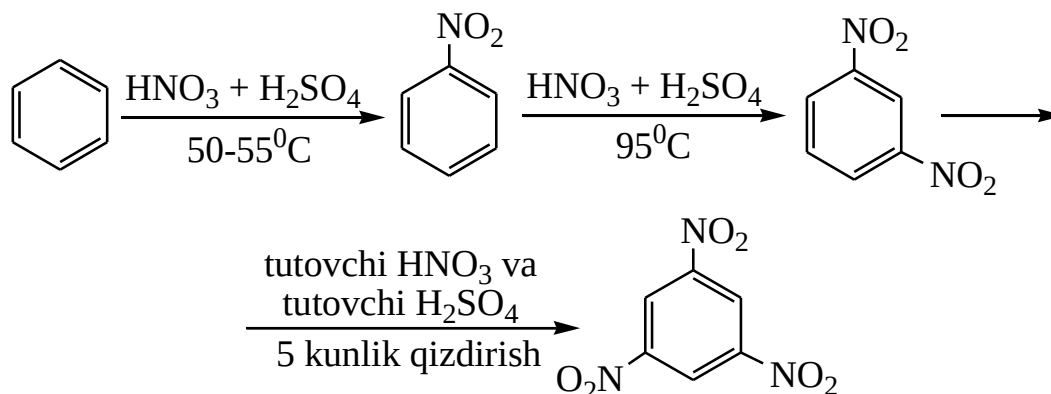
29.2. Olinish usullari

Aromatik nitrobirikmalar olishning asosiy usuli – nitrolashdir:

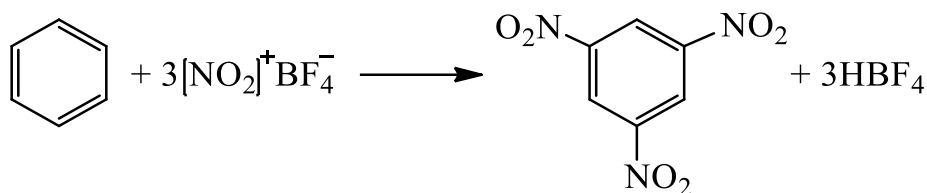


Nitroguruh benzol halqasi elektron zichligini kamaytirgani uchun ikkinchi nitroguruhni kiritish yuqori haroratda konsentrlangan kislotalar ishtirokida amalga

oshiririladi. Uchinchi nitroguruhni esa juda qiyinchilik bilan *meta*-holatga kiritish mumkin. To'rtinchi nitroguruhni esa halqada to'g'ridan-to'g'ri kiritib bo'lmaydi.

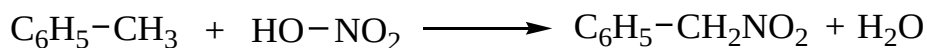


Benzolni nitroniy tetraborat bilan nitrolaganda 1,3,5-trinitrobenzol hosil bo'ladi:

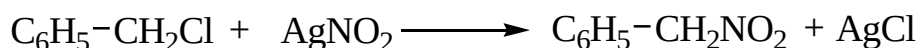


Benzolning gomologlari uning o'ziga nisbatan oson nitrolanadi. Toluolni nitrolash xona haroratida boradi:

Fenilnitrometan toluolni suyultirilgan nitrat kislota bilan 100-150°C da nitrolab olinadi:



Benzil xloridga kumush nitritni ta'sir ettirib ham fenil nitrometanni olish mumkin:



29.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Benzol qatorining nitrobirikmalari suyuq, ko'pchiligi sariq kristall moddalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda esa yaxshi eriydi.

(29.1 -jadval)

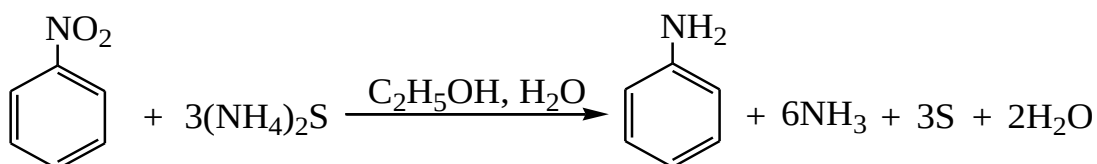
Benzol qatori nitrobirikmalarining fizikaviy doimiylilklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, d_4^{20}	Dipol momenti, benzolda, 20°C
Nitrobenzol	5,7	210,9	1,2030	3,97
1,2-dinitrobenzol	118	319 (773 mm sim. ust. bosimida)	1,565	5,98
1,3-dinitrobenzol	89,57	303 (770 mm)	1,571	3,78

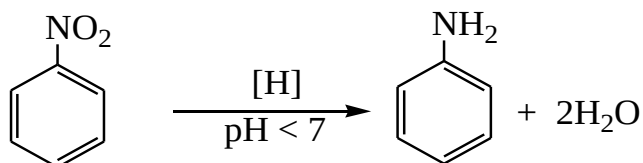
1,4-dinitrobenzol	173,5	sim. ust.	1,625	0,00
2-nitrotoluol	-4,1	bosimida)	1,1630	3,69
3-nitrotoluol	15,5	299	1,1571	4,17
2,4,6-trinitrotoluol	80,7	222,3 231,0 240 (portlaydi)	1,654	1,15 (15 ⁰ Cda)

Nitroarenlar qaytarilish, elektrofil almashinish, hamda nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi.

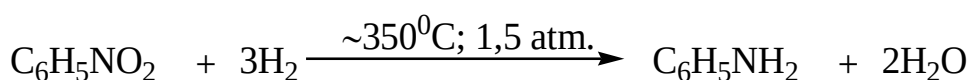
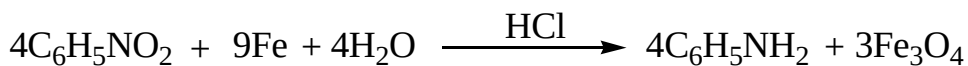
Nitroguruhning qaytarilishi. N.N. Zinin 1842-yilda nitrobenzolni suv-spirtli eritmada ammoniy sulfidi bilan qaytarib, anilin sintez qildi:



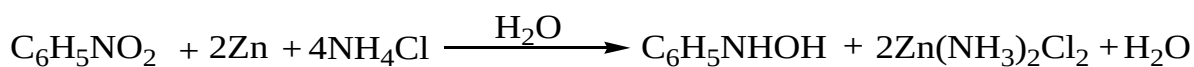
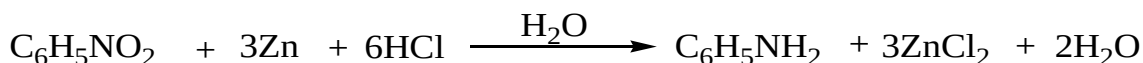
Nitroarenlarning qaytarilishida reaksiya muhitining ta'siri katta. Nitroarenlar kislotali muhitda birdaniga aromatik aminlarga qaytariladi:



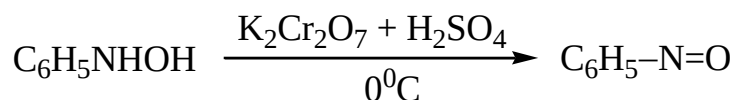
Kislotali muhitda qaytaruvchilar sifatida temir, qalay yoki rux va xlorid kislotasi ishlatiladi. Sanoatda nitroarenlar arzon temir qirindilari bilan xlorid kislotasi yoki Reniy nikelishtirolida molekulyar vodorod bilan qaytariladi:



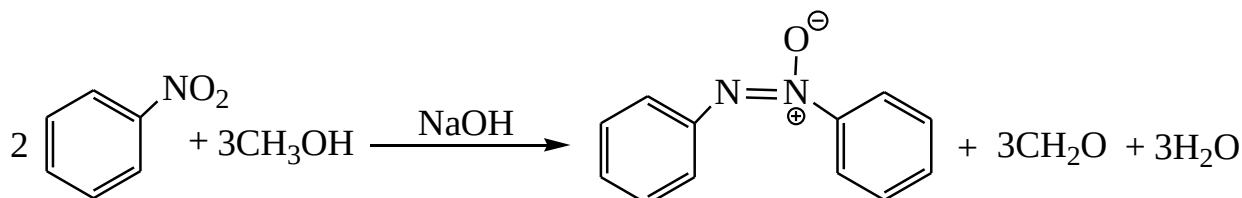
Ishqoriy muhitda qaytaruvchilar sifatida natriy gidroksidi ishtirolida ammoniy sulfidi va rux, shuningdek natriy sulfidi iahlatiladi. Qaytaruvchi reagentlar neytral va ishqoriy eritmalarda nitrobenzolni kislotali eritmalaridagi singari faol qaytarmaydi. Masalan, rux mo'l xlorid kislotasi ishtirolida nitrobenzolni anilingacha, ammoniy xloridning bufer ta'sirida esa N-fenilgidroksilamingacha qaytaradi:



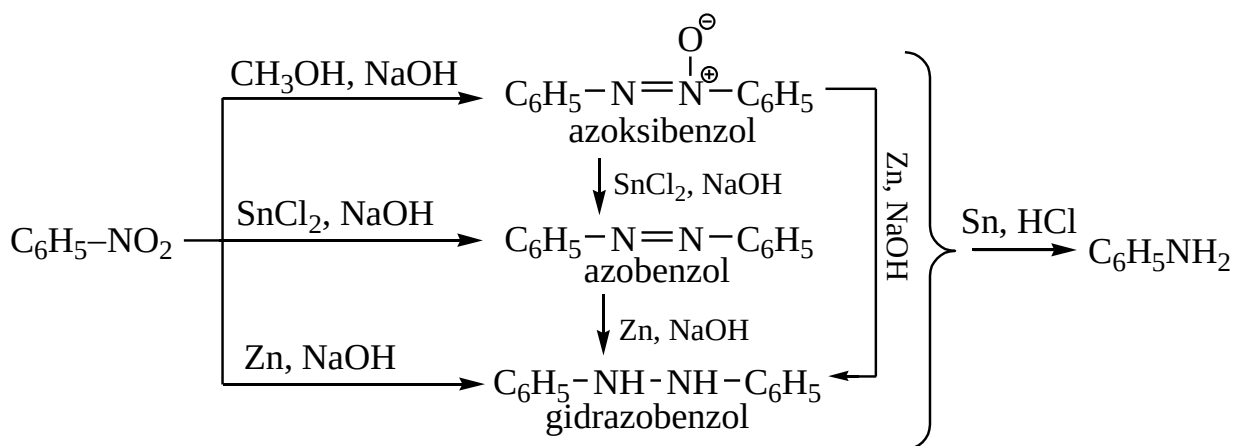
Nitrobenzolni to'g'ridan-to'g'ri qaytarish bilan nitrozobenzolni olib bo'lmaydi, chunki u behad oson qaytariladi. Shuning uchun nitrozobenzol N-fenilgidroksilaminni oksidlash bilan olinadi:



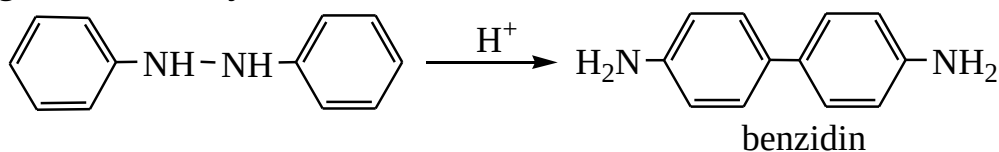
Nitrobenzolni o'yuvchi natriy ishtirokida metanol bilan qaytarganda azoksibenzol hosil bo'ladi. Ishqoriy muhitda metanol rux va xlorid kislota singari kuchli qaytaruvchi reagent emasligi uchun nitrobenzolni anilingacha emas, balki azoksibenzolgacha qaytaradi:



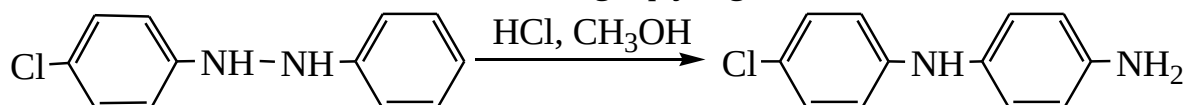
Metanolga nisbatan kuchli qaytaruvchilar (SnCl_2 , Zn) ishqor ishtirokida nitrobenzolni azobenzol va gidrazobenzolga aylantiradi. Azobenzol va gidrazobenzolni azoksibenzoldan ham olish mumkin:



Ma'dan kislotalar ta'sirida gidrazobenzolning benzidina aylanishi benzidin qayta guruhlanishi deyiladi:



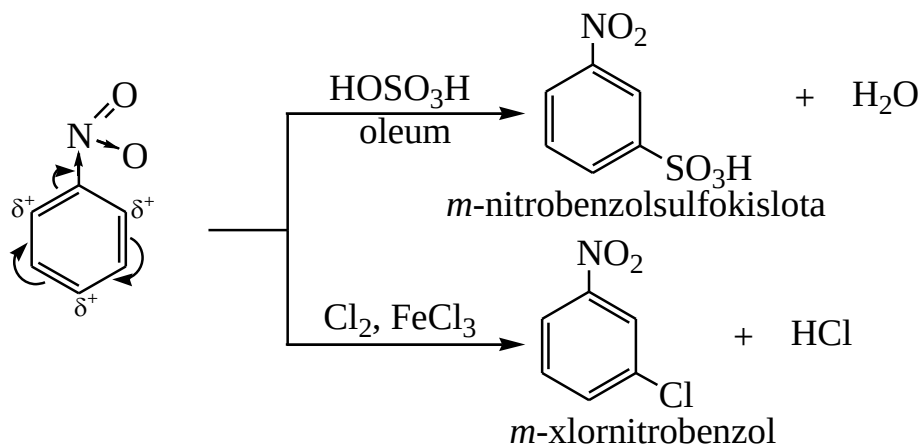
Agar gidrazobenzol yadrolaridan birining *para*-holati o'rinbosar bilan band bo'lsa, semidin qayta guruhlanishi boradi. Masalan *p*-xlorgidrazobenzol vodorod xlorid ta'sirida 4-amino-4-xlordifenilamininga qayta guruhlanadi:



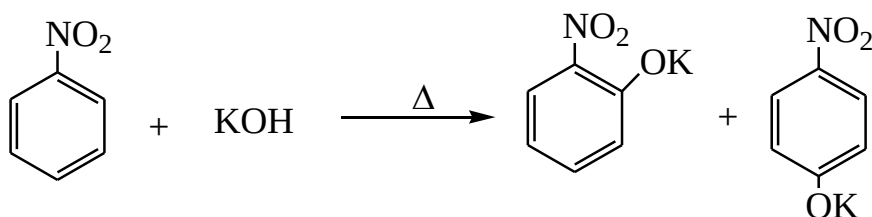
Elektrofil almashinish reaksiyalari. Nitroguruh kuchli elektronakseptor o'rinbosar bo'lib, $-I$ - va $-M$ -effektlar ta'sirida yadroning elektron zichligini

(ayniqsa *orto*- va *para*-holatlarda) benzolning oʻzidagiga nisbatan kamaytiradi, elektrofil almashinish reaksiyalarining borisini qiyinlashtiradi.

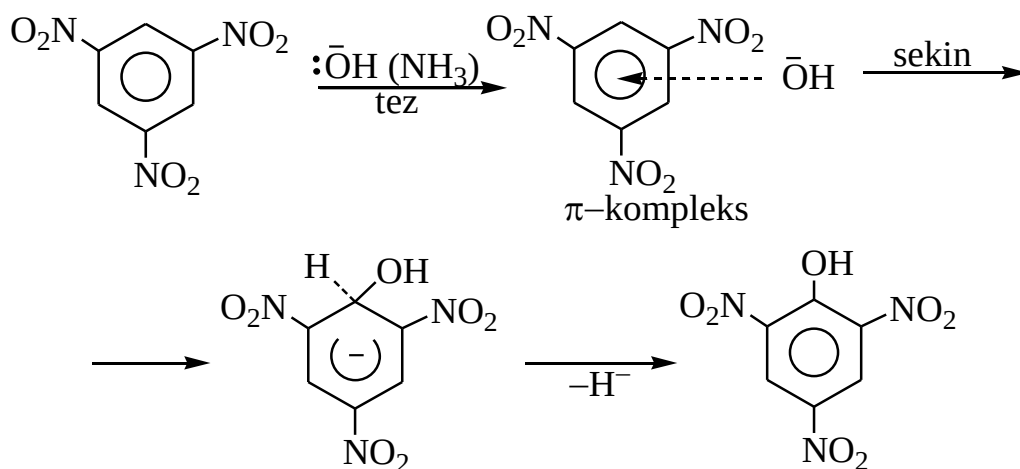
Shuning uchun nitrobenzolni sulfolash yuqori haroratda oleum taʼsirida, xlorlash esa katalizator ishtirokida boradi. Nitroguruh elektrofil oʻrinbosarlarni asosan *meta*-holatga yoʻnaltiradi.



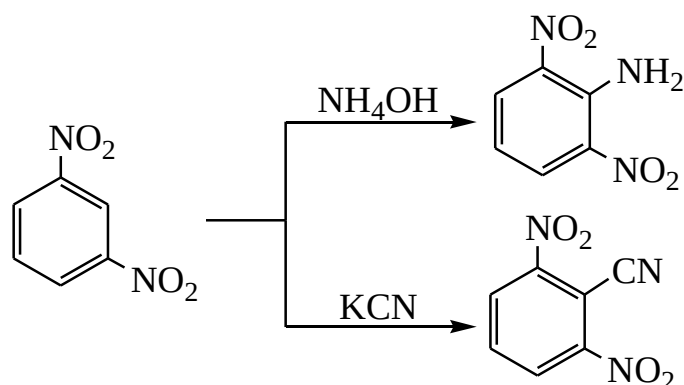
Nukleofil almashinish reaksiyalari. Mononitroarenlar kuchsiz elektronakseptorlar boʻlib, faqat kuchli nukleofillar bilangina reaksiyaga kirishadi. Nitroguruh nukleofil reagentlarni *o*- va *p*-holatlarga yoʻnaltiradi. Nitrobenzol kukun holidagi KOH bilan qizdirilganda *o*- va *p*-nitrokaliyfenolyatlar hosil boʻladi.



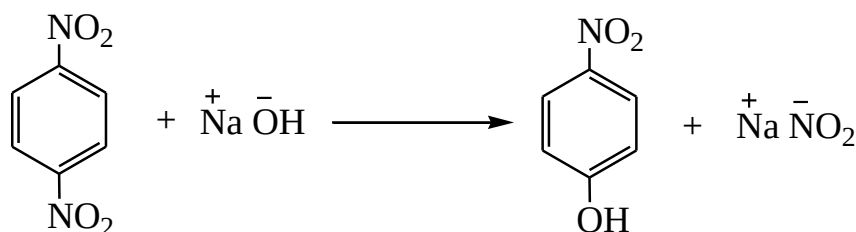
1,3,5-trinitrobenzol ammiakning suvdagi eritmasida ishqorlar bilan S_N2 -mexanizmda reaksiyaga kirishadi:



m-Dinitrobenzolni aminlash va sianlash reaksiyalarida tegishli ravishda 2,6-dinitroanilin va 2,6-dinitrobenzonitril hosil boʻladi:

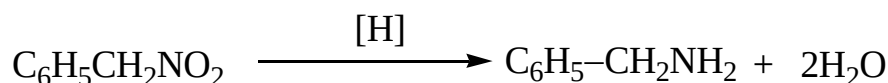


Dinitroarenlardagi *o*- yoki *p*-holatlarda joylashgan nitroguruhlar bir-birini faollashtiradi. *p*-Dinitrobenzolga o'yuvchi natriyni ta'sir ettirganda nitroguruh OH ga almashinadi:

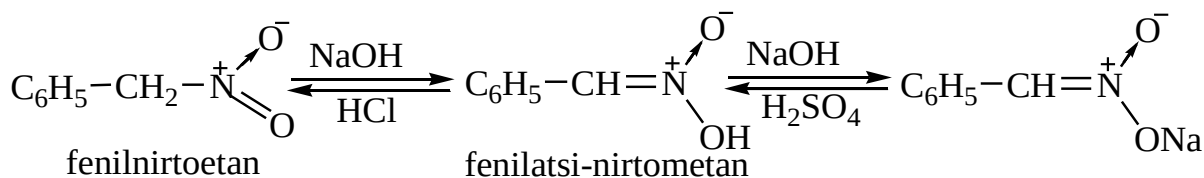


Yon zanjirida nitroguruhi bor nitrobirikmalarning xarakterli xossalari

Yon zanjirida nitroguruhi bor aromatik nitrobirikmalar suvda yomon eriydigan suyuqlik yoki qattiq moddalardir. Ular turli usullar bilan tegishli aminlargacha qaytariladi:



Benzol yadrosida nitroguruhi bor nitrobirikmalardan farqli o'laroq yon zanjirida nitroguruh saqlagan birikmalar kuchli CH-kislotalar bo'lib, ishqorlar bilan atsi-nitrobirikma tuzlarini hosil qiladi. Atsi-nitrobirikma tuzlariga kislotalarni ta'sir ettirganda atsi-nitrobirikmalar ajraladi. Fenilatsi-nitrometan sariq kristall modda bo'lib, vaqt o'tishi bilan yana suyuq fenilnitrometanga tautomerlanadi:



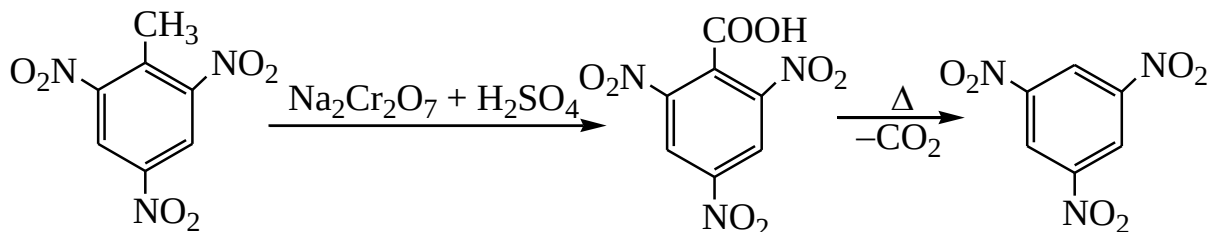
Muhim vakillari

Nitrobenzol 210°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz, zaharli suyuqlikdir. U ko'p miqdorda benzolni nitrolash bilan olinadi. Nitrobenzol asosan anilin ishlab chiqarishda, shuningdek, organik sintezda qo'llaniladi.

Nitrotoluollar. *o*-Nitrotoluol 222°C da qaynaydigan, och sariq rangli suyuqlik. *p*-Nitrotoluol esa 52°C da eriydigan och-sariq rangli kristall modda.

Nitrotoluollar toluolni 30-40°C da nitrolash bilan olinadi. *o*- va *p*-nitrotoluollar amaliy ahamiyatga ega. Nitrotoluollarni qaytarib bo'yo'qlar sintezi uchun zarur toluidinlar, metal guruhini oksidlab nitrobenzaldegidlar va nitrobenzoy kislotalar olinadi.

1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) – juda kuchli portlovchi modda. Uni benzolni nitrolash bilan olish qiyin. TNB 2,4,6-tinitrotoluoldan sintez qilinadi:



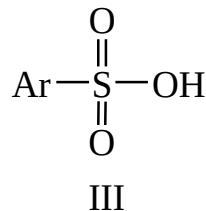
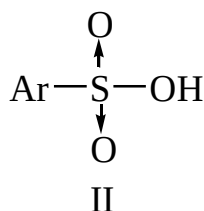
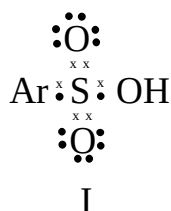
2,4,6-trinitrotoluol 80,6°C da suyuqlanadigan, sarg'ish rangli kristall modda. U nitrotoluolni 100% li nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolab olinadi. Trinitrotoluol (trotil, tol) keng tarqalgan, muhim portlovchi moddadir.

30-BOB. AROMATIK SULFOKISLOTALAR (SULFON KISLOTALAR)

Aromatik sulfokislotalar halqasida yoki yon zanjirida bir yoki bir necha sulfoguruh SO₃H tutgan birikmalardir.

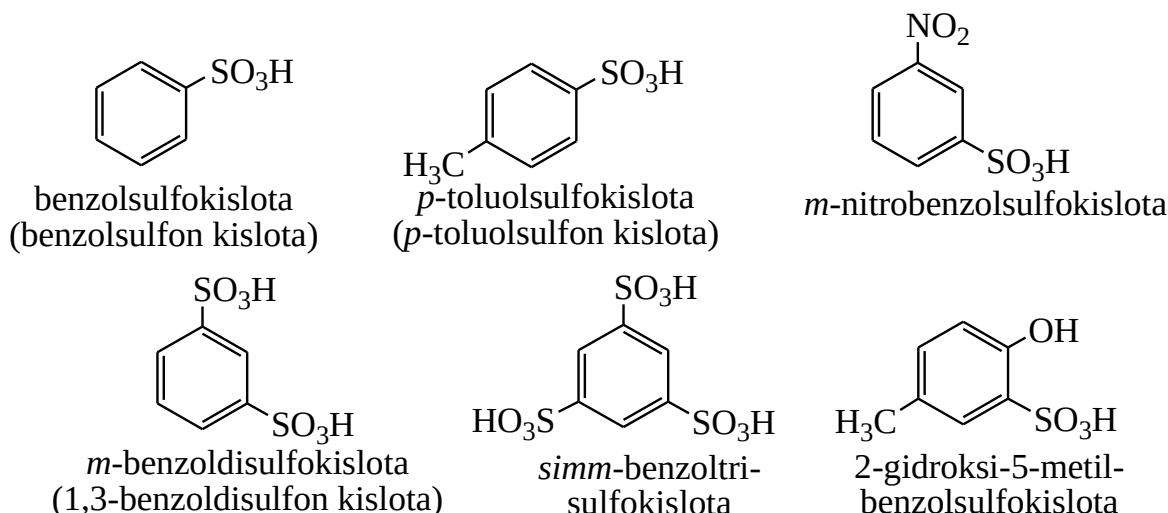
30.1. Tuzilishi

Oktet formulasiga ko'ra sulfoguruhda ikkita kovalent va ikkita semipolyar bog' bor. Semipolyar bog'lar faqat oltingugurt atomining elektronlari ishtirokida hosil bo'ladi (I,II). Lekin sulfokislotalar uchun oltita kovalent (ikkita oddiy va ikkita qo'sh) bog'ga ega formula (III) ham ishlatilishi mumkin. Chunki oltingugurt atomlari bo'sh 3d orbitallarga ega bo'lib, ularda ham elektronlar joylashishi mumkin. Oltingugurt atomining haqiqiy holati II va III formulalar oralig'idagi bir holatdir:



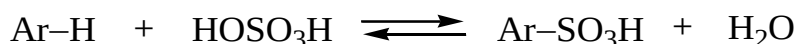
30.2. Nomlanishi

Benzol qatori sulfokislotalarining nomlari aromatik birikma nomiga **sulfokislota** (sistematik nomenklaturada sulfon kislota) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



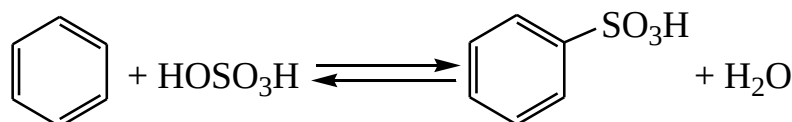
30.3. Olinish usullari

Benzol qatori sulfokislotalari arenlar yoki ularning hosilalarini sulfolash bilan olinadi:

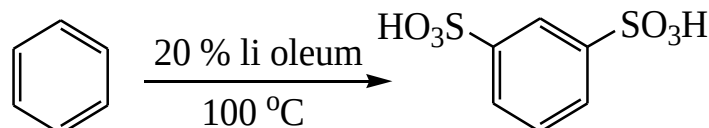


Sulfolovchi reagentlar sifatida 98-100 % li sulfat kislota (monogidrat), 92-94% li sulfat kislota (kuporos moyi), 20% dan 60% gacha sulfat angidridi bor oleum, SO_3 ning SO_2 va metilen xlorididagi eritmali, xlorosulfon kislota (sulfat kislotaning monoxlorangidridi) ClSO_3H ishlatiladi.

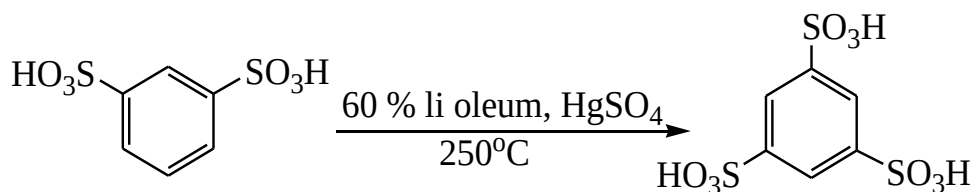
Arenlar konsentrlangan sulfat kislota yoki oleum ta'sirida oson sulfolanadi. Masalan, benzolni 92-94% li sulfat kislota bilan 40-50°C da qizdirganda 90-96% unum bilan benzolsulfokislota hosil bo'ladi:



Sulfoguruh halqaga ikkinchi sulfoguruhning kiritilish tezligini 10^4 marta kamaytiradi. Shuning uchun *m*-benzoldisulfokislotalarni olish uchun benzol mo'l olingan 20% li oleum bilan 100°C da yoki 60% li oleum bilan 60-80°C da qizdiriladi:

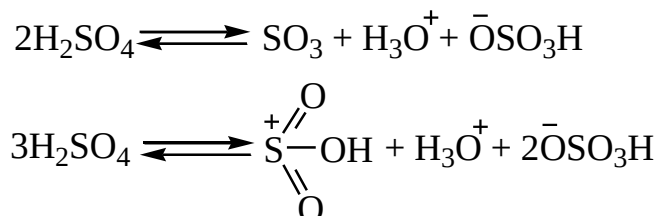


m-Benzoldisulfokislota 1,3,5-trisulfokislotagacha sulfolash simob sulfati ishtirokida 60% li oleum bilan 250°C da amalga oshiriladi:

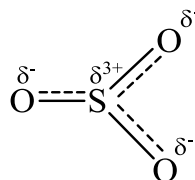


Sulfolash mexanizmi borasida yagona fikr yo'q, chunki u nitrolash va galogenlash mexanizmlaridek yaxshi o'rganilmagan.

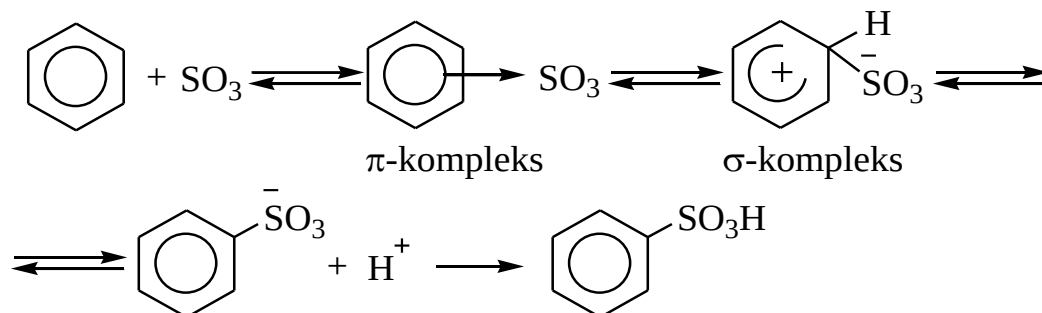
Sulfolovchi reagent sifatida 100% li yoki konsentrlangan sulfat kislota ishlatilganda molekullarning ozaro ta'sirlashuvidan faol elektrofil zarrachalar – sulfat angidridi va gidrosulfoniy kationi hosil bo'ladi:



Tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda asosiy sulfolovchi agent SO_3 dir. Reaksiyaga kirishish qobiliyati sulfat kislotaga nisbatan kuchli bo'lgan SO_3 molekulasida oltingugurt atomi qisman musbat zaryadlangan:

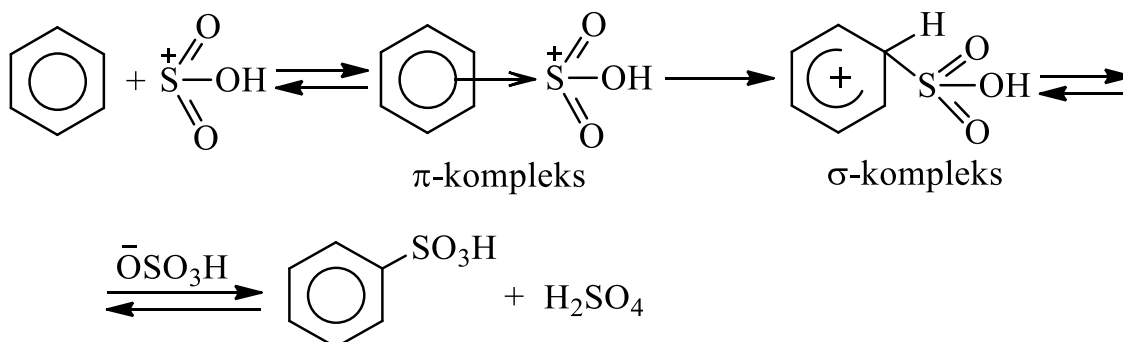


Benzolni SO_3 bilan sulfolash mexanizmi quyidagicha:

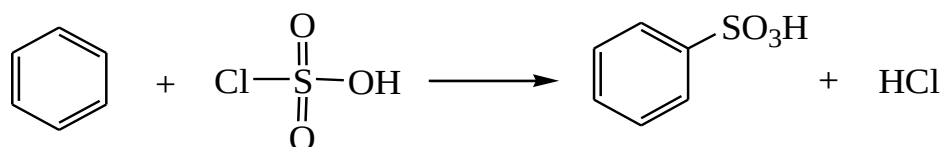


SO_3 bilan sulfolashda hosil bo'lgan σ -kompleks boshqa $\text{S}_{\text{E}}2$ -reaksiyalaridagidek σ -kompleks kation emas, balki qutbli aniondir.

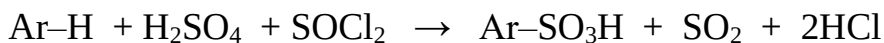
Benzolni gidrosulfoniy kationi bilan sulfolash quyidagi mexanizm bo'yicha boradi:



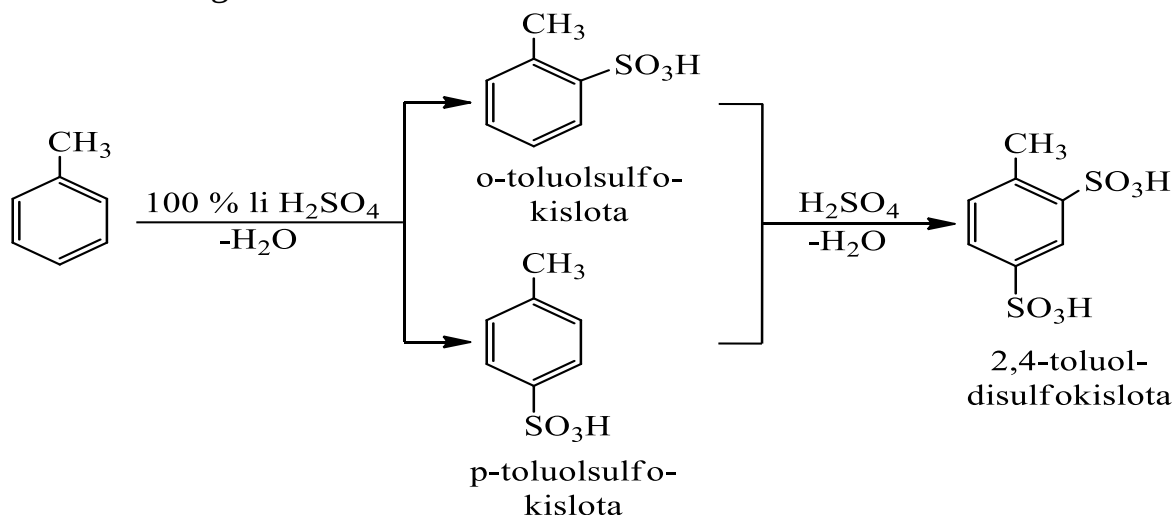
Sulfat angidridi va vodorod xlorididan olinadigan xlorosulfon kislota arenlarni samarali sulfolovchi reagent hisoblanadi:



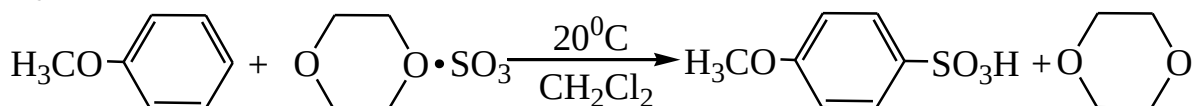
Arenlar tionil xloridi ishtirokida xona haroratida sulfolanadi (Bredli, 1960-yil):



Toluol benzolga nisbatan oson sulfolanadi:

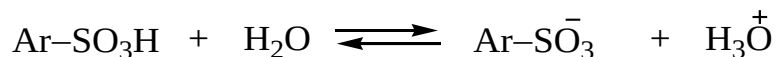


Yadrosida elektronodonor o‘rinbosarlar tutgan aromatik birikmalarni sulfolashda sulfat angidridining piridin yoki dioksan bilan kompleksidan foydalaniladi:

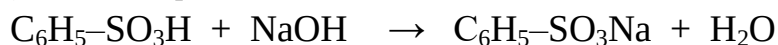


30.4. Xossalari

Benzol qatori sulfokislotalari suvda yaxshi eriydigan, rangsiz, gigroskopik kristall moddalardir. Ular suvdagi eritmalarida to‘la ionlangan bo‘ladi:

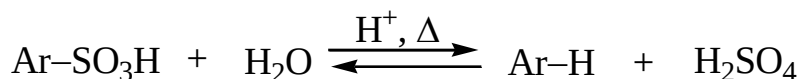


Tuzlar hosil qilishi. Arensulfokislotalar kuchli kislotalar (benzolsulfo-kislota uchun $\text{pK} \cong 0,4$) bo‘lib, ishqoriy va ishqoriy-yer metallar gidroksidlari bilan tuz (sulfonat) lar hosil qiladi:

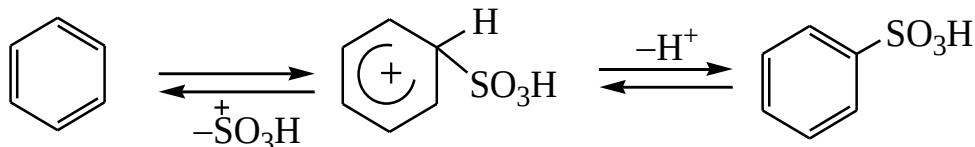


Tegishli sulfatlardan farqli o‘laroq kalsiy, bariy, va qo‘rg‘oshin(II) sulfonatlari suvda yaxshi eriydi.

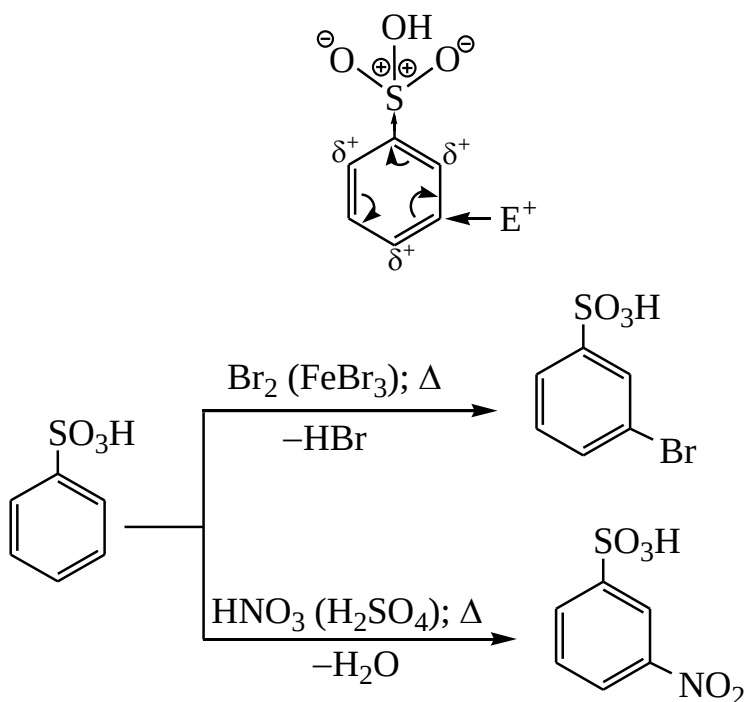
Desulfolanishi (gidrolizi). Arensulfokislotalarning gidrolizi arenlarni sulfat kislota bilan sulfolash reaksiyasiga teskari bo‘lgan reaksiyadir:



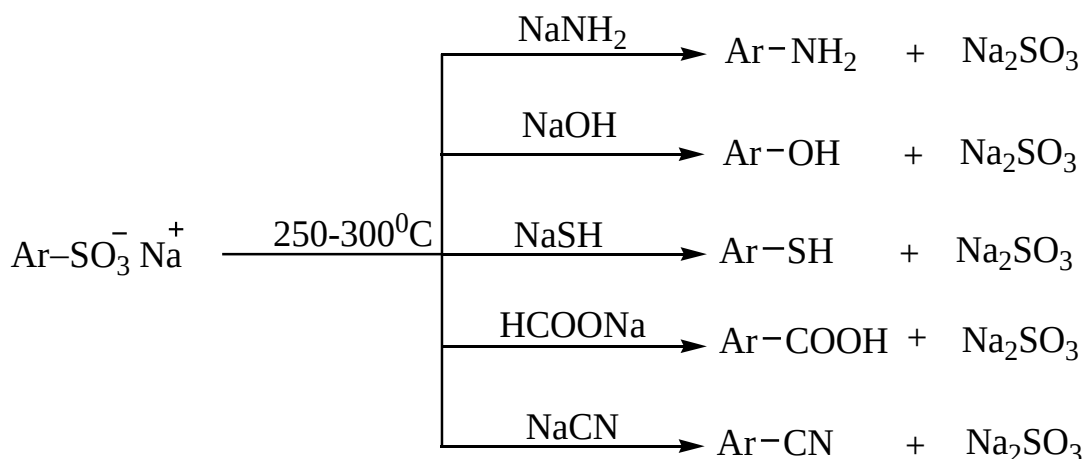
Bu reaksiyada sulfoguruh protonga elektrofil almashinadi. Sulfat kislota bilan sulfolaganda ham, arensulfokislotalarning gidrolizida ham bir xil σ -kompleks hosil bo‘ladi. σ -Kompleksdan gidrosulfoniy kationi ajralganda aromatik uglevodorod, proton ajralganda esa arensulfokislota hosil bo‘ladi:



Elektrofil almashinish reaksiyalari. Sulfoguruh aromatik yadro elektron buluti zichligini kamaytiradi va elektrofil almashinishni qiyinlashtirib, o‘rinbosarni *meta*-holatga yo‘naltiradi:



Nukleofil almashinish reaksiyalari. Sulfokislotalarda aromatik yadroning qisman musbat zaryadlanganligi nukleofil reagent hujumini va sulfoguruhning sulfit-ion holida ajralishini osonlashtiradi:



Muhim vakillari

Benzolsulfokislota suvda va spirtida yaxshi eriydigan, 171-172°C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning natriyli tuzi fenol olishda ishlatiladi.

p-Toluolsulfokislota 104°C da suyuqlanadigan, suvda juda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda. U toluolni sulfolash yoki n-toluolsulfoxloridni gidrolizlash bilan olinadi. Ko'p organik erituvchilarda eriganligi uchun u organik reaksiyalarda kislotali katalizator sifatida ishlatiladi.

p-Toluolsulfoxlorid (tozilxlorid) tozil guruhini kiritishda qo'llaniladi.

Aromatik sulfohosilalar sintetik kir yuvish vositalarida ko'pik hosil qiluvchi sirt faol modda sifatida ishlatiladi.

31-BOB. AROMATIK UGLEVODORODLARNING GIDROKSILLI HOSILALARI

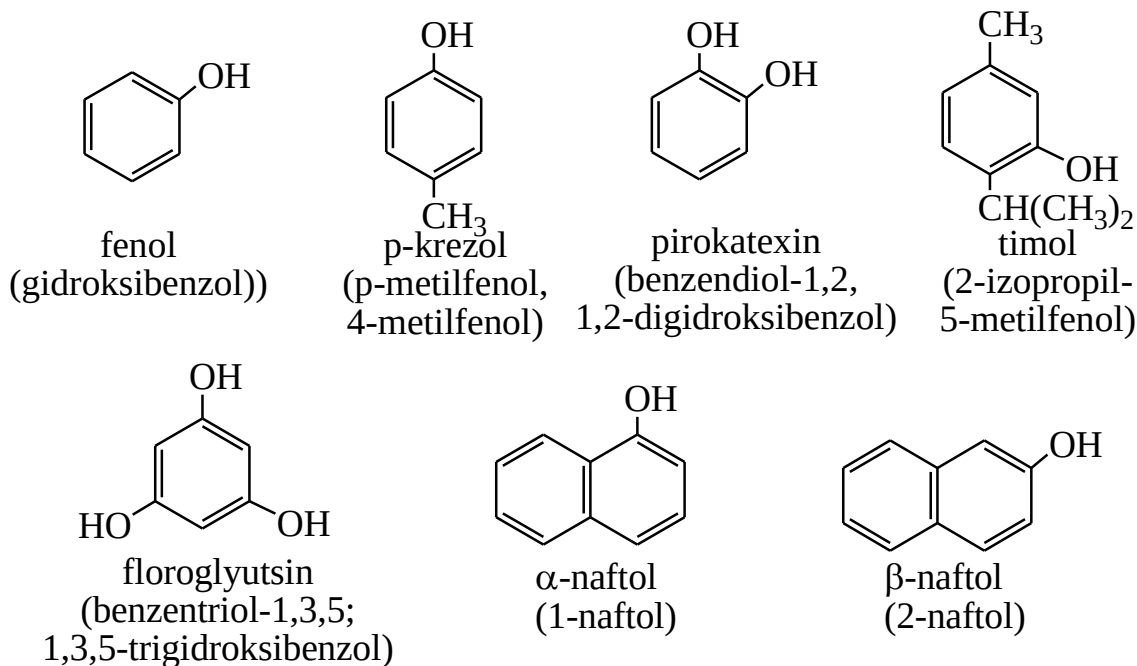
Aromatik uglevodorodlarning gidroksilli hosilalari (gidroksibirikmalar) fenollar va aromatik spirtlarga bo'linadi. Biz ulardan fenollar va naftollarni ko'rib chiqamiz.

31.1. Fenollar

Molekulasida aromatik yadro bilan bevosita bog'langan bir yoki bir necha gidroksil guruhi bor organik birikmalarga **fenollar** deyiladi. Gidroksil guruhining soniga qarab fenollar bir-, ikki-, uch- va ko'p atomli bo'ladi.

31.1.1. Nomlanishi

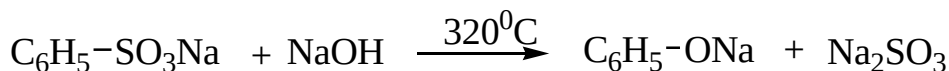
Fenollarning trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Sistematik nomenklaturada fenollarning nomi tegishli arenlar nomi va *-ol* qo'shimchasidan hosil qilinadi. Raqamlash gidroksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi. Ba'zan gidroksil guruhining borligi **gidroksi-(oksi)** old qo'shimchasi bilan belgilanadi:



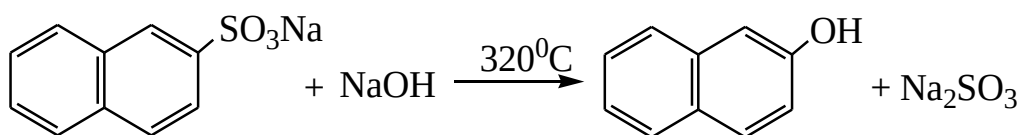
31.1.2. Olinish usullari

Fenol va uning gomologlari toshko‘mir smolasidan, shuningdek, sintetik usullar bilan olinadi. Fenollarni sintez qilishda aromatik yadrodagi sulfoguruh, galogenlar, aminoguruh, diazoguruh va ba‘zan vodorod atomlari gidroksil guruhiga almashtiriladi.

1. Arensulfokislotalar tuzlarini ishqor bilan qizdirish:

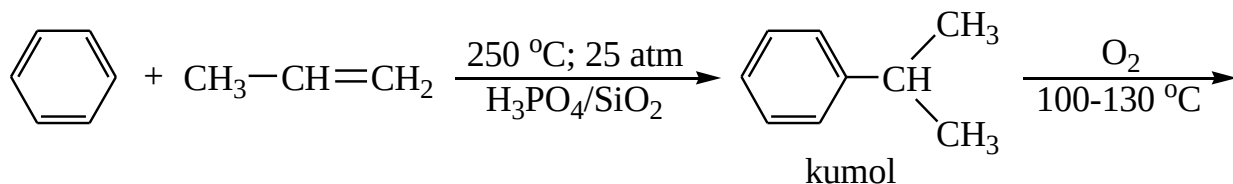


Naftalinsulfokislotalar tuzlarini ishqor bilan qizdirganda naftollar hosil bo‘ladi:



2. Arilgalogenidlarni yuqori harorat va bosimda ishqoriy gidrolizlash (631-bet).

3. Kumol (izopbenzol)dan olish (P.G. Sergeev, B.D. Krujalov, P.Yu. Udris, M.E. Nemsev, 1949-yil). Xomashyo sifatida benzol va propilen ishlatiladi:



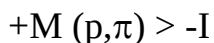
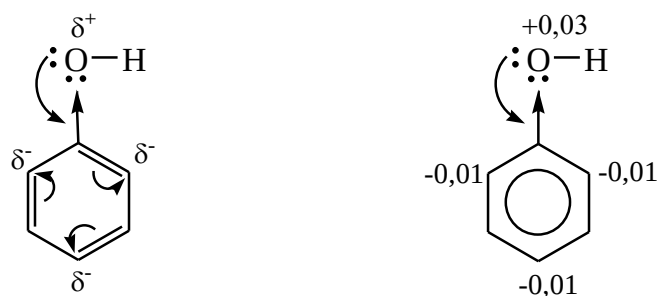

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HO}-\text{OH} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2 \xrightarrow[\text{-NaCl; -2H}_2\text{O}]{\text{NaNO}_2 + 2\text{HCl}} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2 \right]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow[\text{-N}_2; \text{-HCl}]{\text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$$
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{ZnCl}_2, \Delta} \text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$$
Rc1ccccc1.Oc1ccccc1>>Rc1ccccc1.Oc1ccccc1

476

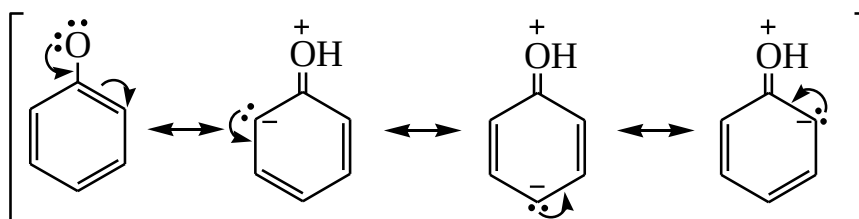
spektrlarida OH guruhi protoni signali $\delta = 4,5-7,5$ (CCl_4 dagi eritmasi) m.h. sohalarda kuzatiladi.

31.1.4. Kimyoviy xossalari

Fenolning π -elektron tizimiga 8 ta (benzol halqasining 6 ta, kislorod atomidan 2 ta) elektron kiradi. Hidroksil guruhining musbat mezomer effekti ta'sirida halqaning *o*- va *p*-holatlarida elektron zichligi ortadi, kislorod atomida esa kamayadi:



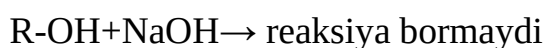
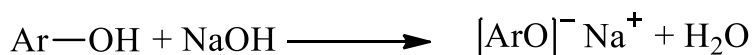
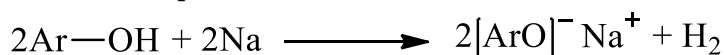
Fenollardagi C–O bog‘i sof σ -bog‘ emas. U p, π -tutashish tufayli muayyan miqdordagi π -elektron zichligiga ham ega bo‘ladi. Buni fenolning mukammal strukturalari yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin:



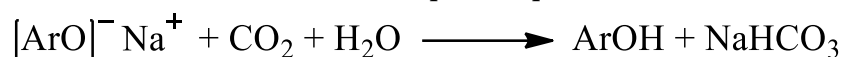
Shuning uchun fenollarning benzol halqasidan kislorod atomini ajralishi bilan boradigan reakstiyalarni amalga oshirish juda qiyin.

Fenollarning ko‘p sonli reakstiyalari gidroksil guruhining elektronodonor ta'siri tufayli faollashgan benzol halqasida boradi. Gidroksil guruhi hisobidan esa fenollar kuchsiz kislota xossalari namoyon qiladi hamda alkillash va atsillash reaksiyalariga kirishadi.

1.Kislotalilik xususiyatlari. Fenollar alkanollarga nisbatan kuchli, lekin karbon kislotalar va hatto karbonat kislotadan ham kuchsiz OH–kislotalardir. Fenollar ishqoriy metallar va ishqorlarning suvdagi eritmalar bilan reaksiyaga kirishib, fenolyatlarni hosil qiladi:



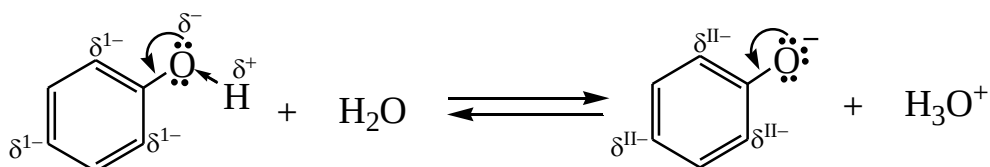
Fenollar natriy karbonatdan CO₂ ni siqib chiqara olmaydi. Karbonat kislota esa fenolyatlar eritmalaridan fenollarni siqib chiqaradi :



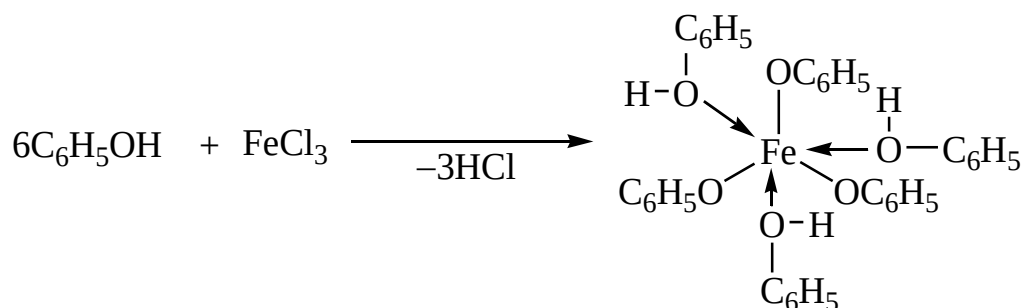
Aromatik yadro bilan bog‘langan elektronoakseptor o‘rinbosarlar fenol gidroksil guruhi kislotaliligini oshiradi. Ba’zi fenollarning pKa qiymatlari quyida keltirilgan:

Fenollar	pKa
Fenol	9,98
2- nitrofenol	7,23
3-nitrofenol	8,40
4-nitrofenol	7,15
2,4- nitrofenol	4,03
2,4,6 – trinitrofenol	0,20

Fenollarning kislotalik xossalarini alkanollarnikiga nisbatan kuchliligi ikki xil omilga bog‘liq. Birinchidan, gidroksil guruhining musbat mezomer effekti tufayli fenollar kislorodida elektron zichligi kamayadi. Buning natijasida fenollar gidroksilining protoni alkanollar gidroksilidagi protonga nisbatan harakatchan bo‘lib qoladi. Ikkinchidan, fenolyat anionining hosil bo‘lishi alkogolyat anionining hosil bo‘lishiga qaraganda energetik qulay, chunki fenolyat anionda tutashish tufayli manfiy zaryad delokallashtgan. Alkogolyat-anionda esa bunday tutashish imkoniyati yo‘q.



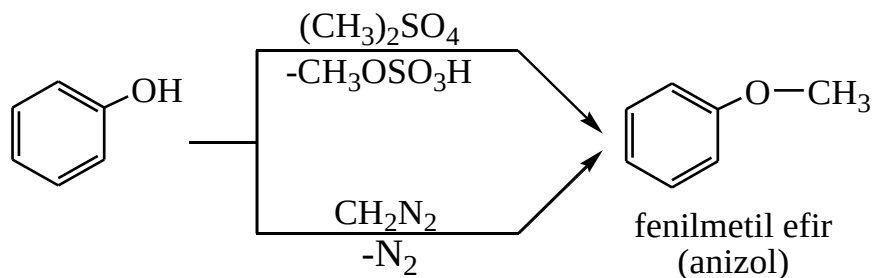
2. FeCl₃ ning ta’siri. Fenol suvdagi yoki spirtidagi suyultirilgan eritmalarda FeCl₃ bilan binafsha rangli kompleks tuz beradi:



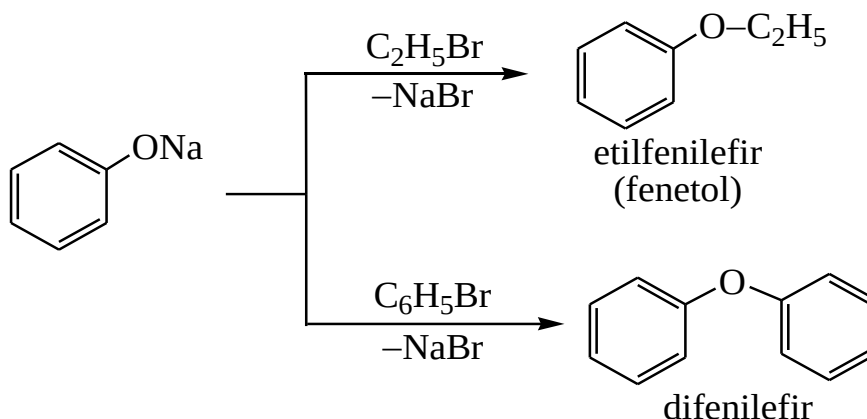
Bu fenolga xos sifat reaksiyasidir.

α-Naftol FeCl₃ bilan binafsha cho‘kma, β-naftol esa dastlab yashil rang, so‘ngra rangsiz cho‘kma beradi.

3. Oddiy efirlarning olinishi. Fenollar dimetilsulfat yoki diazometan bilan reaksiyaga kirishganda fenilmetil efirlar hosil bo'ladi:

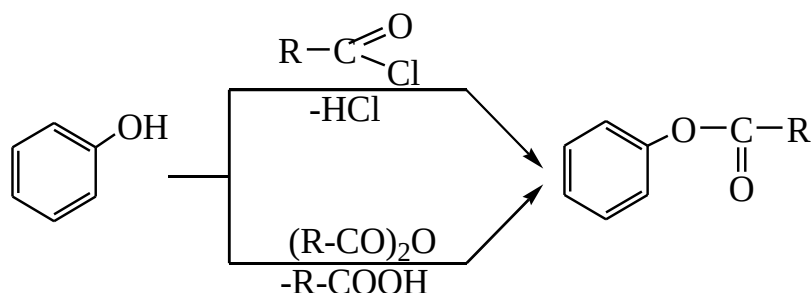


Oddiy efirlar fenolyatlardan ham oson hosil bo'ladi:



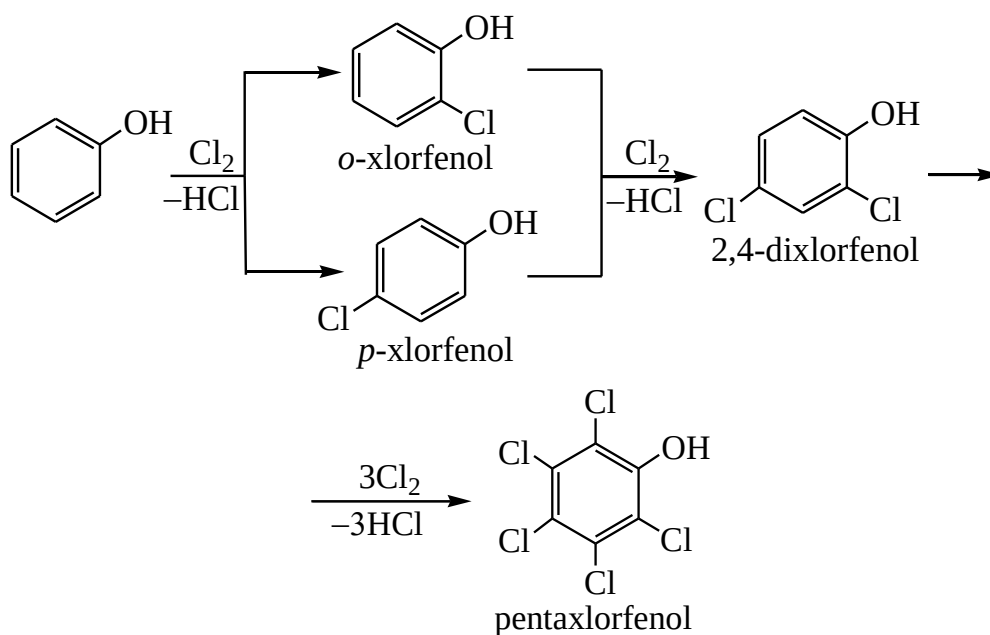
Naftollar ham efirlarni oson hosil qiladi. Masalan, β -naftolning metil efiri ($C_{10}H_7OCH_3$) atir-upachilikda xushbo'y modda (nerolin) sifatida qo'llaniladi.

4. Murakkab efirlarning olinishi. Fenollar sulfat kislota ishtirokida karbon kislotalar bilan eterifikatsiya reaksiyasiga kirishganda hosil bo'ladigan murakkab efirlarning unumi juda kam bo'ladi. Shuning uchun fenollarning murakkab efirlarini olish uchun fenollar yoki fenolyatlarga karbon kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlar ta'sir ettiriladi:

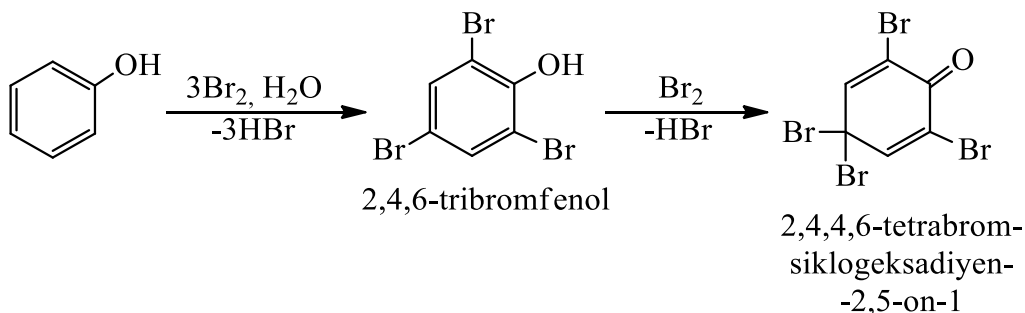


5. Elektrofil reagentlarning ta'siri. Fenollar elektrofil reagentlar bilan benzol va uning gomologlariga nisbatan reaksiyalarga oson kirishadi.

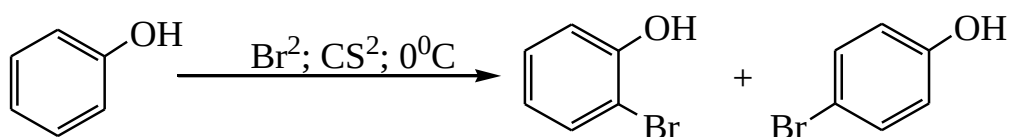
a) fenollarning galogenlanishi katalizatorsiz ham oson boradi:



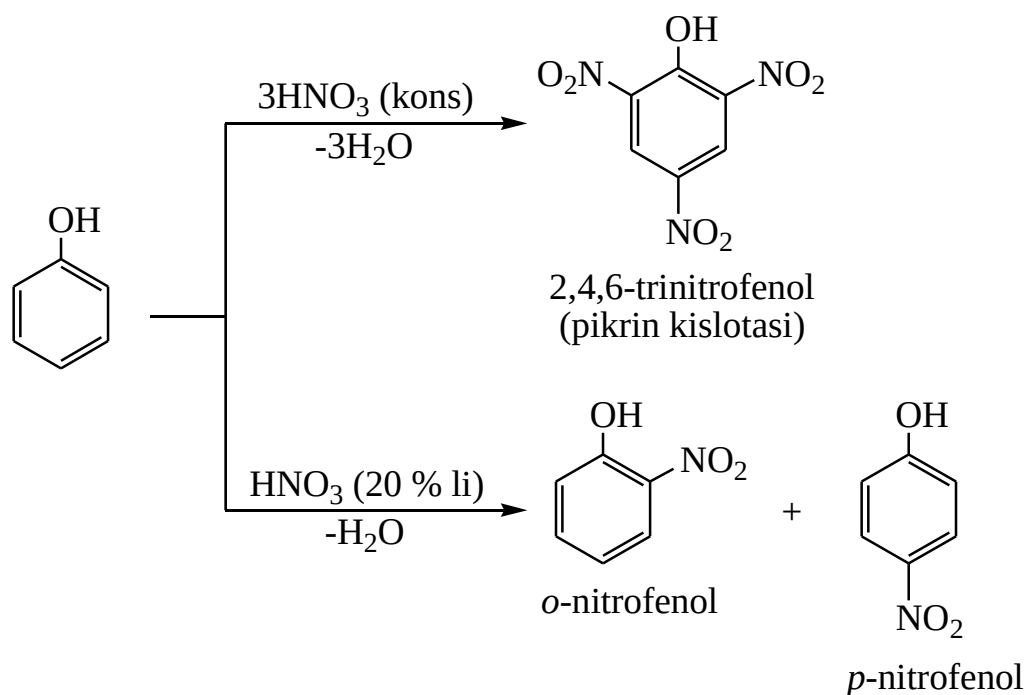
Fenolni bromlash juda sezgir reaksiya bo'lib, u juda suyultirilgan eritmalarda ham oson boradi. Brom mo'l olinganda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,4,6-tetrabromsiklogeksadiyenon hosil bo'ladi:



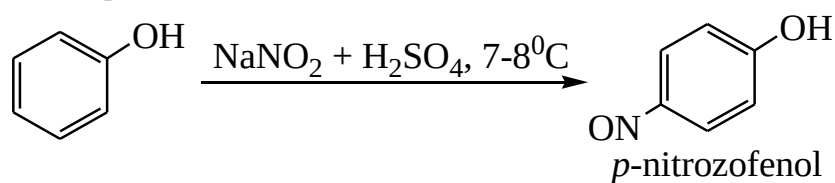
2- yoki 4-bromfenollarni sintez qilish uchun bromlash 0°C da uglerod sulfidida olib boriladi:



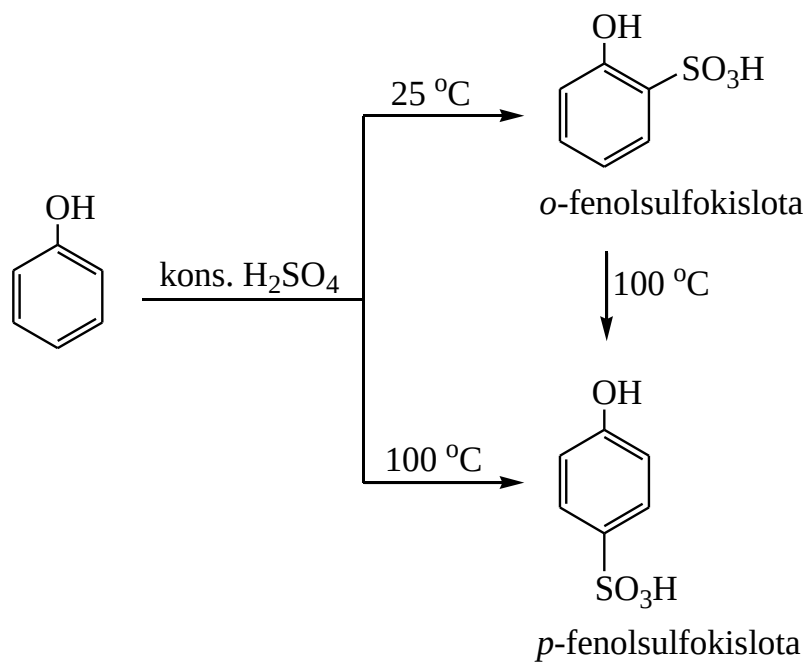
b) fenolni konsentrlangan nitrat kislota yoki nitrolovchi aralashma bilan nitrolaganda 2,4,6-trinitrofenol (pikrin kislota) hosil bo'ladi. Mononitrofenollarni olish uchun nitrolashni past haroratda suyultirilgan nitrat kislota ta'sirida o'tkaziladi:



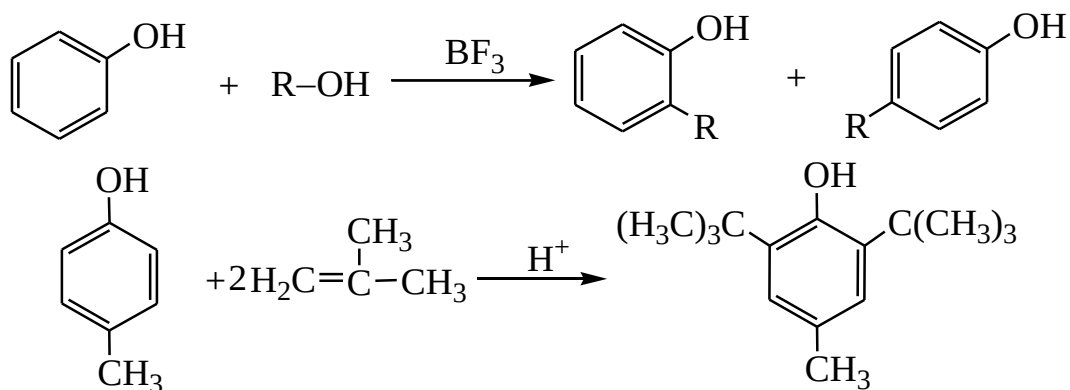
d) fenollar nitrit kislota bilan nitrozirlash reaksiyasiga kirishib, nitrozofenollarni hosil qiladi:



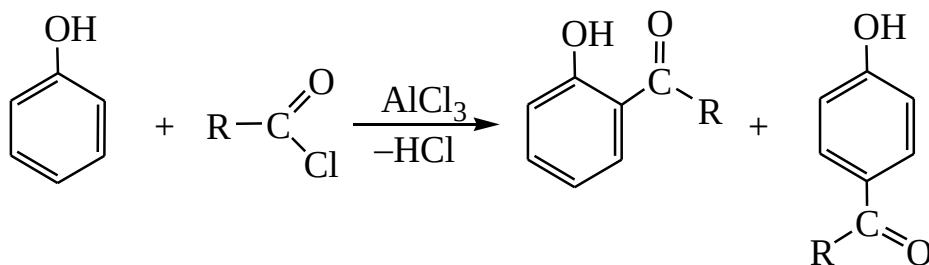
e) fenolni sulfolashjuda oson boradi va haroratga qarab *o*- yoki *p*-izomerlar hosil bo'ladi. *o*-Fenolsulfokislota 100°C da *p*-fenolsulfokislota qayta guruhlanadi:



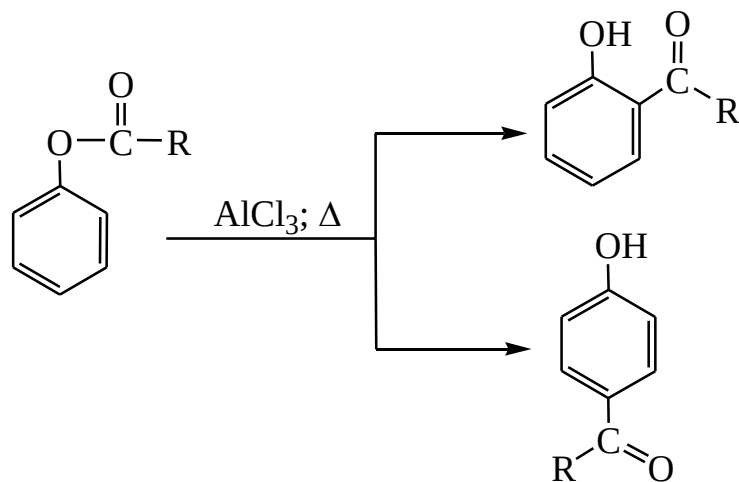
f) fenollar H_2SO_4 , H_3PO_4 yoki Lyuis kislotalari ishtirokida alkanollar va alkenlar bilan alkillash reaksiyalariga kirishadi :



g) fenollar atsilxloridlar yoki karbon kislotalar angidridlari bilan Lyuis kislotalari ishtirokida atsillash reaksiyalariga oson kirishadi:

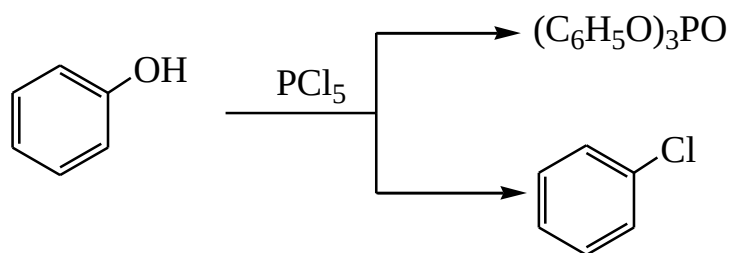


o- va *p*-atsilfenol (*o*-va *p*-gidroksifenilketon)lar fenollar murakkab efirlarining alyuminiy xloridi ishtirokida qayta guruhlanishi (Fris qayta guruhlanishi, 1908-yil) bilan ham olinadi:

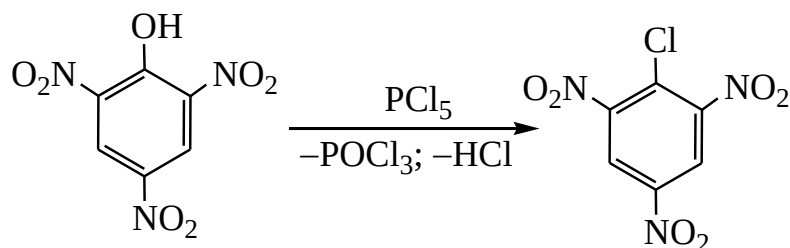


60°C da ko'proq *para*-, 160°C da esa *orto*-atsilfenollar hosil bo'ladi.

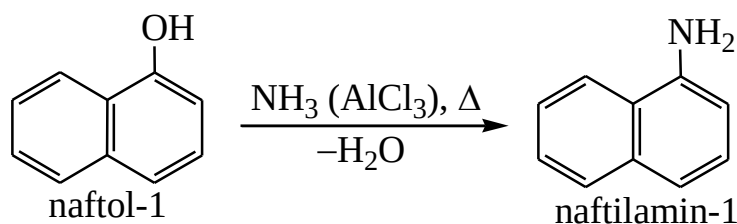
6. Gidrosil guruhining nukleofil almashinishi. Fenol PCl_5 bilan reaksiyaga kirishganda asosiy mahsulot sifatida trifenilfosfat va oz miqdorda xlorbenzol hosil bo'ladi:



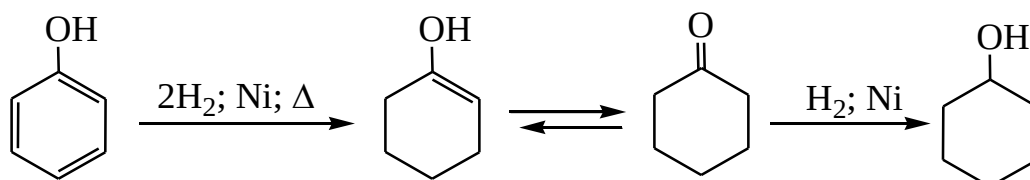
o- va *p*-holatlarda elektronoakseptor o‘rinbosarlari bor fenolarning gidroksil guruhi xloga oson almashinadi:



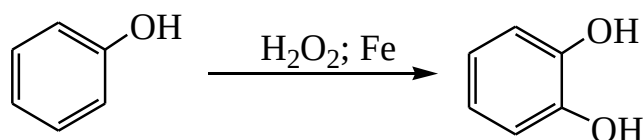
Fenollar va naftollarni ammiak va alyuminiy xloridi bilan 400°C gacha qizdirganda aminlar hosil bo‘ladi:



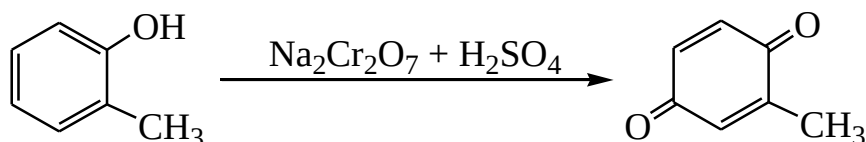
7. Gidrogenlanishi. Fenolni katalitik gidrogenlaganda siklogeksanol (oraliq mahsulot sifatida siklogeksanon) hosil bo‘ladi:



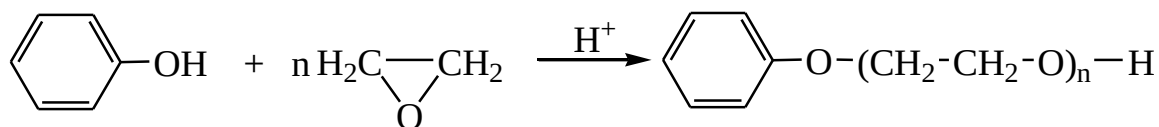
8. Oksidlanishi. Fenollar hatto havo kislorodi ta’sirida ham oson oksidlanib, rangini o‘zgartiradi. Oksidlovchining tabiati va reaksiya sharoitiga qarab turli mahsulotlar hosil bo‘ladi. Masalan, fenolni temir katalizatori ishtirokida vodorod peroksidi bilan oksidlaganda kam unum bilan pirokatexin hosil bo‘ladi:



Fenollarni xromli aralashma bilan oksidlaganda xinonlar hosil bo‘ladi:



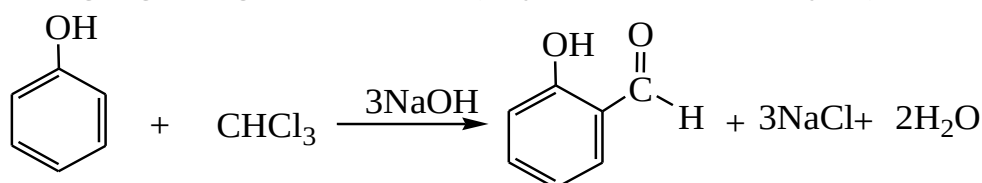
9. Fenol etilen oksidi bilan kondensatlanib, polietilenglikolning fenil efirini hosil qiladi:



Fenol molekulasida alkil guruhi bor bunday efirlar sirt-faol xossalarga ega. Masalan, oktilfenolning polietilen efirlari to'qimachilik materiallarini tozalashda qo'llaniladi:



10. Natriy fenolyatiga ishqor ishtirokida xloroformni ta'sir ettirganda halqa vodorodi aldegid guruhiga almashinadi (Reymer-Timan reaksiyasi):



Fenol formaldegid bilan reaksiyaga kirishib termoreaktiv polimerlar hosil qiladi. Fenol va formaldegidning nisbati va polimerning tuzilishiga qarab novalak, rezit, rezitol smolalari olinadi.

Muhim vakillari

Fenol (benzen yoki karbol kislota) 43°C da suyuqlanadigan, suvda yomon eriydigan kristall modda. Dunyo miqyosida har yili 1,5-2 mln. tonna fenol ishlab chiqariladi. Shu miqdor fenolning 90 foizi sintetik usullar bilan, 10 foizi esa toshko'mir smolasidan olinadi. Fenol – organik sintezning muhim mahsulotidir. U fenolformaldegid smolalari, polimerlar, bo'yoqlar, dori preparatlari, portlovchi moddalar, pestitsidlar, kaprolaktam, polimerlar stabilizatorlari, yuvish vositalari, antiseptik moddalar, pikrin kislota va boshqa kimyoviy mahsulotlarni olishda ishlatiladi.

***o*-, *m*- va *p*-krezollar** (*o*-, *m*- va *p*-metilfenollar) toshko'mir, torf va yonuvchi slanetslarni quruq haydash mahsulotlaridan, shuningdek, sintetik usullar bilan toluoldan olinadi. *o*-, *m*- va *p*-krezollarning olingan aralashmasini tarkibiy qismlarga ajratish yoki ajratmasdan ishlatish mumkin.

Toza krezollardan bo'yoqlar, dori preparatlari, antioksidantlar, antiseptik moddalar, krezollar aralashmasidan esa krezolformaldegid smolalari olinadi.

Ksilenollar (dimetilfenollar) ning oltita izomeri bor. Toshko'mir, qo'ng'ir ko'mir va yonuvchi slanetsni quruq haydash mahsulotlaridan ksilenollar aralashmasi olinadi. Aralashmani tarkibiy qismlarga ajratish qiyin. Shuning uchun toza ksilenollar aralashmasi olinadi. Ksilenollar aralashmasidan sintetik smolalar ishlab chiqariladi.

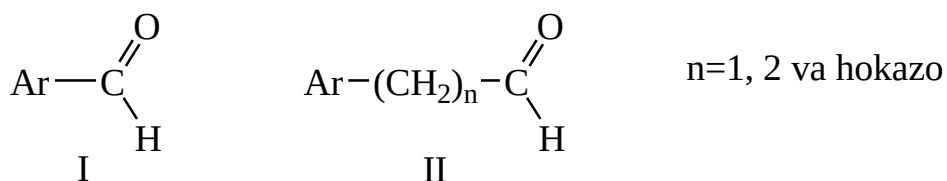
Timol (2-izopropil-5-fenilfenol) 51° C da suyuqlanadigan kristall modda. Efir moylarida bo‘ladi. Stomatologiyada antiseptik sifatida ishlatiladi.

4,4¹-Digidroksidifenilpropan 156-157°C da suyuqlanadigan kristall modda bo‘lib, fenol va atsetondan olinadi. U turli sintetik smolalar, antioksidantlar va gerbetsidlarni olishda ishlatiladi.

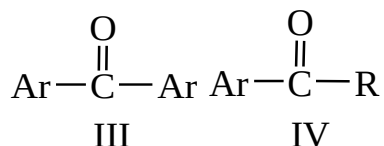
Naftollar. Naftolning ikkita (α- va β-) izomeri bor. α-Naftol 96°C da , β-naftol esa 123°C da suyuqlanadigan, o‘ziga xos hidli kristall moddalar bo‘lib, naftolinsulfokislotalarni ishqor bilan qizdirib olinadi. Naftollar fenollar kirishadigan reaksiyalarga kirishadi. Ulardan bo‘yoqlar sintez qilinadi.

32-BOB. AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR

Aromatik aldegidlarda aldegid guruhi aromatik halqa bilan (I) yoki yon zanjir uglerodi bilan (II) bog‘langan :

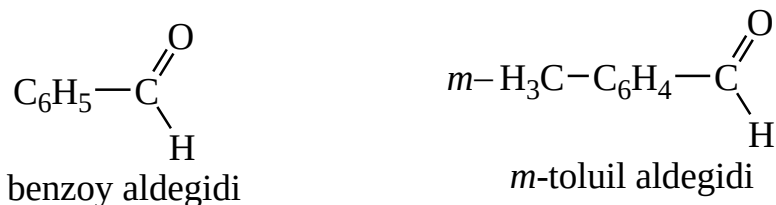


Aromatik ketonlar sof aromatik va alkilarilketonlarga bo‘linadi. Sof aromatik ketonlar (III) da karbonil guruhi ikkita aromatik radikal bilan, alkilarilketonlar (IV) da esa aromatik va alifatik radikallar bilan bog‘langan bo‘ladi:



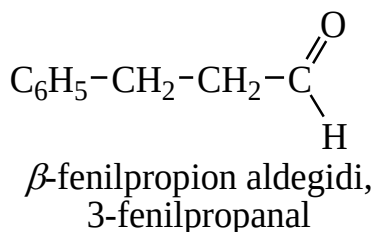
32.1. Nomlanishi

Aromatik aldegidlarning trivial nomlari, ular oksidlanganda hosil bo‘ladigan tegishli aromatik kislotalarning nomlaridan olingan:

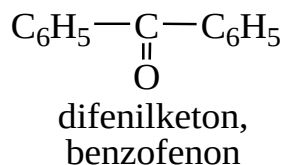
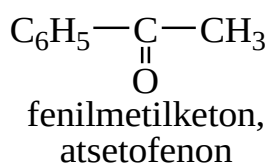


Sistematik nomenklaturaga ko‘ra aldegid guruhi halqa bilan bevosita bog‘langan vakillari arenkarbaldegidlar deb yuritiladi va ularning nomi tegishli aromatik halqa nomiga karbaldegid so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi. Masalan, benzoy aldegidini benzenkarbaldegid deb nomlanadi.

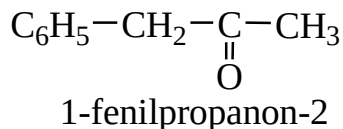
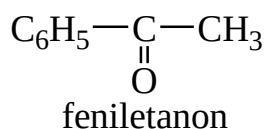
Aldegid guruhi yon zanjir uglerodi bilan bog‘langan vakillari ochiq zanjirli aldegidlarning hosilalaridek nomlanadi:



Aromatik ketonlarning nomlari karbonil bilan bogʻlangan radikallar nomidan hosil qilinadi:



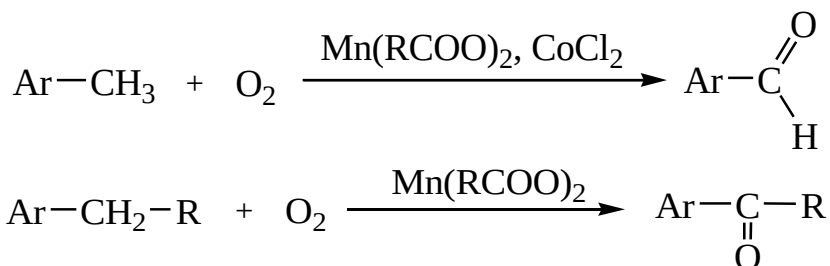
Sistematik nomenklaturaga koʻra nomlashda aromatik radikal va tegishli atsiklik uglevodorod nomiga -on qoʻshimchasi qoʻshiladi:



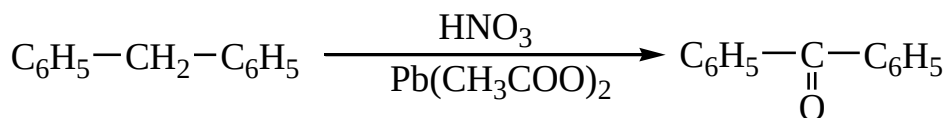
32.2. Olinish usullari

1. Alkilarenlar, diarilmetanlar va aromatik spirtlarni oksidlab olish:

a) alkilarenlarni katalizatorlar (V_2O_5 , CrO_3 yoki kobalt va marganets tuzlari) ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash:

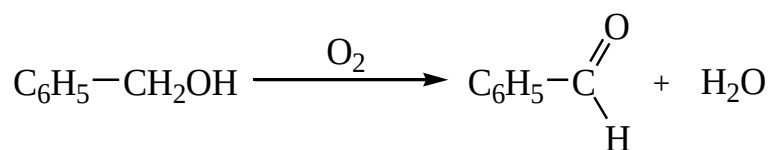


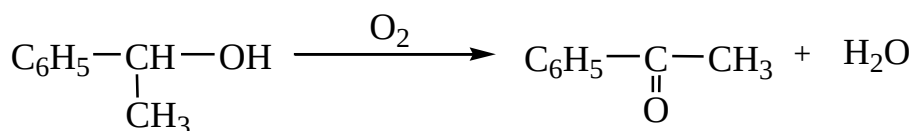
b) difenilmetanni suyultirilgan nitrat kislota taʼsirida oksidlab, sanoatda benzofenon olinadi:



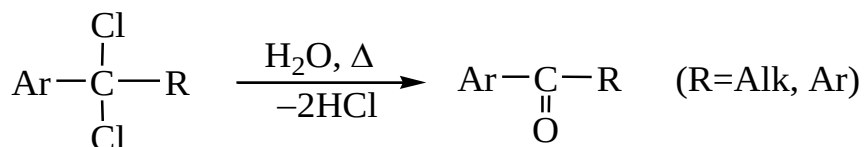
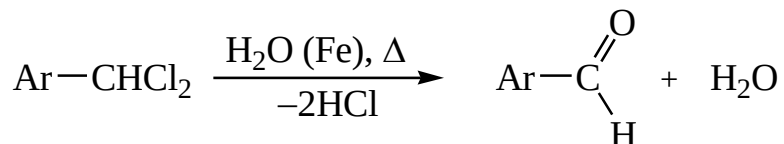
Diarilmetanlarni oksidlovchilar (KMnO_4 , MnO_2 , CrO_3) bilan oksidlaganda ham diarilketonlar hosil boʻladi.

d) aromatik spirtlarni oksidlash:

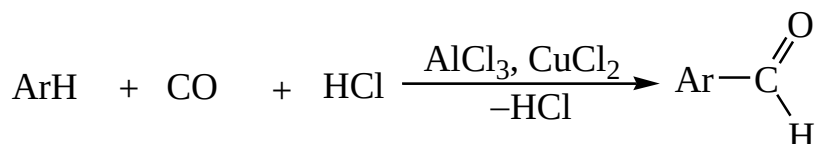




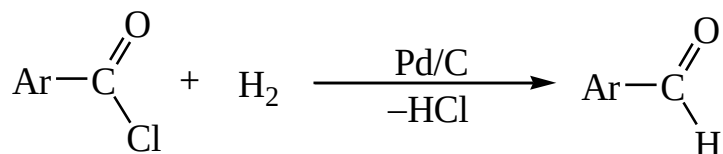
2. Digalogenalkilarenlarni gidrolizlash:



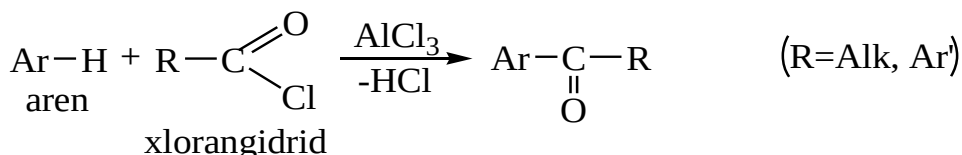
3. Arenlarni CO va HCl aralashmasi bilan AlCl_3 va CuCl ishtirokida formillash (Gatterman-Kox reaksiyasi, 1897-yil):



4. Arenkarbon kislotalar xlorangidridlarini palladiy katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarish:



5. Arenlarni AlCl_3 yoki Lyuisning boshqa kislotalari ishtirokidaatsilxloridlar bilan Fridel-Krafts usulidaatsillash:

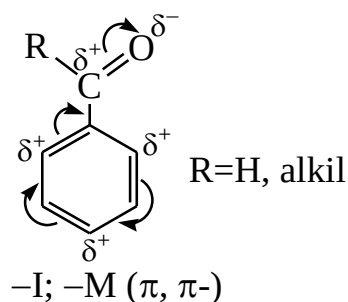


32.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Aromatik aldegidlar – suvda erimaydigan, achchiq bodom hidli suyuqliklar.

Aromatik ketonlar – suvda erimaydigan, suyuqlik yoki qattiq moddalar bo‘lib, ko‘pchiligi yoqimli hidga ega.

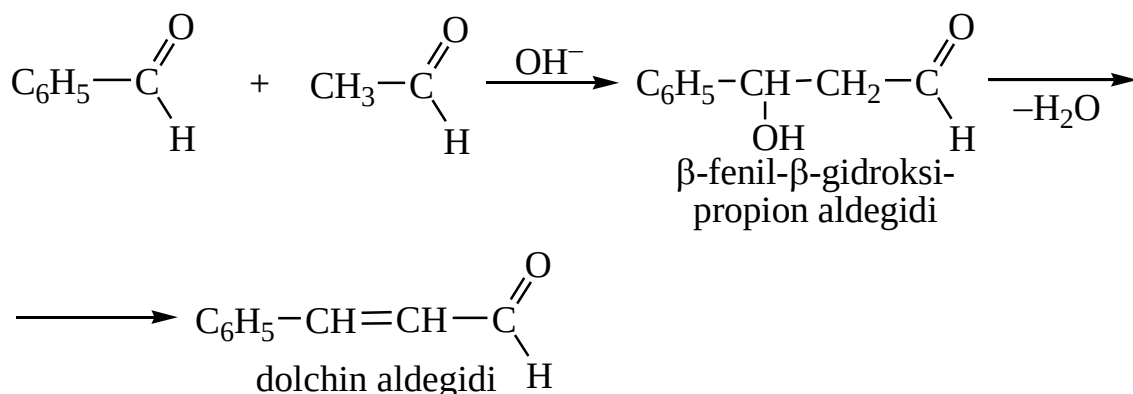
Aromatik aldegid va ketonlar molekulasidagi elektronoakseptor karbonil guruhi benzol halqasi bilan π, π -tutashish hosil qilib, *orto*- va *para*-holatlar elektron zichligini kamaytiradi. Aldegid va karbonil guruhlar $-I$ - va $-M$ -effektlarni namoyon qiladigan o‘rinbosarlardir:



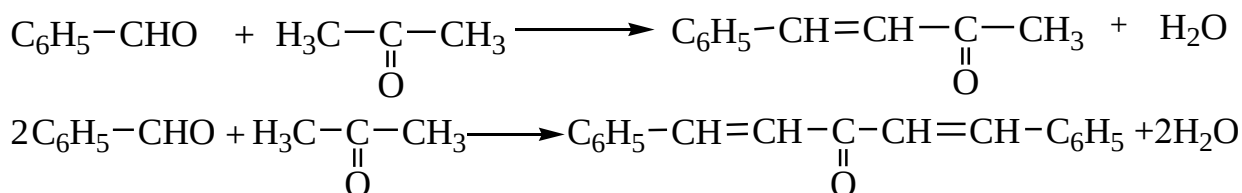
Aromatik aldegid va ketonlar to'yingan alifatik qator karbonillariga xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishadi. Lekin aromatik aldegid va ketonlarda (ayniqsa, diarilketonlarda) karbonil uglerodidagi musbat zaryad alifatik aldegid va ketonlardagiga nisbatan kamaygan. Shuning uchun ularning nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati ancha pasaygan. Alifatik aldegidlardan farqli o'laroq aromatik aldegidlar aldol kondensatlanish reaksiyasiga kirishmaydi, chunki ularda aldegid guruhi faol metil yoki metilen guruhi bilan bog'lanmagan.

Aromatik aldegid va ketonlar uchun xos reaksiyalar bilan tanishamiz:

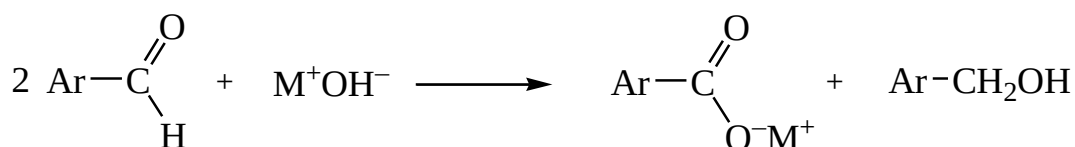
1. Aromatik aldegidlar alifatik aldegidlar bilan aldol va kroton kondensatsiyasiga kirishadi:



Benzaldegid atseton bilan suyultirilgan ishqor ishtirokida kroton kondensatlanishiga oson kirishadi. Reagentlarning nisbatiga qarab benzalatseton yoki dibenzalatseton hosil bo'ladi:

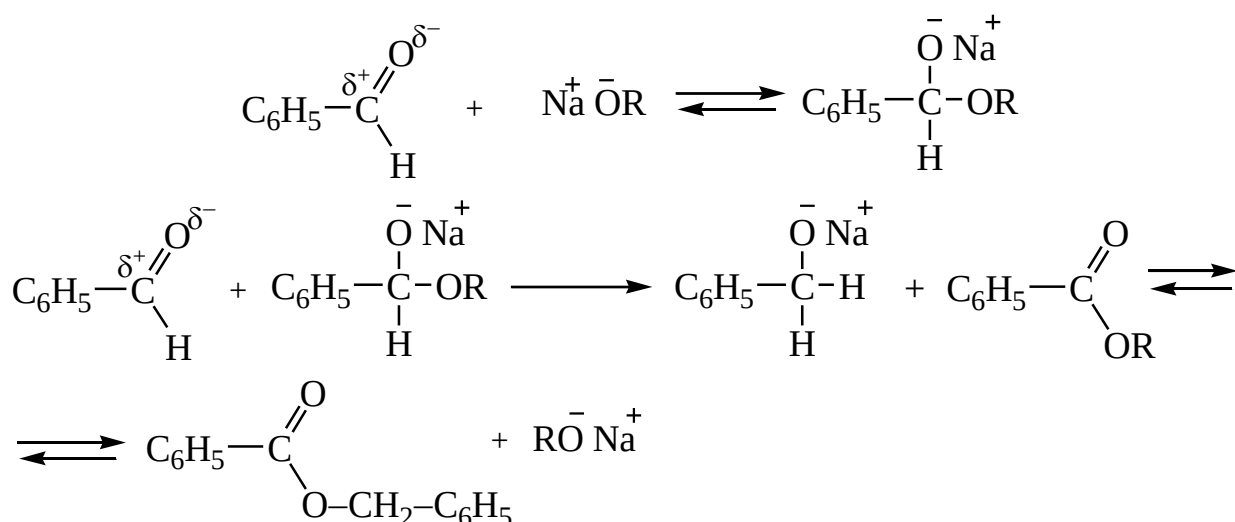


2. Aromatik aldegidlar ishqoriy yoki ishqoriy-yer metallarining gidroksidlari ishtirokida arenkarbon kislota tuzi va arilmetanolga ayylanadi (Kannitssaro reaksiyasi, 1853-yil):

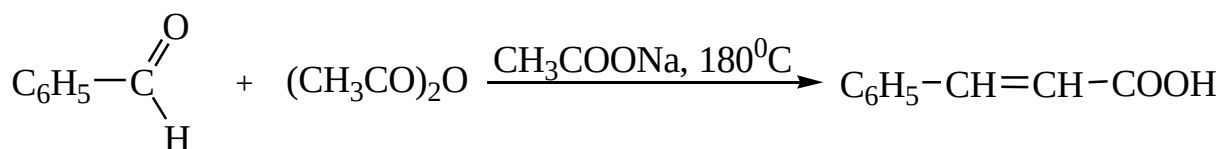


Kannitssaro reaksiyasida aromatik aldegidning bir molekulasini qaytariladi, boshqasi esa oksidlanadi.

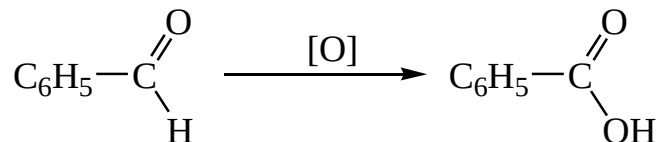
3. Aromatik aldegidlarga alkanoлятlarni ta'sir ettirganda murakkab efirlar hosil bo'ladi (L. Klyauzen, 1887-yil):



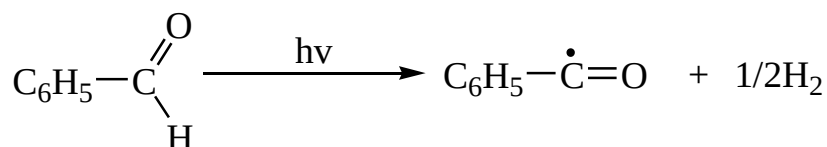
4. Aromatik aldegidlar natriy atsetat, natriy propionat va hokazo ishtirokida kislotalarning anhidridlari bilan reaksiyaga kirishib, α , β -to'yinmagan aromatik kislotalarni hosil qiladi (Perkin kondensatsion reaksiyasi):

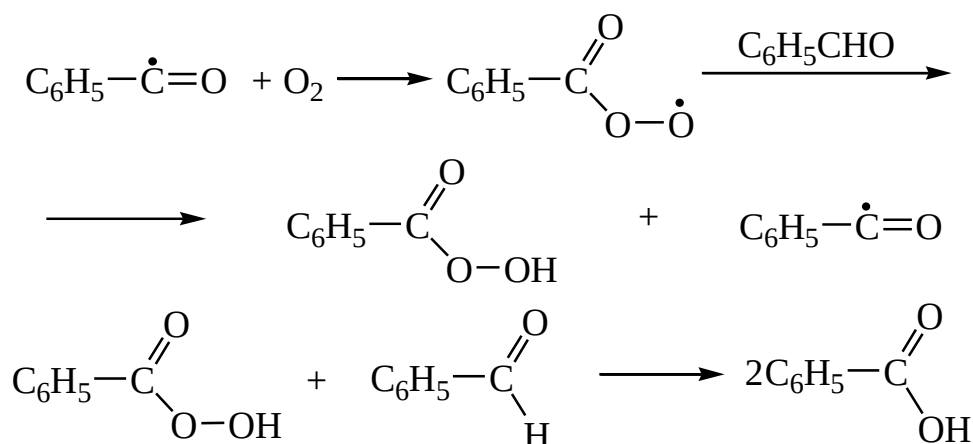


5. Aromatik aldegidlar havo kislorodi ta'sirida o'z-o'zidan juda oson oksidlanadi (autooksidlanish):



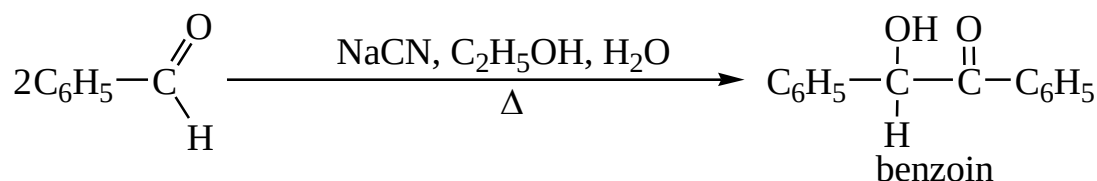
Oksidlanish zanjirli radikal mexanizmda barqaror benzoil radikalining hosil bo'lishi bilan boradi:



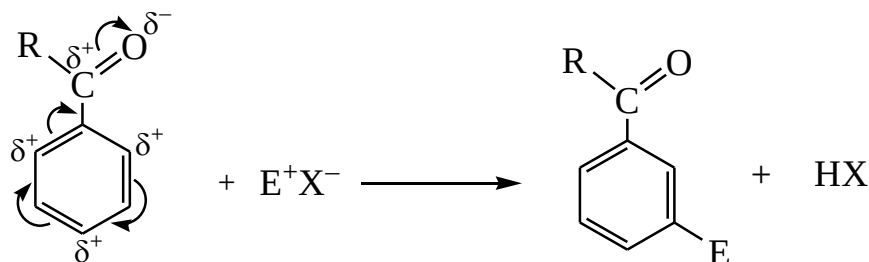


Yorug'lik yoki ayrim metallar (masalan, temir)ning tuzlari autooksidlanishni tezlashtiradi. Aromatik aldegidlarni uzoq muddat saqlaganda, autooksidlanishining oldini olish maqsadida ularga ingibitorlar yoki antioksidantlar (gidroxinon, alkilpirokateksinlar va boshqalar) qo'shiladi.

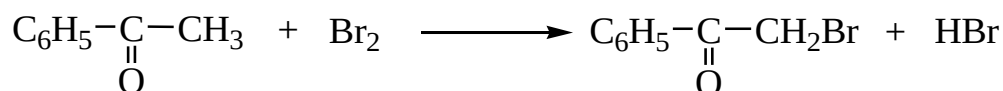
6. Natriy yoki kaliy sianidi katalizatorligida benzaldegid dimerlanib, benzoin deb nomlanadigan α -gidroksiketoni hosil qiladi (benzoin kondensatlanishi):



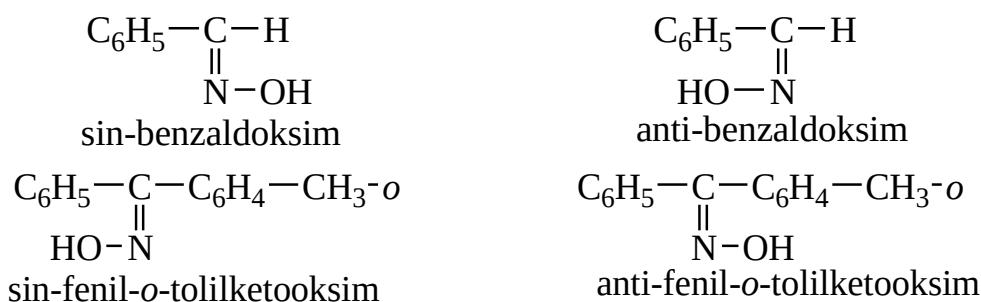
7. Aromatik aldegid va ketonlar aren halqasida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalariga arenlarga nisbatan qiyin kirishadi. Elektrofil almashinish asosan *meta*-holatda boradi:



8. Aromatik ketonlarning karbonil guruhi alifatik ketonlardagi singari faol emas. Masalan, atsetofenon va benzofenon natriy gidrosulfiti bilan reaksiyaga kirishmaydi. Lekin, alkilarilketonlardagi metil va metilen guruhlarning vodorod atomlari harakatchan bo'lib, oson almashinadi:



9. Aromatik aldegid va ketonlar gidroksilamin bilan reaksiyaga kirishib, *sin*-*vaanti*-izomerlar holida mavjud bo'ladigan *aldoksim* va *ketoksimlarni* hosil qiladi:

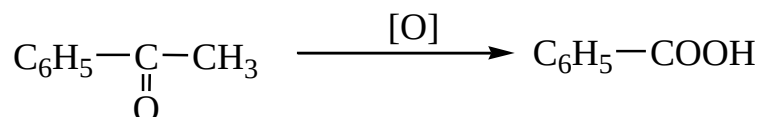


Sin-izomerlarda gidroksil guruhi va nisbatan murakkab bo'lmagan atom yoki radikal *sis*-holatda joylashadi. *Anti*-izomerlar barqarorroq bo'ladi.

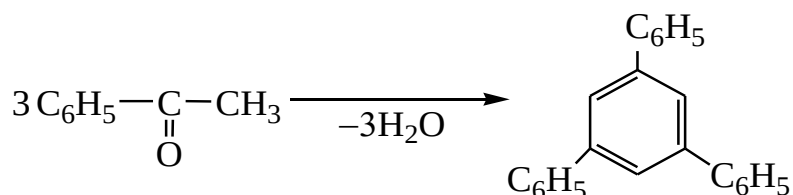
Geometrik *sin*- va *anti*-izomerlar xossalari jihatidan o'zaro farq qiladi. Ular bir-biriga aylana oladi.

10. Yon zanjirida aldegid guruhi bor aromatik aldegidlar kimyoviy xossalari bilan alifatik aldegidlardan farq qilmaydi.

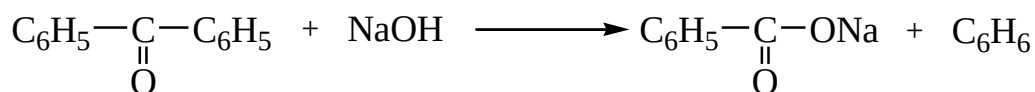
11. Alkilarilketonlar oson oksidlanib, aromatik kislotalarni hosil qiladi:



12. Atsetofenon metil guruhining harakatchan α -vodorodlari hisobidan krotin kondensatlanish reaksiyasiga kirishganda *dipnon* vatri *fenilbenzol* hosil bo'ladi:



13. Sof aromatik ketonlar yuqori haroratda konsentrlangan ishqor ta'sirida parchalanadi:



Muhim vakillari

Benzaldegid 179°C da qaynaydigan, achchiq bodom hidli, rangsiz suyuqlik. Sanoatda u toluolni to'g'ridan-to'g'ri oksidlash yoki benzalxlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ gacha xlorlab, so'ngra kislotali gidroliz qilish bilan olinadi. Benzaldegid benzoil xlorid, trifenilmetan bo'yoqlari va boshqa birikmalarni sintez qilishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi.

Dolchin aldegidi (3-fenilpropenal) 252°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, atir-upachilikda ishlatiladi.

Atsetofenon 20°C da eriydigan, yoqimli hidli, rangsiz modda. U sanoatda benzolni atsetillash yoki etilbenzolni oksidlash bilan olinadi. Organik sintezda vaatir-upachilik sanoatida ishlatiladi.

Benzofenon 49°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda. U sanoatda difenilmetanni oksidlab olinadi va organik sintezda qoʻllaniladi.

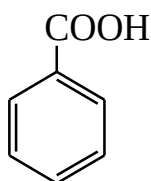
33-BOB. AROMATIK KARBON KISLOTALAR

Aromatik karbon kislotalar molekulasida bir yoki bir necha karboksil guruhi benzol halqasi yoki yon zanjir uglerodi bilan bogʻlangan boʻladi.

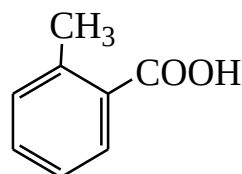
33.1. Sinflanishi va nomlanishi

Aromatik karbon kislotalar molekulasidagi karboksil guruhining soniga qarab arenmonokarbon, arendikarbon va arenpolikarbon kislotalarga boʻlinadi. Yon zanjiri toʻyingan va toʻyinmagan, shuningdek, almashingan aromatik (galogenbenzoy, nitrobenzoy, sulfobenzoy, gidroksibenzoy, aminobenzoy) kislotalar boʻladi.

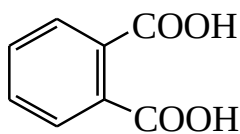
Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bogʻlangan aromatik kislotalarning trivial, shuningdek, tegishli aren nomi va karbon kislota soʻzlaridan hosil qilinadigan nomlari ishlatiladi:



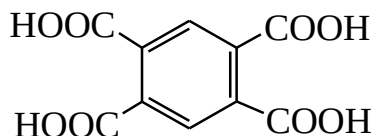
benzoy kislota,
benzolkarbon kislota



o-toluil kislota,
o-toluolcarbon kislota

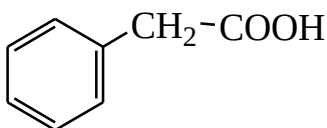


ftal kislota,
1,2-benzoldikarbon kislota

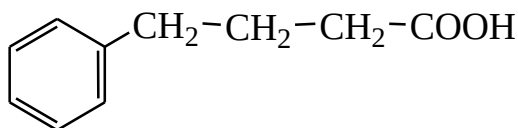


piromellit kislota,
1,2,4,5-benzoltetrakarbon kislota

Yon zanjirida karboksil guruhi bor aromatik kislotalarning trivial va sistematik nomlari tegishli alifatik kislotalarning trivial va sistematik nomlaridan hosil qilinadi:



α -fenilsirka kislota,
2-feniletan kislota



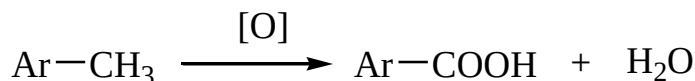
γ -fenilmoy kislota,
4-fenilbutan kislota

33.2. Arenmonokarbon kislotalar

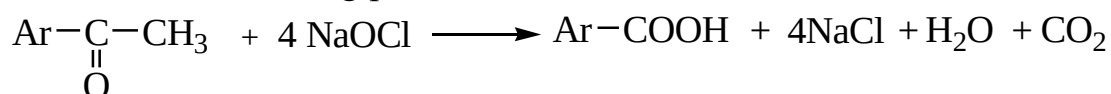
33.2.1. Olinish usullari

Alifatik monokarbon kislotalarning barcha umumiy olinish usullari bilan arenmonokarbon kislotalarni ham olish mumkin. Ko'p qo'llaniladigan maxsus usullar bilan tanishamiz.

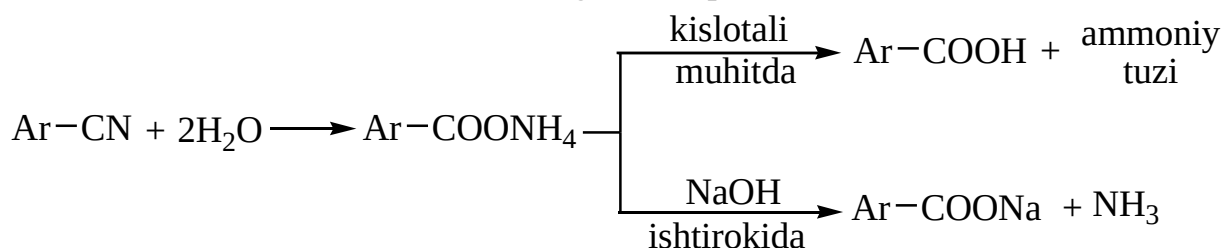
1. Alkilarenlarni KMnO_4 , CrO_3 yoki CO va Mn tuzlari ishtirokida kislorod bilan oksidlash:



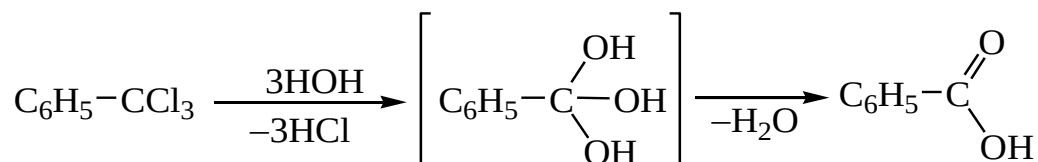
2. Arilmetilketonlarni gipoxloritlar bilan oksidlash:



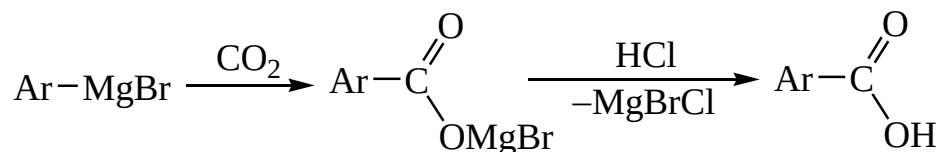
3. Aromatik nitrillarni gidroliz qilish:



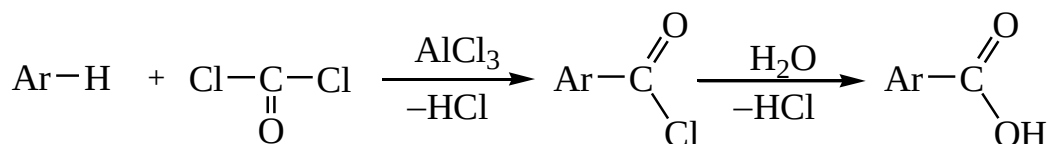
4. Geminal trigalogenli hosilalarni gidrolizlab olish:



5. Aromatik metallorganik birikmalar va CO_2 dan olish:



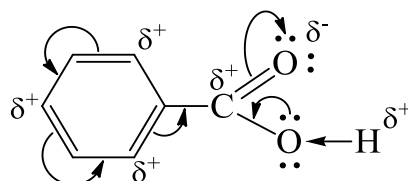
6. Fridel-Krafts reaksiyasi bilan arenlar va fosgendan sintez qilish:



33.2.2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Arenmonokarbon kislotalar suvda yomon eriydigan (benzoy kislota qaynoq suvda yaxshi eriydi), rangsiz kristall moddalardir. Ular tegishli

(molekulasida shuncha uglerod atomi bor) alifatik qator kislotalariga nisbatan yuqori haroratda suyuqlanadi va qaynaydi. Karboksil guruhi aren halqasi bilan bevosita bog'langan arenmonokarbon kislotalarda tutashish tizimi bor :



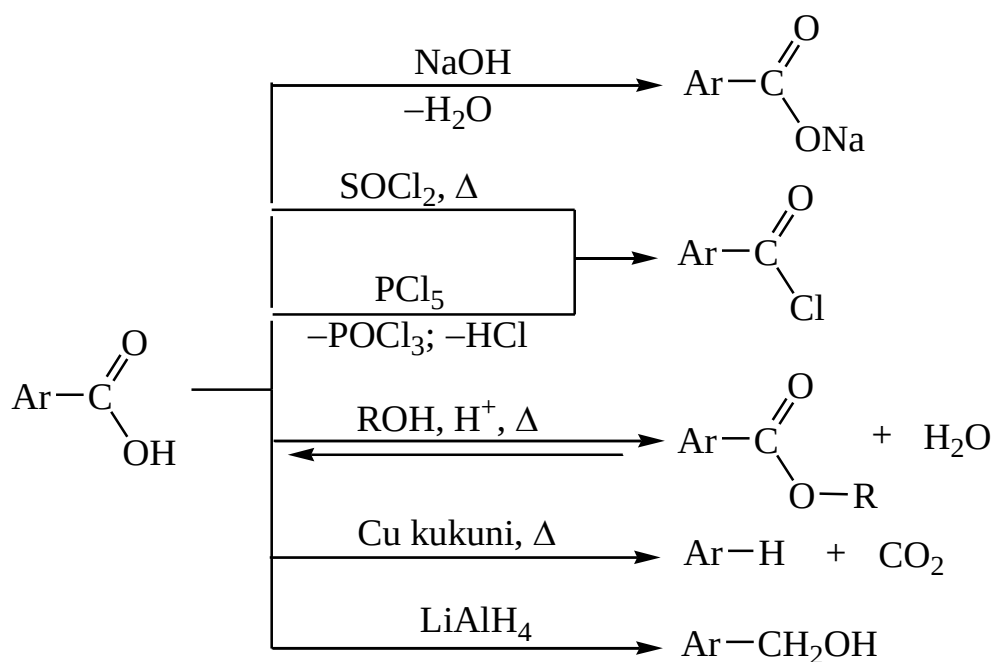
Aromatik kislotalar alifatik qator kislotalari uchun xos bo'lgan barcha asosiy reaksiyalarga kirishadi.

Kislota xossalari. Arenmonokarbon kislotalar alifatik analoglariga nisbatan kuchli kislotalardir. Masalan, benzoy kislotaning pK_a qiymati 4,20 ga, sirka kislotaning pK_a qiymati esa 4,75 ga teng.

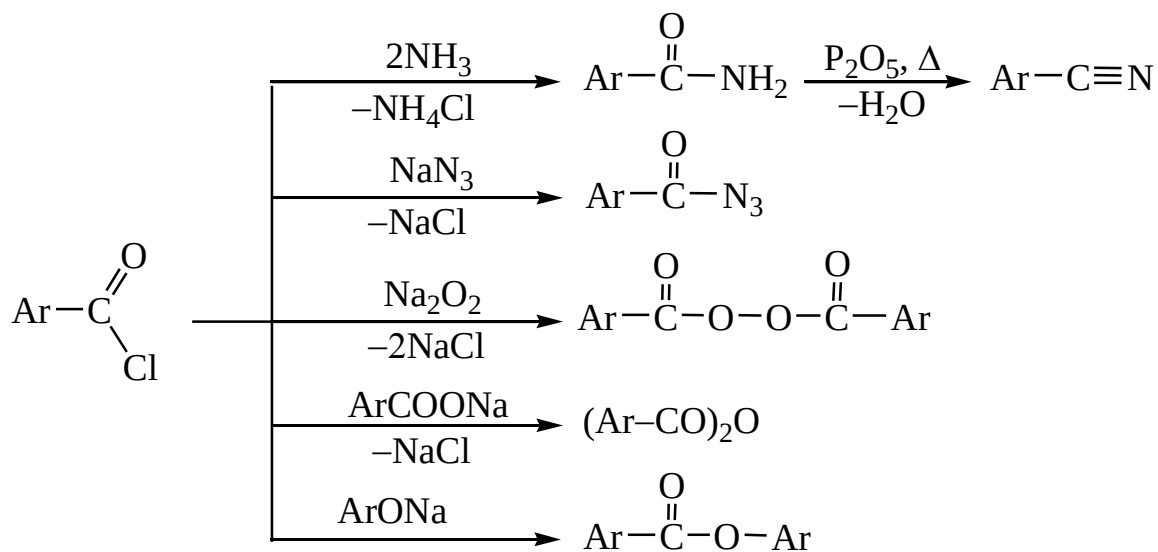
Almashingan benzoy kislotalarning kuchi halqadagi o'rinbosarlarning tabiatiga va uning karboksilga nisbatan joylashgan holatiga bog'liq. Taqqoslash uchun ba'zi almashingan benzoy kislotalarning pK_a qiymatlarini keltiramiz:

Kislota	pK_a	Kislota	pK_a
	4,20		4,08
	2,98		2,17
	2,94		3,45
	2,85		3,43

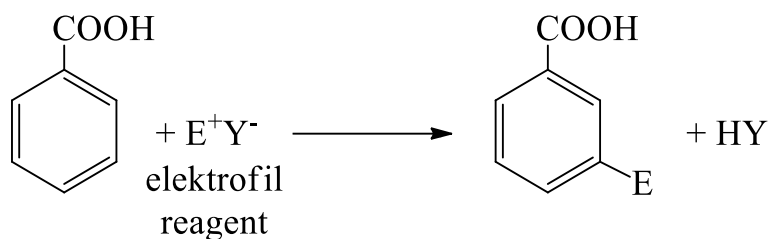
Karboksil guruhi reaksiyalari. Arenmonokarbon kislotalar karboksil guruhi hisobidan tuzlar, murakkab efirlar, galogenangidridlar, aromatik spirtlar va boshqa birikmalarni hosil qiladi:



Galogenangidridlardan arenmonokarbon kislotalarning boshqa hosilalarini olish mumkin:



Aromatik halqa reaksiyalari. Arenmonokarbon kislotalar elektrofil reagentlar bilan elektrofil almashinish (galogenlash, nitrolash, sulfolash) reaksiyalariga kirishadi. Karboksil guruhi elektrofil o‘rinbosarlarni *m*-holatga yo‘naltiradi:



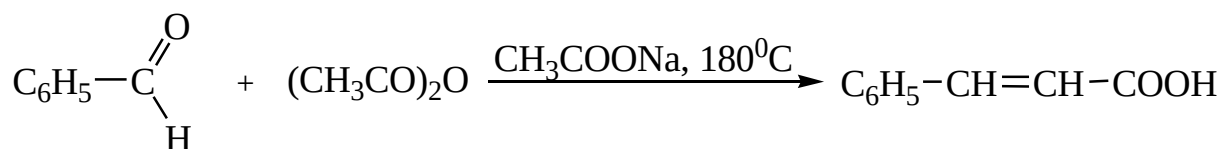
$\text{E}^+ = \overset{+}{\text{N}}\text{O}_2, \overset{+}{\text{S}}\text{O}_3\text{H}, \overset{+}{\text{Cl}}, \overset{+}{\text{Br}}$ va boshqa elektrofillar.

Muhim vakillari

Benzoy kislota 122°C da suyuqlanadigan, kuchli antiseptik ta'sirga ega bo'lgan rangsiz kristall modda. U erkin holida ba'zi smolalar (ayniqsa, benzoy smolasi)da uchraydi, benzil efiri holida esa peruan balzami tarkibiga kiradi. Benzoy kislota sanoatda toluolni oksidlash bilan olinadi. U bo'yoqlar, xushbo'y va dorivor moddalarni olishda dastlabki modda sifatida, natriy benzoati esa oziq - ovqat mahsulotlarini konservalashda qo'llaniladi. Benzoy kislotaning muhim hosilasi – **benzoil xlorididir**. U o'ziga xos hidli, kuchli lakrimator ta'sirga ega suyuqlik bo'lib, benzoillovchi agent sifatida qo'llaniladi. Benzoil xloridi va natriy peroksididan olinadigan **benzoil peroksidi** polimerlanish initsiatori sifatida ishlatiladi.

Fenilsirka kislota 77°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, benzil sianidini gidrolizlash bilan olinadi. Fenilsirka kislota metilen guruhining harakatchan vodorodlari hisobidan turli kondensatlanish reaksiyalariga kirishadi. Bu kislota va uning efirlari xushbo'y va dorivor moddalarni olishda qo'llaniladi.

Dolchin kislota – (3-fenilpropen kislota, β-fenilakril kislota) $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH=CH--COOH}$ asosan barqaror *trans*-shaklida mavjud bo'ladigan, 133°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U suvda yomon, efirda yaxshi eriydi. Dolchin kislota murakkab efirlari holida efir moylari, smola va balzamlarda bo'ladi. Benzaldegid va sirkaangidridni natriy atsetati ishtirokida qizdirish (U. Perkin reaksiyasi, 1868-yil) bilan olinadi:



Uni benziliden xlorid bilan natriy atsetatini 180-200°C gacha qizdirish, shuningdek, benzilidenatsetonni HClO bilan oksidlab ham olish mumkin.

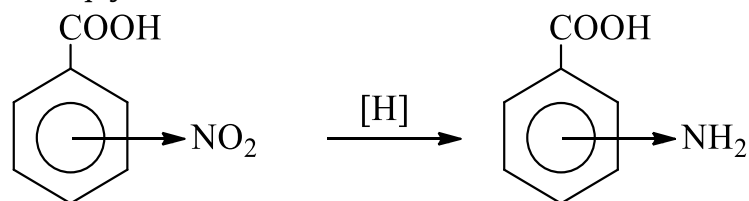
Dolchin kislota 150°C da dekarboksillanib stirolga aylanadi, oksidlanganida benzoy va sirka kislotalar aralashmasi, qaytarilganida esa gidrodolchin kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ hosil bo'ladi. U galogenlarni oson biriktiradi, yadrosi nitrolanib, nitrodolchin kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.

Dolchin kislotasidan β -bromstirol, fenilatsetaldegid hamda xushbo'y moddalar va oziq-ovqat essensiyalari sifatida qo'llaniladigan ayrim efirlar olinadi. Bu kislota antibakterial va zamburug'larga qarshi ta'sirga ega, zaharsiz bo'lgani uchun oziq-ovqat mahsulotlarining konservanti sifatida qo'llaniladi.

33.3. Almashingan arenmonokarbon kislotalar (Aromatik aminokislotalar)

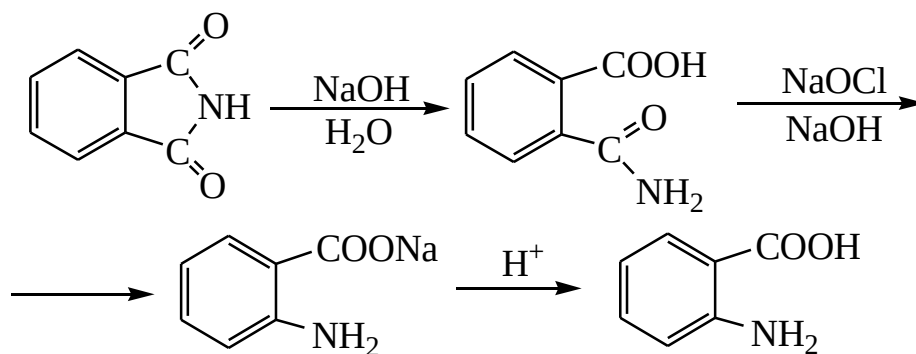
Almashingan arenmonokarbon kislotalardan aromatik aminokislotalar bilan tanishamiz.

Aromatik aminokislotalar benzol halqasida yoki yon zanjirida amino va karboksil guruhlari bor birikmalardir. Amino va karboksil guruhlari benzol halqasida joylashgan aminokislotalar (ayniqsa, *orto*- va *para*-aminobenzoy kislotalar) kattaahamiyatga ega. *o*-, *m*- vap-aminobenzoy kislotalar tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarish bilan olinadi:

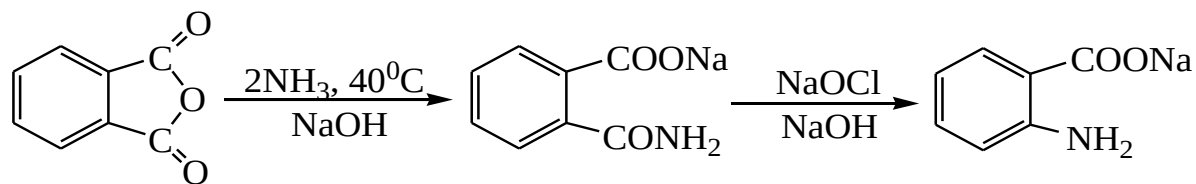


Antranil (*o*-aminobenzoy) kislota 145°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda bo'lib, sanoatda quyidagicha olinadi:

1. Ftalimidga ishqoriy muhitda natriy gipoxloritini ta'sir ettirish (Gofmanning gipogalogenid reaksiyasi) bilan:

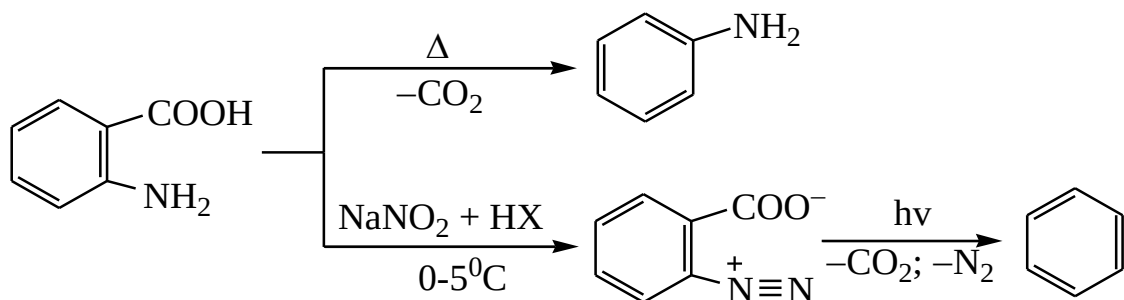


2. Ftal anhidridiga 40°C da ammiakning suvdagi eritmasini ta'sir ettirish va olingan ftalimin kislotaning natriyli tuzini NaOCl eritmasi bilan 60°C da Gofman bo'yicha parchalash:



Antranil kislotasi xona haroratida suvda, etanolda, benzolda va efirda kam, qaynoq xloroform, etanol va piridinda esa yaxshi eriydi. U amfoter bo‘lib, ishqoriy metallar va ma‘dan kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi eriydi.

Antranil kislotasini qizdirganda dekarboksillanib anilinga aylanadi, diazotirlaganda esa oldin *o*-diazobenzoy kislotasi (ichki tuz) hosil bo‘ladi, so‘ngra u UB nur ta‘sirida degidrobenzolni hosil qiladi:



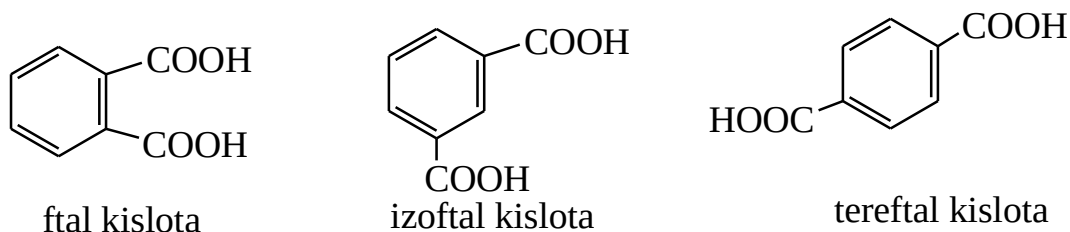
Antranil kislotasi indigo va boshqa azobo‘yoqlar sintezida oraliq mahsulot hisoblanadi. Uning hosilalari azobo‘yoqlar va xushbo‘y moddalar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

m-Aminobenzoy kislota ham bo‘yoqlar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

p-Aminobenzoy kislota suvda eriydigan vitaminlar guruhiga kiradi. Uning anestezin (*p*-aminobenzoy kislotaning etil efiri) va novokain (dietilaminoetil efir xlorgidrati) singari hosilalari og‘riqni qoldiruvchi vosita sifatida tibbiyotda ishlatiladi.

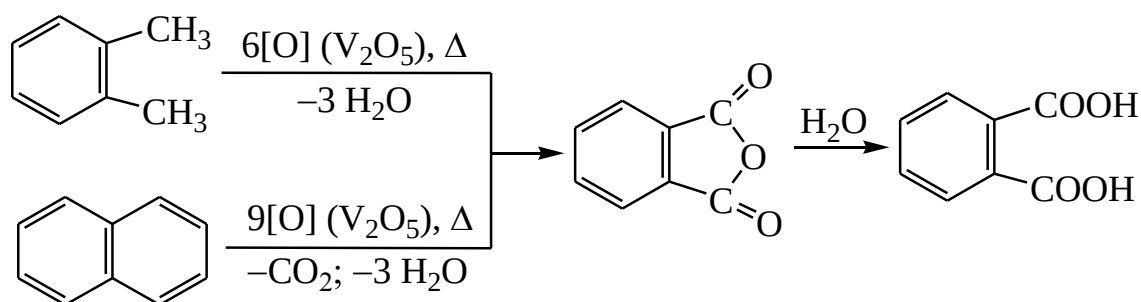
33.4. Arendikarbon kislotalar

Bu kislotalarning uchta izomeri mavjud:

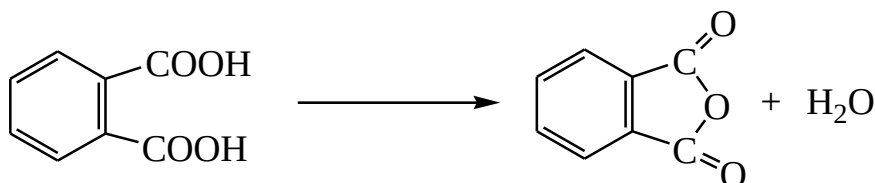


Arendikarbon kislotalar arenmonokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir.

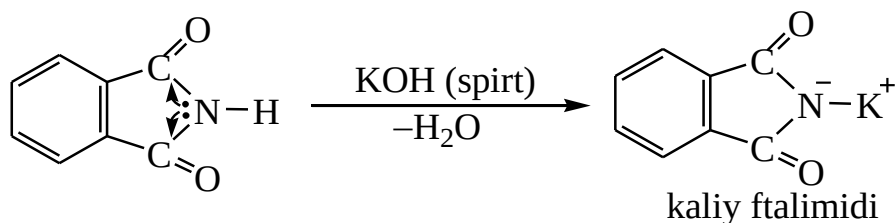
Ftal kislota 200°C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan, rangsiz kristall modda. U sanoatda oksilol yoki naftalinni havo kislorodi bilan 400-450°C da, katalizator (V_2O_5) ishtirokida oksidlab olinadi. Reaksiya sharoitida oldin ftal angidrid hosil bo‘ladi, so‘ngra u suvni oson biriktirib ftal kislotaga aylanadi:



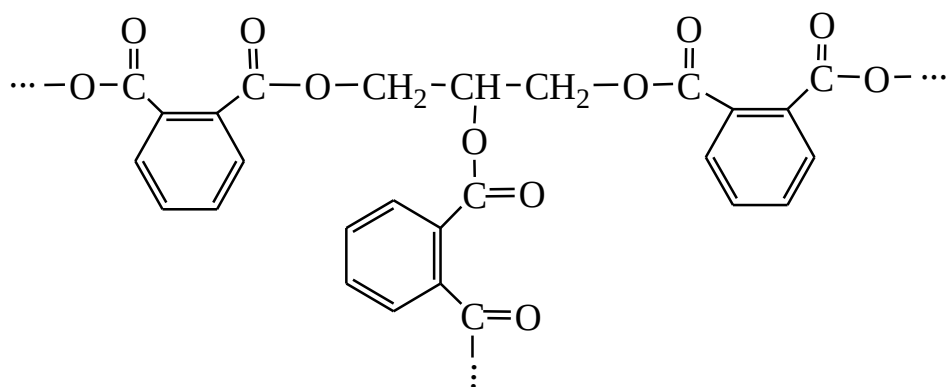
Ftal kislotasi suyuqlanish haroratida (200°C da) angidridga aylanadi:



Ftal angidridi $130-131^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, organik sintezda keng ishlatiladi. Ftalimid azotining umumlashmagan elektron jufti karbonil guruhlar bilan tutashishda bo'lgani uchun $>\text{N}-\text{H}$ vodorodi harakatchan va u metallarga oson almashinadi:



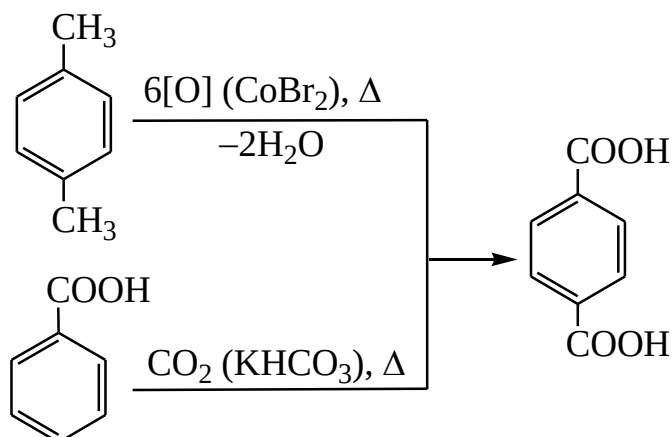
Kaliy ftalimidi Gabriel sintezi bilan birlamchi alifatik aminlarni olishda ishlatiladi (414-bet). Ftal kislotaning dimetil, dietil va dibutil efirlari repelentlar sifatida ishlatiladi. Ftal angidridini glitserin bilan polikondensatsiyalab makromolekulyar birikmalar – **gliftal smolalar** olinadi:



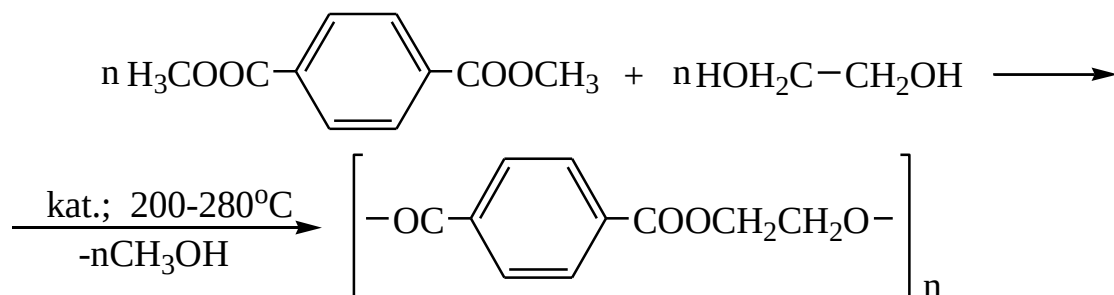
Gliftal smolalar texnikada plyonka va laklar sifatida qo'llaniladi.

Tereftal kislotasi – suvda va organik erituvchilarda kam eriydigan rangsiz kristall modda. U sanoatda p-xilolni havo kislorodi bilan $130-160^\circ\text{C}$ va $0,5-1 \cdot 10^6$ Pa bosimda kobalt (II) bromid ishtirokida oksidlash yoki benzoy kislotani uglerod

(IV)-oksidi bilan kaliy gidrokarbonat ishtirokida 340°C da karboksillash bilan olinadi:



Tereftal kislotaning dimetil efiri va etilenglikoldan **polietilentereftalat** olinadi:

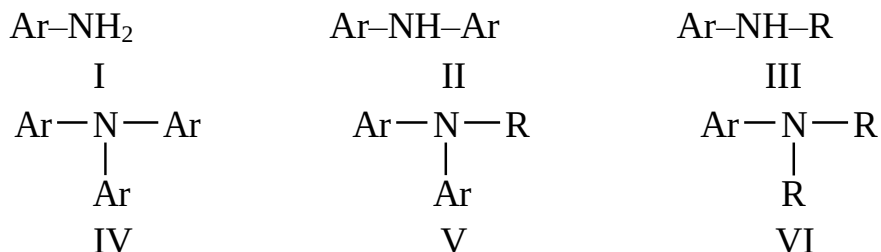


Bu polimer **lavsan** sun'iy tolasini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

34-BOB.AROMATIK AMINLAR (ARILAMINLAR)

34.1. Sinflanishi

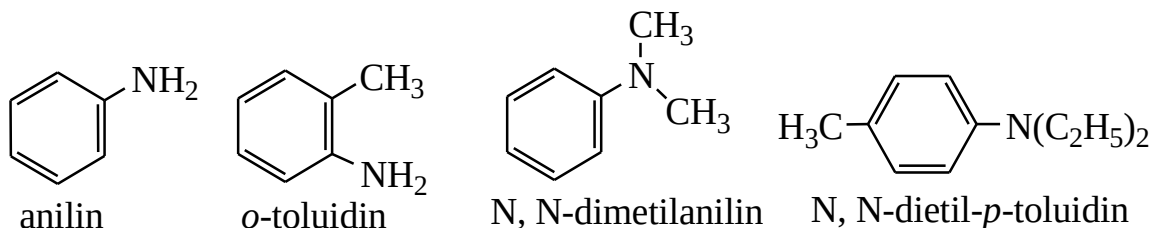
Aromatik aminlar azot bilan bog'langan radikallarning soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II, III) va uchlamchi (IV,V,VI) bo'ladi:



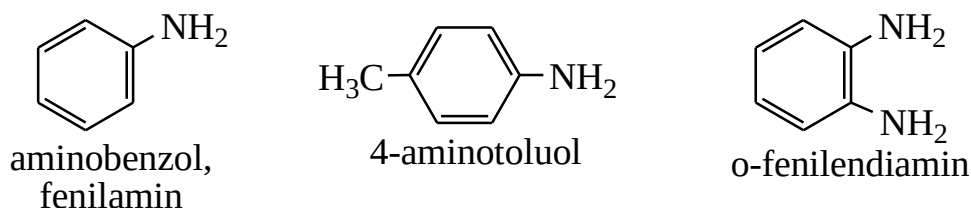
Aromatik aminlar sof aromatik vaalkilaromatik aminlarga bo'linadi. Sof aromatik aminlar (I, II, IV) daazot atomi faqat aromatik radikallar bilan, alkilaromatik aminlar (III, V, VI) da esaaromatik vaalifatik radikallar bilan bog'langan.

34.2. Nomlanishi va izomeriyasi

Aromatik aminlarning trivial nomlari keng qo'llaniladi:



Sistematik nomenklaturaga binoan aromatik aminlarning nomlari **amino**old qo'shimchasi va aromatik uglevodorod nomidan yoki radikal nomigaamin (diamin) so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:

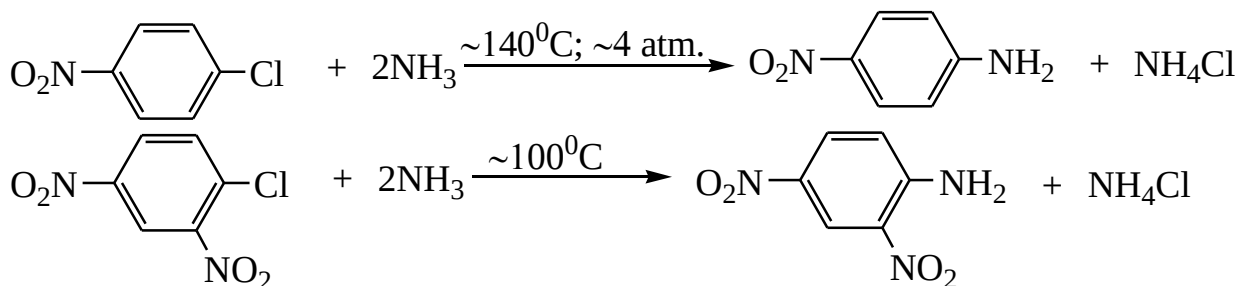


C_7H_9N tarkibli aromatik amin 5 ta izomer (benzilamin, N-metilanilin, *o* - *m* -vap-toluidinlar) holida uchraydi.

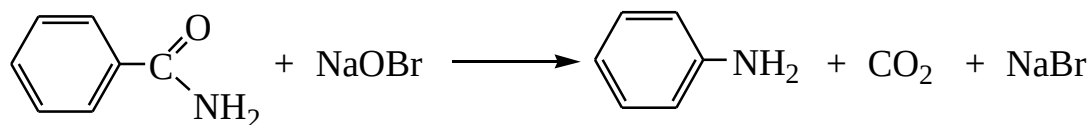
34.3. Olinish usullari

1. Nitroarenlarni qaytarish. Bu reaksiya oldingi mavzularda keltirilgan.
2. Galogenarenlarni aminlash. Galogenarenlar ammiak va aminlar bilan yuqori harorat va bosimda, katalizatorlar (mis va uning birikmalari) ishtirokida reaksiyaga kirishadi (628-bet).

Agar galogenaren molekulasida galogenga nisbatan *o*- vap-holatlarda joylashgan kuchli elektronoakseptor guruhlar (NO_2 , CN, COR) bo'lsa, galogen atomining nukleofil almashinishi osonlashadi:



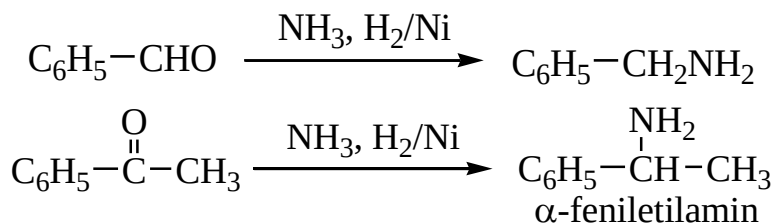
3. Gofman reaksiyasi bilan amidlardan olish:



4. Aromatik nitrillarni qaytarish:



5. Aromatik aldegid va ketonlarni ammiak ishtirokida katalitik qaytarish:

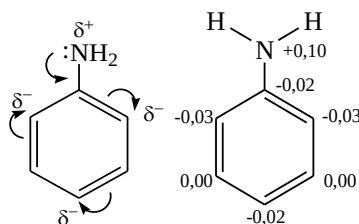


34.4. Fizikaviy xossalari

Arilaminlar – o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik yoki qattiq moddalar bo‘lib, suvda yomon eriydi. Molekulasida aminoguruh sonining oshishi bilan ularning eruvchanligi yaxshilanadi. Di- va triaminlar suvda yaxshi eriydi.

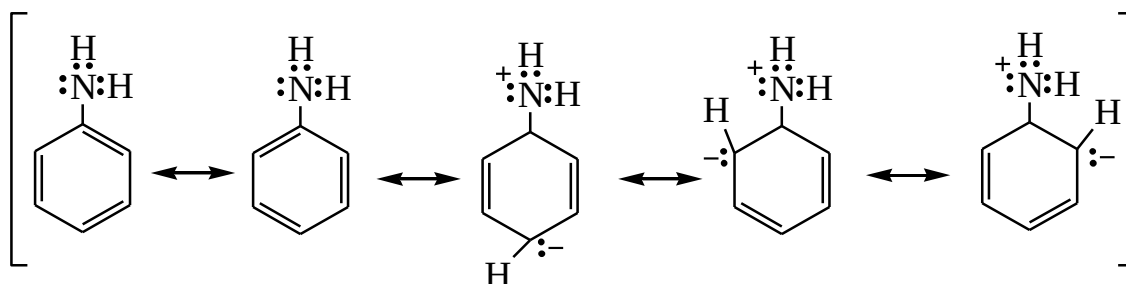
34.5. Kimyoviy xossalari

Aromatik aminlardagi aminoguruh +M- va -I- (+M > -I) effektlarni namoyon qilib, aromatik yadro elektron zichligini oshiradi:



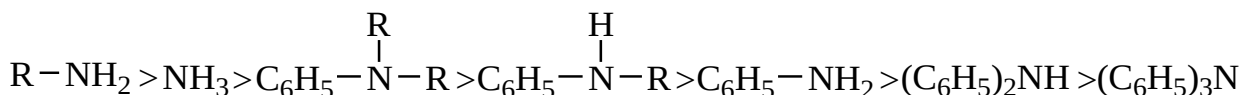
$$M(p, \pi) > -J$$

Buni anilinning rezonans strukturalari yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin:



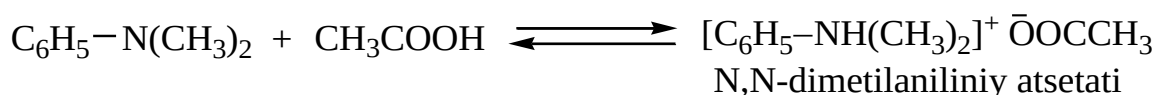
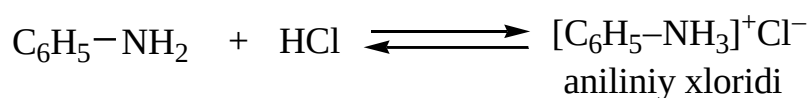
Asosligi. Arilaminlarda azot atomining erkin elektron jufti elektronga moyil benzol halqasi bilan p,π-tutashish hosil qiladi. Bunday tutashish tufayli erkin elektron jufti delokallashadi va kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda uning protonni biriktirib olish qobiliyati pasayadi. Shuning uchun anilin metilaminga nisbatan qariyb million marta kuchsiz asos boʻlib, uning suvdagi eritmaları kuchsiz (karbonat, sianid, sulfid) kislotalar bilan tuzlar hosil qilmaydi, lakmus va fenolftalein rangini oʻzgartirmaydi.

Aminlarning asos xossalari quyidagi tartibda kuchsizlanib boradi :

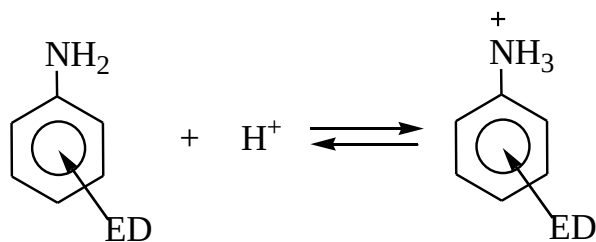


Trifenilamin deyarli asos xossalariga ega emas.

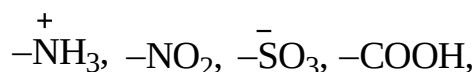
Arilaminlar kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi:



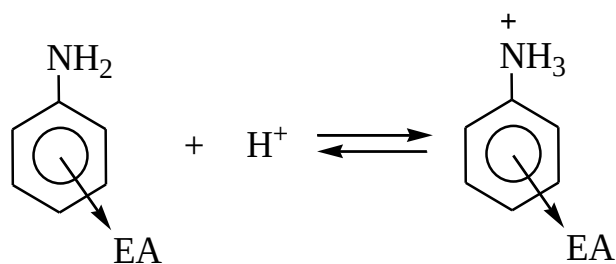
Aromatik yadrodagi oʻrinbosarlarning tabiati va joylashishi ham arilaminlarning asos xossalariga taʼsir qiladi. Amino guruhga nisbatan *meta*- yoki *para*-holatda joylashgan elektrondonor (ED) oʻrinbosarlar (-NH₂, -OCH₃, -CH₃) elektronlarni beradi, aniliniy kationining musbat zaryadini kamaytiradi, kationni aminga nisbatan barqaror qiladi, anilinning asos xossalarini kuchaytiradi:



Amino guruhga nisbatan *orto*-holatda joylashgan elektrondonor oʻrinbosarlar esa protonlanishni fazoviy qiyinlashtiradi (*orto*-effekt) va anilin asosligini kuchsizlantiradi.



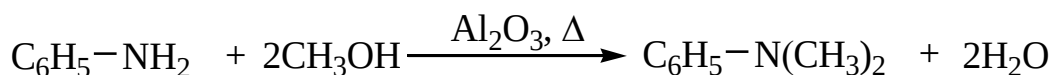
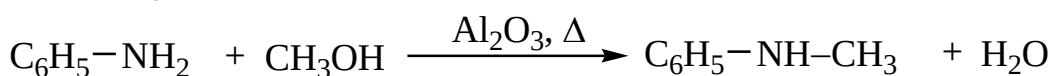
Elektronoakseptor (EA) oʻrinbosarlar (galogenlar) elektronlarni tortadi, aniliniy kationining musbat zaryadini kuchaytiradi, kationni aminga nisbatan beqaror qiladi, anilin asos xossalarini kuchsizlantiradi:



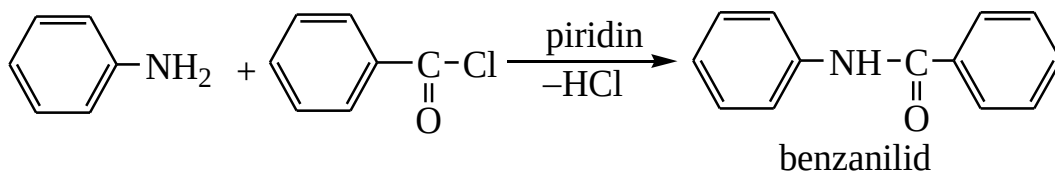
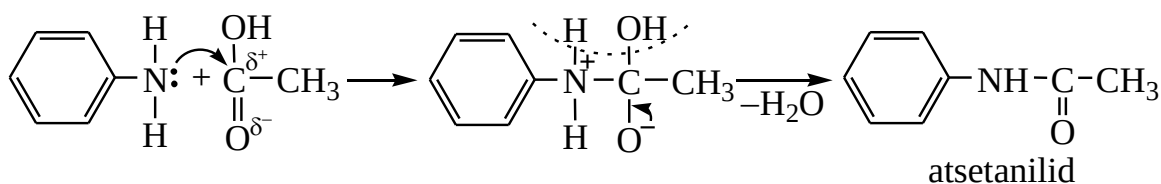
EA o‘rinbosar amino guruhga nisbatan *orto*-holatda joylashganda, uning ta‘siri yanada sezilarli bo‘ladi.

Amino guruh ishtirokidagi reaksiyalar

Alkillash. Anilin va metanol bug‘lari degidratlovchi katalizator (Al_2O_3) ustidan o‘tkazilganda N-metil- va N,N-dimetilanilinlar hosil bo‘ladi:



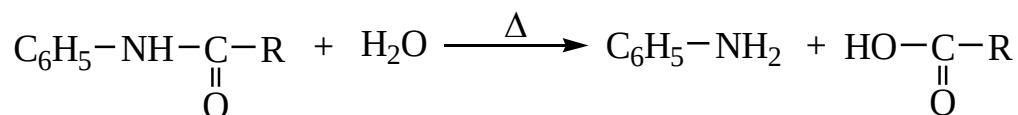
Atsillash. Arilaminlarni atsillash (formillash, atsetillash va benzoillash) reaksiyalaridaatsillovchi reagentlar sifatida chumoli, sirka va benzooy kislotalar yoki ularning xlorangidridlari ishlatiladi:



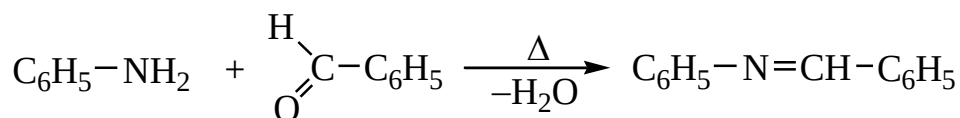
Atsillash reaksiyalarining tezligi arilaminlarning asosligi vaatsillovchi reagentning faolligiga bog‘liq. Reagentlarning faolligi qatorda quyidagi tartibda oshib boradi:

Karbon kislota < karbon kislota < karbon kislota
angidridi xlorangidridi

Anilidlar kislotali va ishqoriy muhitda qizdirilganda gidrolizlanadi:

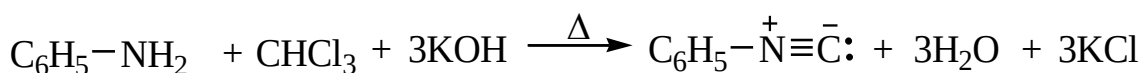


Azometinlar olish. Arilaminlar aromatik aldegidlar bilan reaksiyaga kirishganda azometinlar (Shiff asoslari) hosil bo‘ladi:



Azometinlar suyultirilgan kislotalar ta'sirida amin va aldegidga parchalanadi.

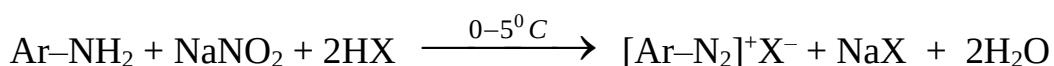
Izonitrillarning hosil bo'lishi. Birlamchi aromatik aminlar xloroform va ishqorning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda badbo'y izonitrillar hosil bo'ladi (izonitril reaksiyasi, A.Gofman, 1868-yil):



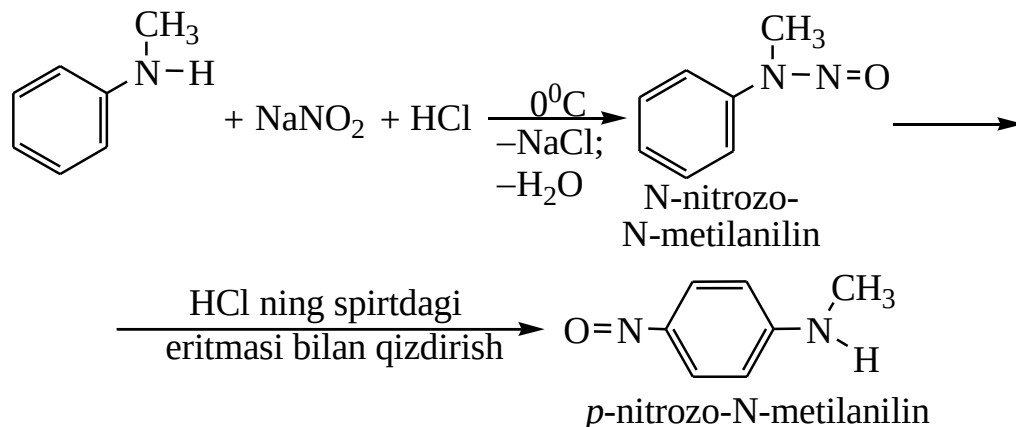
Bu reaksiyadan birlamchi aminlarni sifat jihatidan aniqlashda (ajraladigan izonitrillarning hididan) foydalaniladi.

Nitrit kislotaning ta'siri. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aromatik aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi.

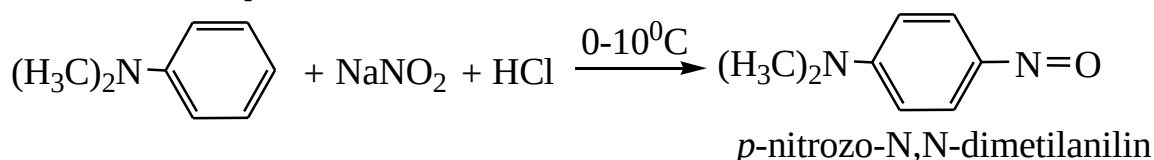
Birlamchi aromatik aminlar nitrit kislota bilan diazotirlash reaksiyasiga kirishib, arendiazoniy tuzlarini hosil qiladi:



Ikkilamchi aromatik aminlar nitrit kislota ta'sirida N-nitrozoaminlarni hosil qiladi. Ma'dan kislotalar bilan qizdirilganda N-nitrozoaminlarning nitrozo guruhi yadroning *p*-holatiga o'tadi (Fisher-Xepp qayta guruhlanishi):



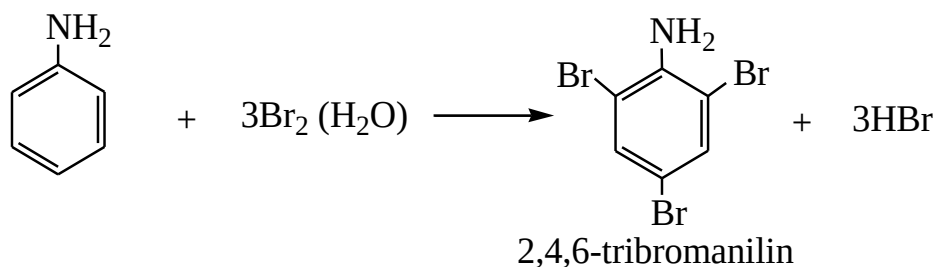
Uchlamchi dialkilaromatik aminlarnitrit kislota ta'sirida *p*-nitrozo-birikmalarni hosil qiladi:



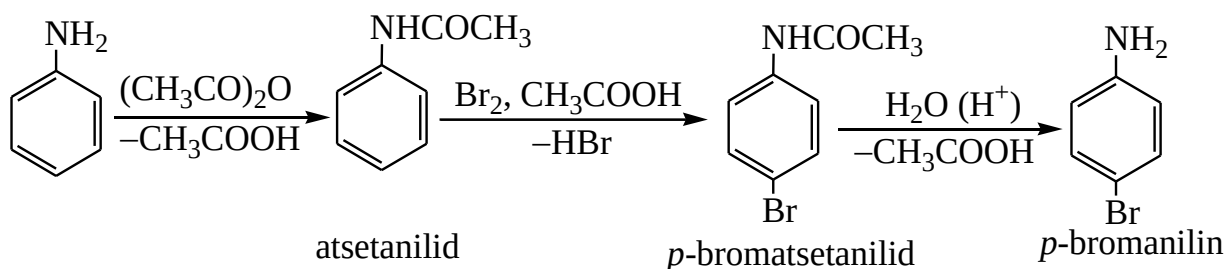
Aromatik aminlar halqasida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalari

$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ va $-\text{NR}_2$ guruhlar aromatik halqa faolligini keskin oshirib, elektrofil o'rinbosarlarni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi.

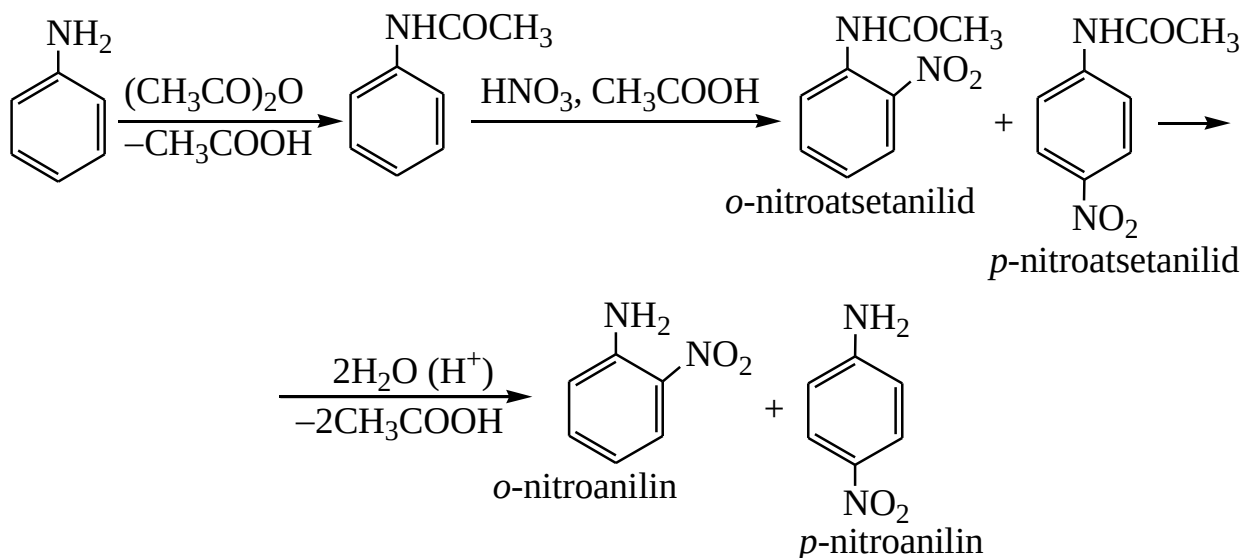
Galogenlash. Aromatik aminlarni galogenlash nihoyatda tez boradi. Anilinga hatto bromli yoki xlorli suv ta'sir ettirilganda ham galogen atomlari halqaning barcha *orto*- *vapara*-holatlarini egallaydi:



Monogalogenalmashigan arilaminlarni olish uchun oldin amino guruhni atsetillash bilan himoya qilinadi. So'ngraamid guruhini gidrolizlab, kerakli amin olinadi:



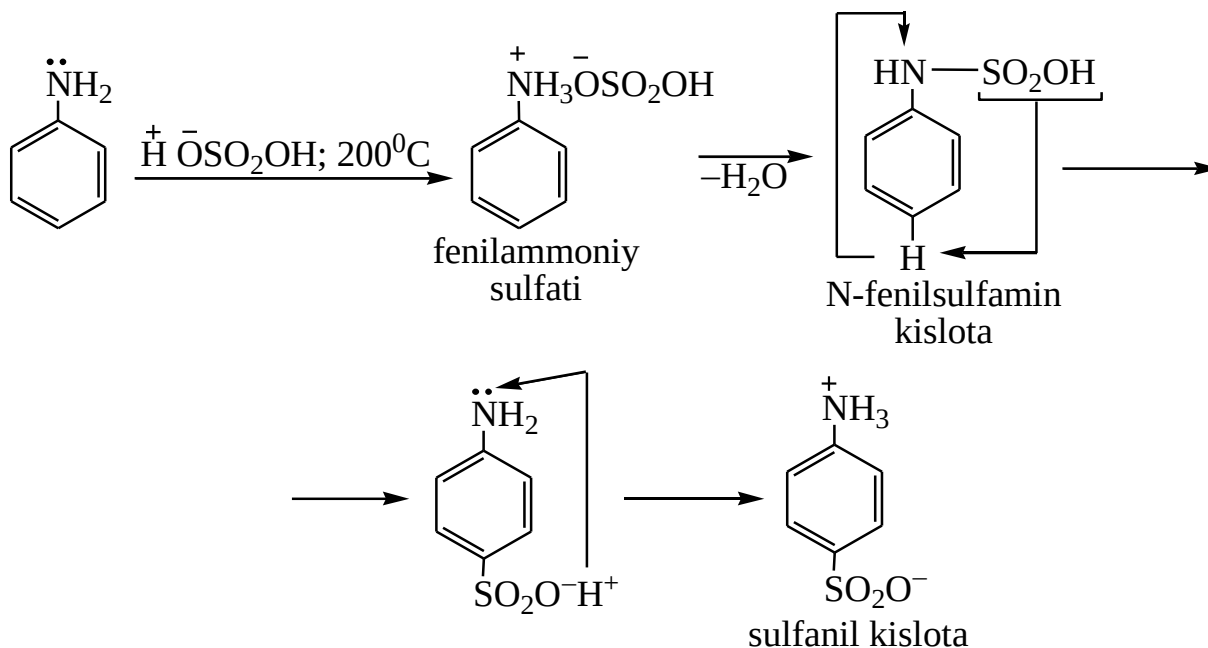
Nitrolash. Halqasi oksidlanishga juda sezgir aromatik aminlarni nitrat kislota bilan bevosita nitrolab bo'lmaydi. Anilin nitrat kislota bilan reaksiyaga kirishganda smolasimon oksidlanish mahsulotlari va azot oksidlari hosil bo'ladi. Bu oksidlar esa anilinning oksidlanmasdan qolgan qismini diazotirlaydi. Shuning uchun anilin oldin atsetillanadi, so'ngra hosilbo'lgan anilin dinitrolanadi:



Bu reaksiyada asosan *para*-izomerlar hosil bo'ladi.

Atsetillashdan bunday foydalanish ko'pincha amino guruhni himoyalash deb ataladi. Haqiqatda bu usul bilan butun molekula oksidlanishidan himoya qilinadi.

Sulfolash. Anilinni mo‘l olingan suyultirilgan sulfat kislota bilan sulfolaganda o- vap-anilinsulfokislotalarning aralashmasi hosil bo‘ladi. Uni ekvimolekulyar miqdordagi konsentrlangan sulfat kislota bilan sulfolaganda esa fenilammoniy sulfati hosil bo‘ladi. 200°C gacha qizdirilganda bu tuz dastlab N-fenilsulfamin kislotaga aylanadi. so‘ngra u *p*-anilinsulfokislota (sulfanil kislotaga) qayta guruhlanadi (sulfanil qayta guruhlanishi):



Sulfanil kislota biqutbli ion holida mavjud bo‘ladi.

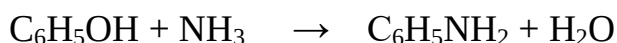
Muhim vakillari

Anilin (arabcha *annil-indigo*) 184,4°C da qaynaydigan, o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo‘lib, suvda oz eriydi. Anilinni birinchi marta 1826-yilda O.Unferdorben indigoni ohak bilan haydab oldi. 1842-yilda N.N.Zinin nitrobenzolni (NH₄)₂S ta‘sirida qaytarib anilin oldi. Hozirgi vaqtda dunyoda bir million tonnadan ziyod anilin ishlab chiqariladi. U sanoat miqyosida asosan quyidagi usullar bilan olinadi.

1. Nitrobenzolni 250-350°C da NiS/Al₂O₃ yoki Cu/SiO₂ ustida vodorod bilan katalitik qaytarish:



2. 300-600°C va 1 MPa dan yuqori bosimda fenolni katalizator (Al₂O₃ yoki alyumosilikat) ishtirokida ammonolizlash:



Anilin bo‘yoqlar, vulkanlash tezlashtirgichlari, poliuretanlar, dori vositalari, pestitsidlar, antioksidantlar va hokazolarni ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

N,N-dimetilanilin 194°C da qaynaydigan, o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo‘lib, suvda kam eriydi. U anilinni metanol bilan sulfat kislota ishtirokida alkylating

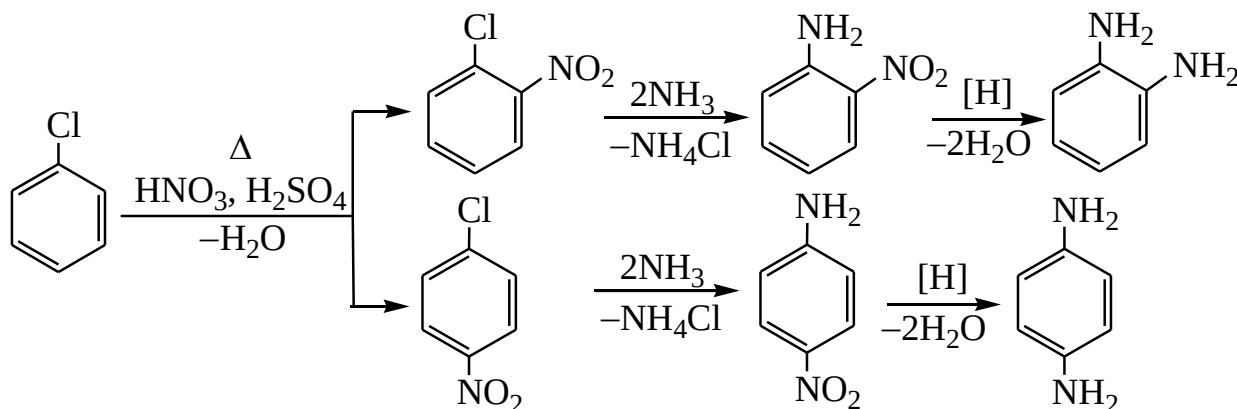
olinadi. N,N-dimetilanilin bo‘yoqlar va portlovchi moddalar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

β-Naftilamin 113°C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U β-naftolni ammiak va sulfid angidridi bilan 130-150°C da suv muhitida qizdirib olinadi (X.Buxerer, 1903-1904-yil). β-naftilamin bo‘yoqlar sintezida qo‘llaniladi. Kanserojen xossalarga egaligi sababli hozirgi vaqtda u keng miqyosda ishlab chiqarilmaydi.

o-Fenilendiamin 102°Cda suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda bo‘lib, geterotsiklik birikmalar sintezida ishlatiladi.

p-Fenilendiamin 147°Cda suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda bo‘lib, azin bo‘yoqlari sintezida ishlatiladi.

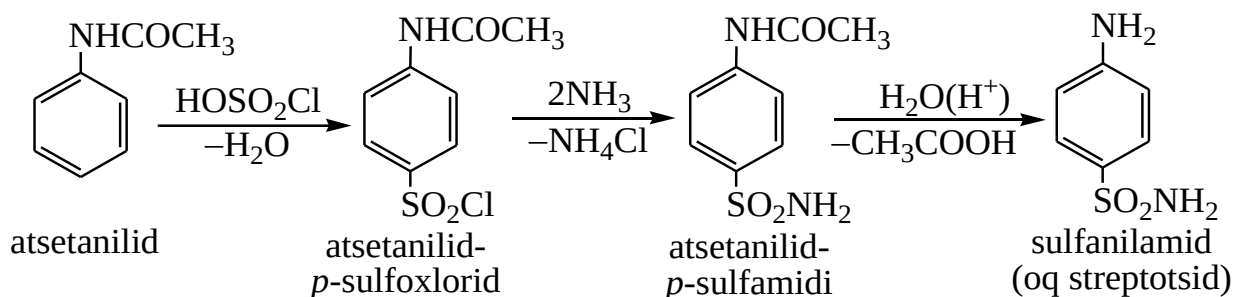
o-va p-fenilendiaminlar quyidagi sxema bo‘yicha sintezqilinadi:



p-Toluidin 45°Cda suyuqlanadigan kristallmodda, o-vam-toluidinlar esa suyuqliklardir. Toluidinlar bo‘yoqlar sintezida qo‘llaniladi.

Sulfanilkislota 290°Cda suyuqlanadigan, suvda ozeriydigan, rangsizkristallmodda bo‘lib, anilinda sulfatkislotadanolinadi. U azobo‘yoqlarishlabchiqarishda qo‘llaniladi.

Sulfanilkislotaning amidi (oqstreptotsid) tibbiyotda samarali antibakterial vosita sifatida ishlatiladi. Oqstreptotsidni quyidagi sxema bo‘yicha sintez qilish mumkin:

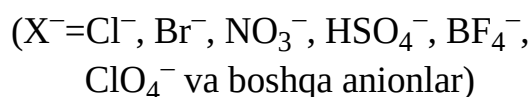
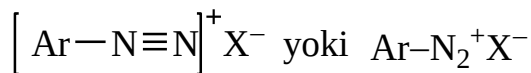


Sulfanilamidning sulfidin, disulfan, norsulfazol, sulfadimezin kabi bir necha hosilalari ham turli yuqumli kasalliklarni davolashda qo‘llaniladi.

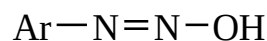
35-BOB. AROMATIK DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR

35.1. Aromatik diazobirikmalar

Arildiazoniy tuzlari (I), diazogidratlar (II), diazotatlar (III), diazosianidlar (IV) va boshqa shularga o'xshash birikmalar aromatik diazobirikmalar deyiladi:



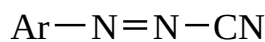
I



II



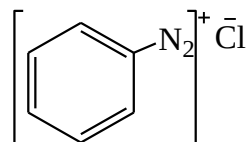
III



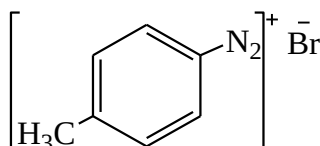
IV

35.1.1. Nomlanishi

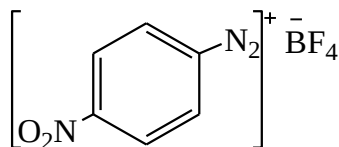
Aromatik diazobirikmalar quyidagicha nomlanadi:



fenildiazoniy xloridi



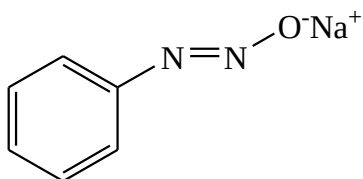
p-tolildiazoniy bromidi



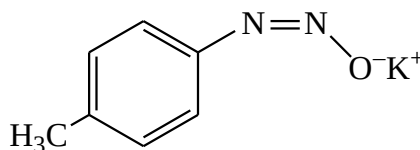
p-nitrofenildiazoniy borftoridi



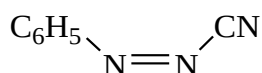
benzol-anti-diazogidroksid



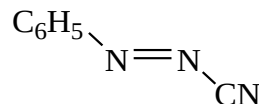
natriy benzol-antidiazotati



kaliy p-toluol-sin-diazotati



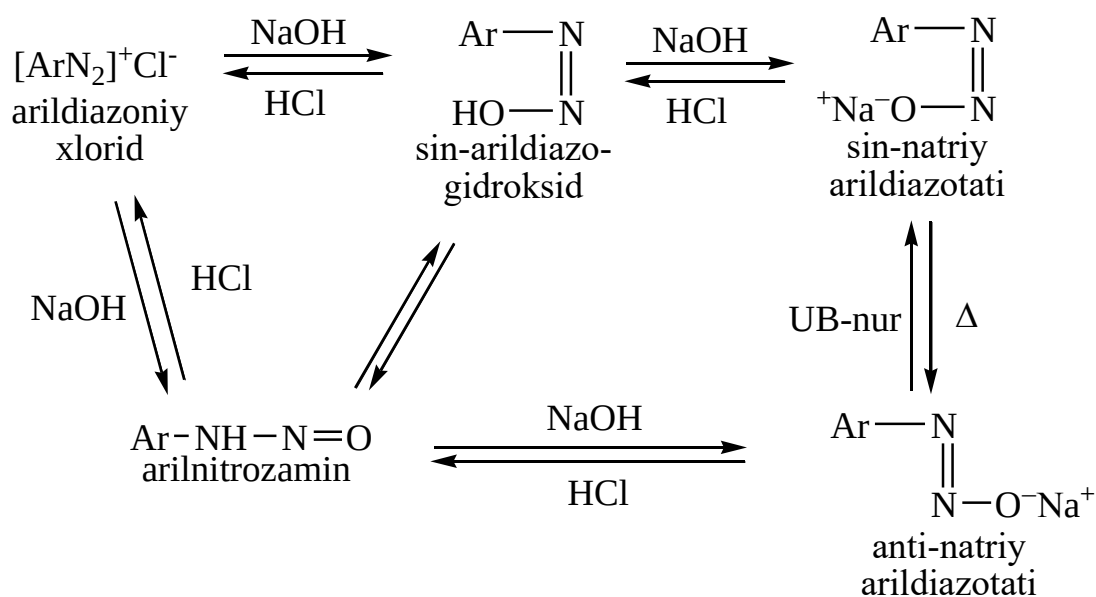
sin-fenildiazosianid



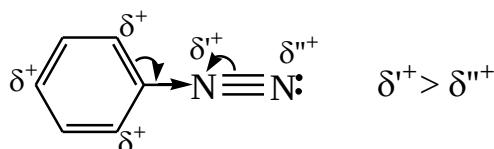
anti-fenildiazosianid

35.1.2. Tuzilishi

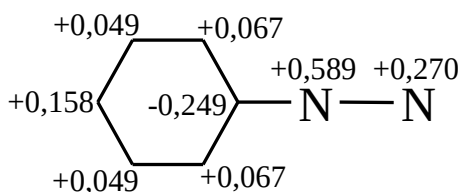
Diazobirikmalar suvdagi eritmalarida bir-biriga aylana oladigan bir necha izomer shakllarda mavjud bo'ladi:



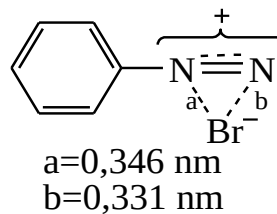
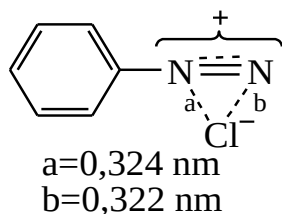
Diazobirikmalar kislotali muhitda diazoniyl tuzlari shaklida bo'ladi. Fenildiazoniyl kationida benzolning π -elektronlari bilan diazoniyl guruhining uch bog'i orasida o'zaro kuchli ta'sirlashuv amalga oshadi:



Fenildiazoniyl kationi atomlarida zaryadlar quyidagicha taqsimlangan:



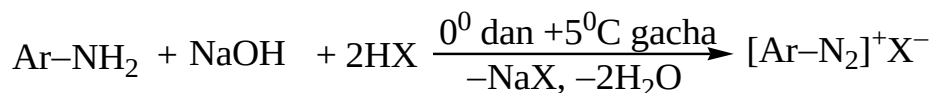
Diazoniyl tuzlarida anion ikkala azot atomidan qariyb bir xil (chetki atomga sal yaqinroq) joylashgan:



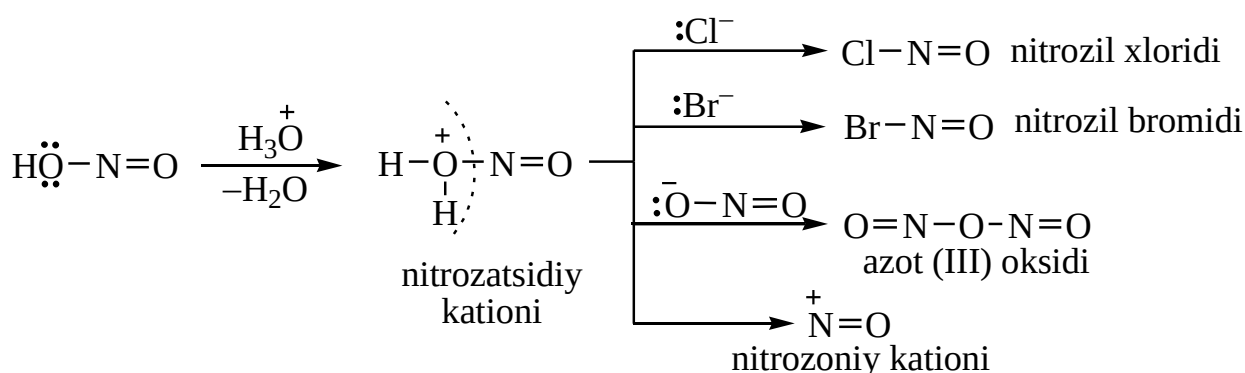
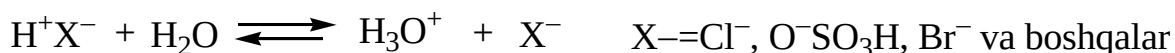
Aromatik diazobirikmalardan arendiazoniyl tuzlari katta amaliy ahamiyatga ega.

35.1.3. Olinishi

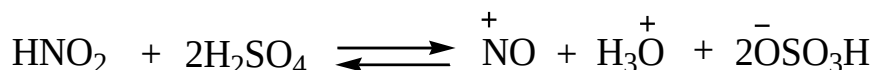
Arildiazoniy tuzlari birlamchi arilaminlarni nitrit kislota bilan ma'dan (xlorid, sulfat, bromid va boshqa) kislotalar muhitida **diazotirlab** olinadi (Griss, 1858-yil):



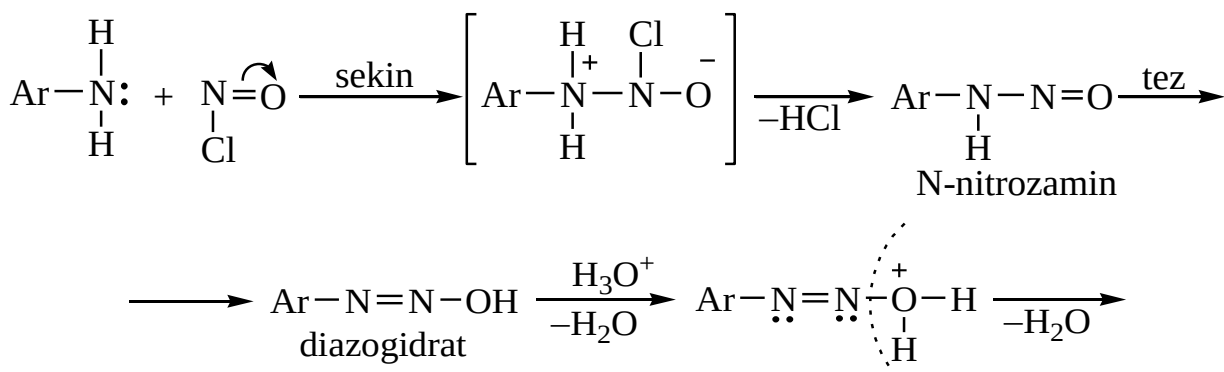
Nitrit kislota reaksiya jarayonida natriy nitriti va ma'dan kislotalardan hosil qilinadi. Kuchli kislotali muhitda nitrit kislota suvdagi eritmasida bir necha bevosita diazotirlovchi faol elektrofil reagentlar hosil bo'ladi:

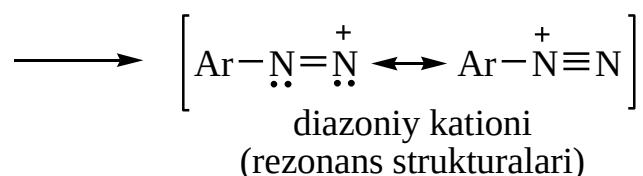


Diazotirlashni xlorid kislota olib borilganda asosiy elektrofil reagent nitrozil xloridi, suyultirilgan sulfat kislota nitroatsidiy kationi, suvli muhitda esa azot(III) oksididir. Faol reagent hisoblangan nitrozoni kationi faqat konsentrlangan sulfat kislota muhitidagina mavjud bo'ladi:

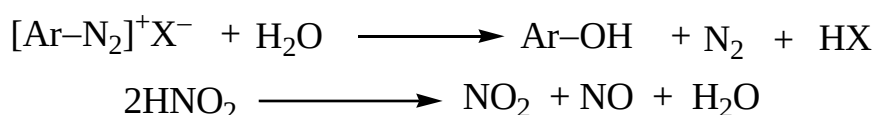


Diazotirlash reaksiyasining mexanizmi to'liq o'rganilgan. Reaksiya elektrofil reagentlarning erkin elektron jufti bor azot atomiga hujumi bilan boshlanadi. Birlamchi arilaminlarni nitrozil xloridi bilan diazotirlash quyidagi sxema bo'yicha boradi:





Reaksiyaning birinchi bosqichida hosil bo'ladigan N-nitrozamin faqat -70°C da barqaror bo'lib, diazogidratga tez aylanadi. Diazogidratning gidroksil guruhi kislotali muhitda protonlanadi. Protonlangan diazogidratdan suv ajralib, diazoni kationi hosil bo'ladi. Diazotirlash reaksiyasi kuchli kislotali muhitda sovutish bilan olib boriladi. Mo'l olingan kislota natriy nitritidan nitrit kislotani ajratish, faol nitrozirlovchi agentni hosil qilish va qo'shimcha reaksiya (diazaminobirikmalar hosil bo'lishi)ning oldini olish uchun kerak. Bundan tashqari mo'l ma'dan kislota diazoni tuzlari barqarorligini oshiradi. Ma'dan kislotaning konsentratsiyasi diazotirlanadigan aminning asosligiga mos kelishi kerak. Asosligi yuqori va o'rtacha bo'lgan aminlar (anilin va uning gomologlari, naftilaminlar, benzidin, mononitroanilinlar, aminlarning sulfohosilalari va boshqalar)ni suvli muhitda diazotirlashda 1 mol amindan 2,5-3 mol ma'dan kislota olinadi. Asosligi past bo'lgan aminlar faqat faol diazotirlovchi agentlar bilangina reaksiyaga kirishishi mumkin. Shuning uchun ular konsentrlangan sulfat kislotada diazotirlanadi. Diazobirikmalar va reaksion aralashmadagi nitrit kislota termik beqaror bo'lib, harorat oshganda parchalanadi. Shuning uchun diazotirlash reaksiyasi past haroratda (odatda 0 dan $+5^{\circ}\text{C}$ gacha) o'tkaziladi. Reaksion aralashmada ma'dan kislotaning meyoridan kamligi va reaksiya haroratining oshishi qo'shimcha reaksiyalarning borishi uchun sharoit yaratadi. Reaksiya harorati oshganda, diazoni tuzlari va nitrit kislota parchalanadi:



Nitrit kislotaning parchalanishi diazotirlovchi reagentning yetishmasligiga va reaksiyaning oxirigacha bormasligiga olib keladi.

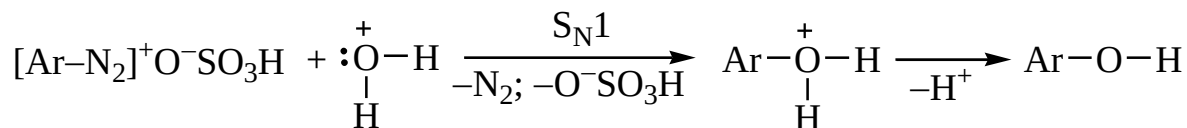
35.1.4. Xossalari

Arildiazoni tuzlari suvda eriydigan, quruq holida oson portlab parchalanadigan, rangsiz kristall moddalardir. Shuning uchun ularni suvdagi eritmalaridan ajratmasdan keyingi reaksiyalar uchun ishlatiladi. $[\text{ArN}_2]^+\text{BF}_4^-$ tipidagi tuzlar ancha barqaror bo'lib, ularni oylab saqlash mumkin. Arildiazoni tuzlari – reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgan birikmalardir. Ular kirishadigan reaksiyalar azotning ajralishi va ajralmasligi bilan boradi.

Azot ajralishi bilan boradigan reaksiyalar

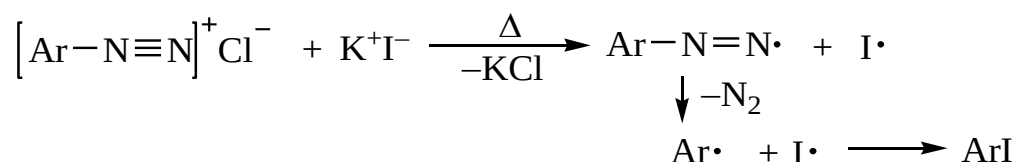
Bu reaksiyalarda diazoguruh turli atom va guruhlar (F, Cl, Br, I, CN, OH, H, Ar, NO₂, OR, SH, SR, NCS, NCO, PO₃H₂, AsO₃H₂ va hokazo) gaalmashinadi.

1. Arildiazoniy tuzlarining kislotali eritmalari qaynatilganda azot ajraladi va fenollar hosil bo'ladi:

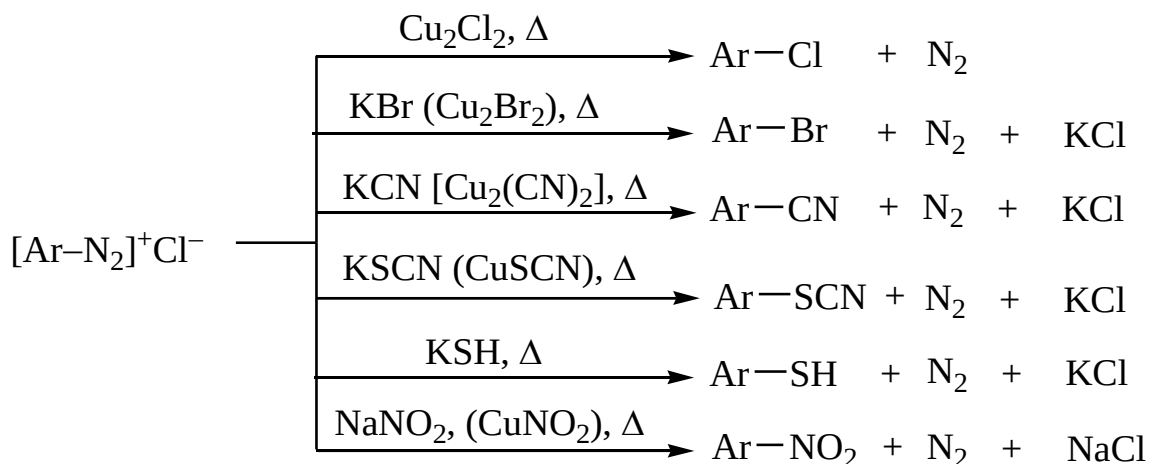


Fenollar arildiazoniy gidrosulfatlari va tetraftorboratlaridan olinadi. Arildiazoniy galogenidlaridan olinganda esa, qo'shimcha mahsulotlar sifatida arilgalogenidlar ham hosil bo'ladi.

2. Arildiazoniy xloridlariga natriy yoki kaliy iodidini ta'sir ettirilganda, ariliodidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya aromatik yadroga iodni kiritishning qulay usuli bo'lib, erkin radikalli mexanizmida boradi:

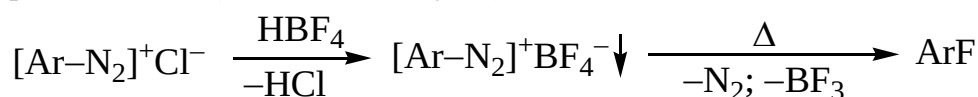


3. Diazoguruhning xlor, brom, -CN, -NO₂, -SCN va boshqa guruhlarga almashinishi katalizatorlar – bir valentli mis tuzlari ishtirokida boradi. (Zandmeyer reaksiyasi, 1884-yil):



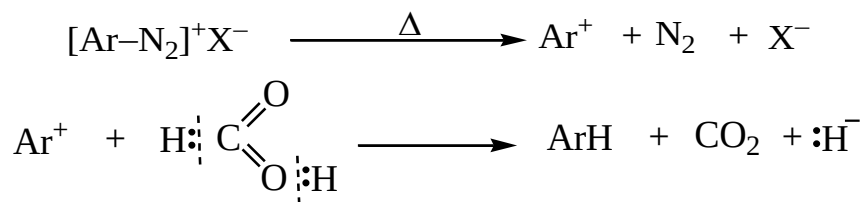
Bu reaksiyalar mis kukuni katalizatorligida ham boradi (Gatterman reaksiyasi).

4. Arildiazoniy tuzlariga HBF₄ yoki NaBF₄ ta'sir ettirilganda arildiazoniy tetraftorborat cho'kmaga tushadi. Cho'kma qizdirilganda arilftorid, azot va bor ftoridiga parchalanadi (Shiman reaksiyasi):

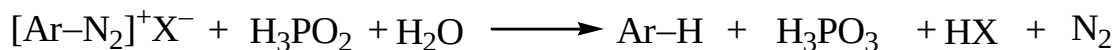


Shiman reaksiyasi aromatik halqaga ftor kiritishning qulay usulidir.

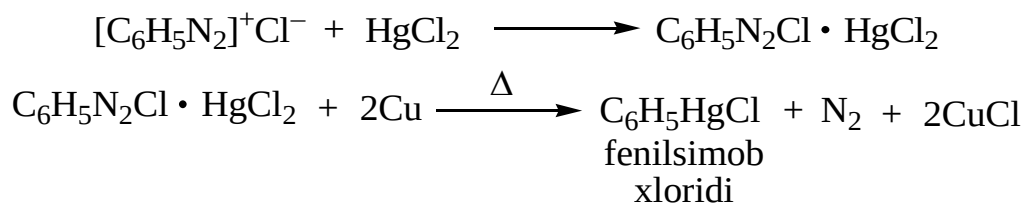
5. Turli qaytaruvchilar (masalan, chumoli kislota) ta'sirida diazoguruh vodorodga almashinadi:



Gipofosfit kislota ta'sirida ham diazoguruh vodorodga oson almashinadi:

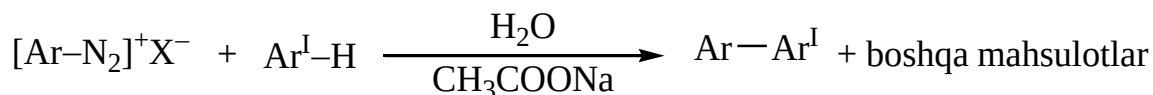


6. Arildiazoniy va simob galogenidlardan olinadigan qo'sh tuzlarning mis kukuni ishtirokida parchalanishidan simoborganik birikmalar hosil bo'ladi (A.N.Nesmeyanov, 1929-yil):

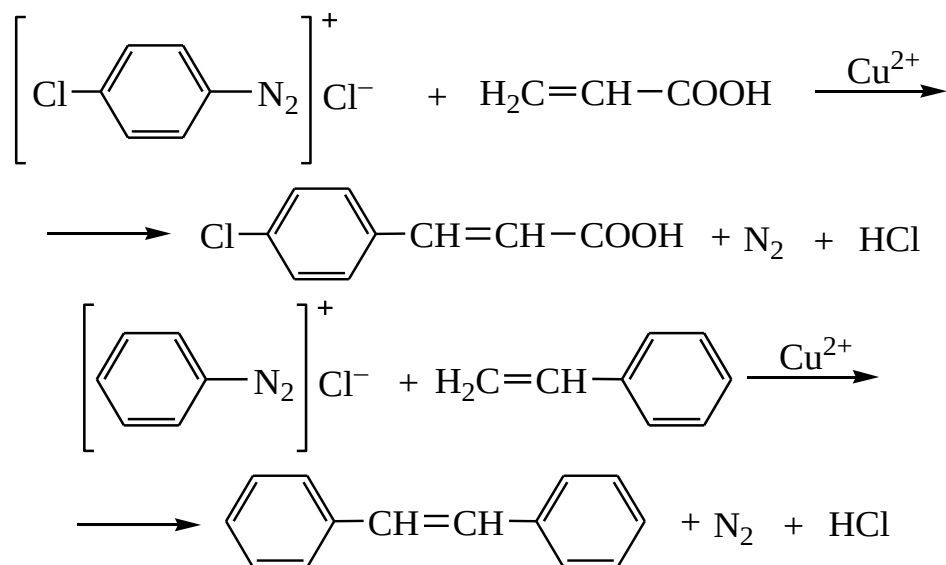


A.N.Nesmeyanov usuli bilan qalay-, vismut-, surma- va titanorganik birikmalar olindi, shuningdek, diazoniy tuzlari bilan erkin metallar orasidagi reaksiyalar amalga oshirildi.

7. Kuchsiz ishqoriy muhitda arildiazoniy tuzlarini arenlar yoki ularning hosilalari bilan qizdirilganda, diazoguruh arilga almashinadi:

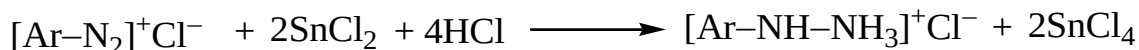


8. Arildiazoniy tuzlari mis tuzlari ishtirokida faol qo'sh bog'i bor birikmalar bilan *arillash* reaksiyasiga kirishadi (X. Meerveyn, 1939-yil):

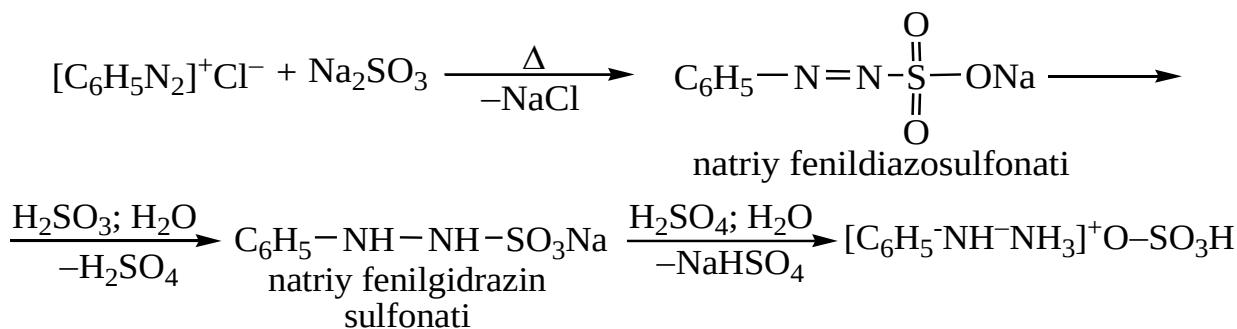


Azot ajralmasdan boradigan reaksiyalar

Arildiazoniy tuzlari yumshoq sharoitda (SnCl_2 ning xlorid kislotadagi eritmasi yoki sirka kislotada rux bilan) qaytarilganda arilgidrazinlarning tuzlari hosil bo'ladi:



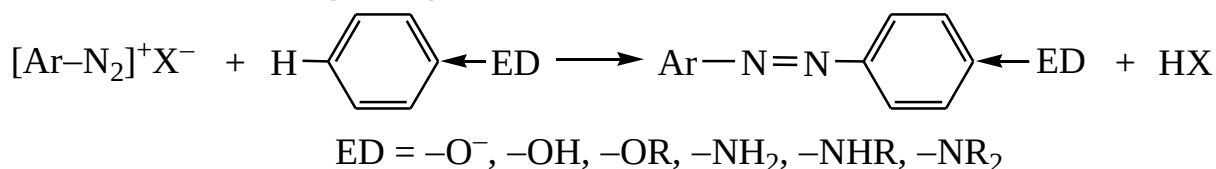
Fenilgidrazin sanoat miqyosida quyidagicha olinadi:



Arilgidrazinlar ba'zi bo'yoq va dori vositalarini olishda, shuningdek, aldegid va ketonlar uchun reagentlar sifatida ishlatiladi.

Azobirikish reaksiyalari

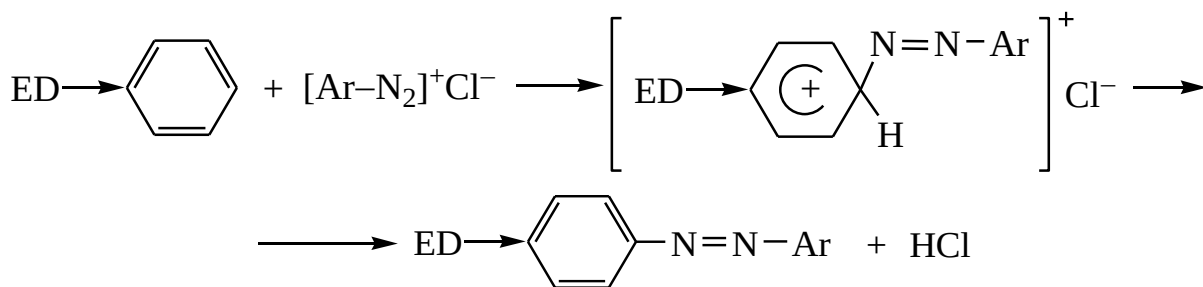
Halqasida kuchli elektronodonor guruh (ED) tutgan aromatik birikmalar (fenollar va aminlar) diazoniy tuzlari bilan *azobirikish* reaksiyasiga kirishib, azobirikmalarni hosil qiladi. Bu reaksiyada fenol yoki amin aromatik halqasining vodorodi $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-$ guruhiga almashinadi:



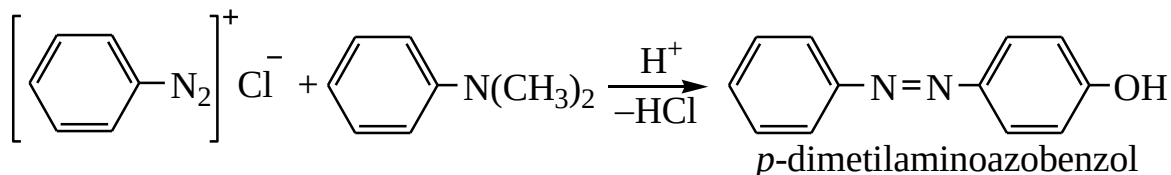
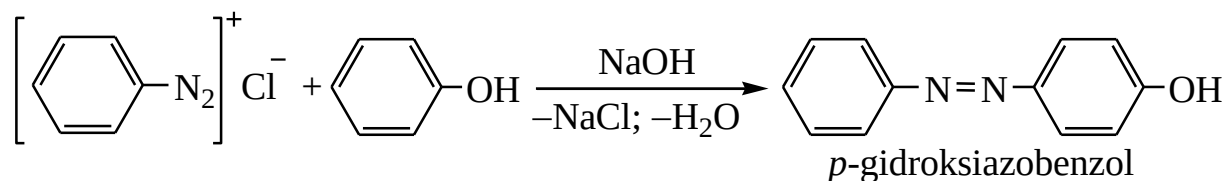
Diazoniy tuzlari kuchsiz elektrofillar bo'lgani uchun, kuchli +M-effekt namoyon qiladigan o'rinbosarlari bor fenollar va aminlar bilan reaksiyaga kirishadi.

Azobirikish reaksiyalarida almashinish odatda elektronodonor guruhga nisbatan *para*-holatda, agar u band bo'lsa, *orto*-holatda boradi.

Azobirikish o'z mexanizmiga ko'ra aromatik yadroda boradigan elektrofil almashinish reaksiyalariga kiradi. Diazoniy kationi $\text{Ar}-\text{N}_2^+$ esa musbat zaryadi tufayli elektrofil zarracha vazifasini bajaradi:



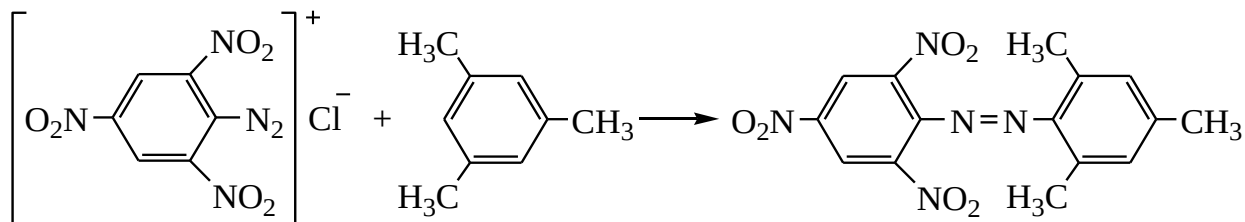
Azobirikish reaksiyalari fenollar bilan kuchsiz ishqoriy muhitda, arilaminlar bilan esa kuchsiz kislotali muhitda boradi:



Azobirikish reaksiylariga kirishadigan fenollar va arilaminlar **azokomponentlar** yoki **azotashkil etuvchilar**, diazoniyl tuzlari esa **diazokomponentlar** yoki **diazotashkil etuvchilar** deyiladi.

Azokomponentlar yadrosida elektron zichligi qanchalik katta bo'lsa, azobirikish reaksiylariga ular shunchalik faol qatnashadi. Shuning uchun ko'p atomli fenollar, poliaminlar, aminofenollar reaksiyaga juda oson kirishadi.

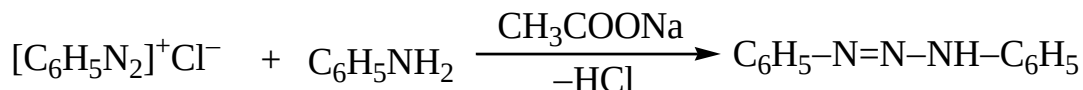
Aromatik yadrosida diazokation musbat zaryadini oshiradigan elektronoaktseptor o'rinbosarlari bor diazokomponentlar azobirikish reaksiylarida juda faoldir. Shuning uchun diazotirlangan pikramid hatto mezitilen uglevodorodi bilan ham azobirikish reaksiyasiga kirishadi:



Azobirikish reaksiylarida muhitning roli katta. Fenollarning azobirikishi kuchsiz ishqoriy muhitda (pH 9 dan 10 gacha) boradi. Bu muhitda fenoldan fenolyat hosil bo'ladi. Fenolyat-ionning to'liq manfiy zaryadga ega kislorod atomi O^- , fenol gidroksiliga nisbatan aromatik halqa elektron zichligini ko'proq oshiradi va uni kuchli faollashtiradi. Shuning uchun fenolyat-ion azobirikish reaksiyasiga fenolga nisbatan oson kirishadi. Fenollarning azobirikish reaksiylari kuchli ishqoriy muhitda bormaydi. Chunki kuchli ishqoriy eritmalarda diazoniyl tuzlari azobirikish reaksiylariga kirisha olmaydigan arildiazotatlarga aylanadi.

Aminlarning azobirikish reaksiylari kuchli kislotali muhitda bormaydi. Chunki kuchli kislotali eritmalarda aminlar arilammoniy tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlarning musbat zaryadli ioni kuchli $-\text{I}$ -effekt namoyon qilib, halqadan elektron zichligini tortadi, halqa faolligini behad pasaytiradi.

Diazoniy tuzlari birlamchi va ikkilamchi aromatik aminlar bilan neytral va kuchsiz kislotali eritmalar da azobirikish reaksiyasiga kirishib, **1,3-diariltriazenlarni** hosil qiladi. Masalan, fenildiazoniy xloridi va anilindan natriy atsetati ishtirokida diazoaminobenzol (1,3-difeniltriazen) hosil bo'ladi:

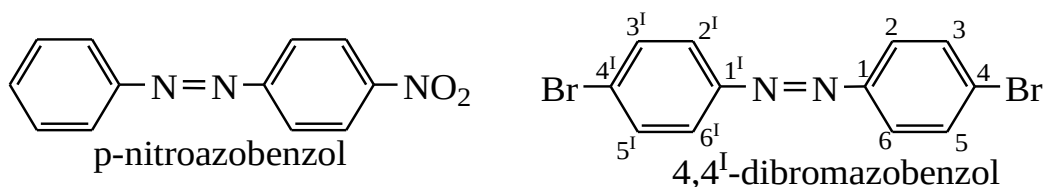


35.2. Azobirikmalar

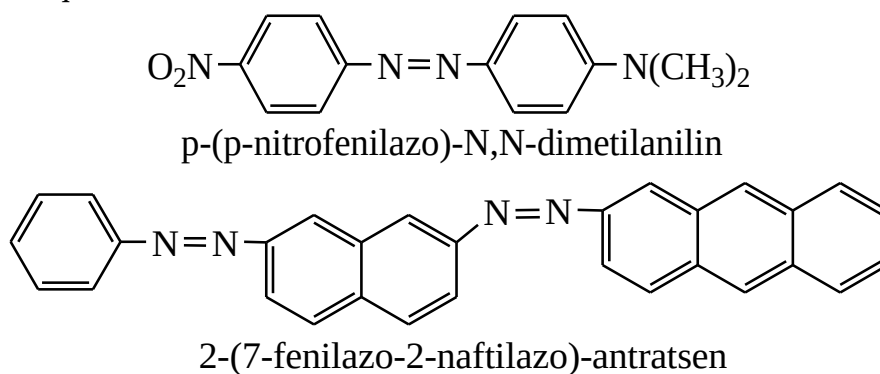
Azobirikish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan organik moddalar azobirikmalar sinfiga kiritiladi. Azobirikmalar molekulasida azoguruh -N=N- ikkita aromatik radikal bilan bog'langan.

35.2.1. Nomlanishi

Unchalik murakkab bo'lmagan azobirikmalar azobenzolning hosilari deb qaraladi:



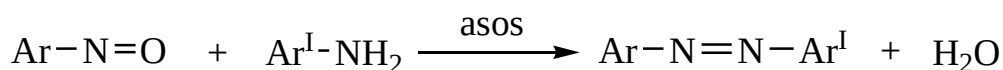
Tuzilishi murakkab azobirikmalarni nomlashda arilazoguruh Ar-N=N- o'rinbosar deb qaraladi:



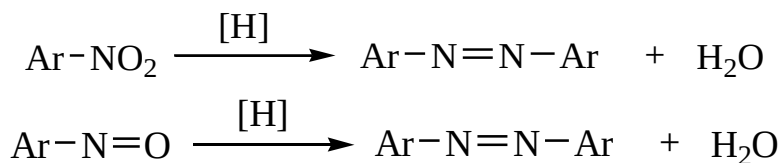
35.2.2. Olinishi

1. Aromatik diazobirikmalarning asosiy olinish usuli azobirikishdir (714-716 -betlar).

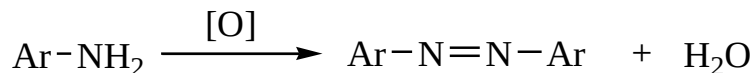
2. Birlamchi arilaminlarga aromatik nitrozobirikmalarni ta'sir ettirish:



3. Nitro- va nitrozobirikmalarni qaytarish:

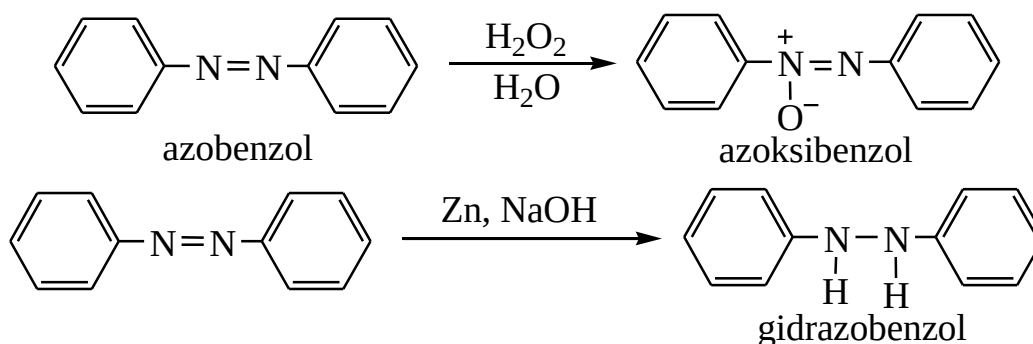


4. Birlamchi arilaminlarni oksidlash:

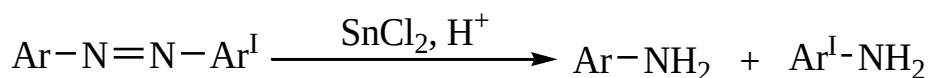


35.2.3. Xossalari

Aromatik azobirikmalarning oddiy vakili *azobenzoldir*. U 68°C da suyuqlanadigan, suvda erimaydigan, etanol, efir, benzol va xloroformda eriydigan, qizil-pushti rangli kristall modda. Azobirikmalar molekulasining tuzilishiga qarab sariq, qizil-pushti, qizil, ko'k, hatto yashil rangda bo'lishi mumkin. Azobirikmalarni yumshoq sharoitda, masalan, vodorod peroksidi bilan oksidlaganda **azoksibirikmalar**, rux va o'yuvchi natriy bilan qaytarganda esa **gidrazobirikmalar** hosil bo'ladi:



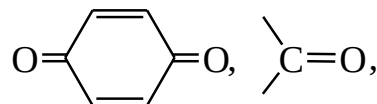
Kuchli qaytaruvchilar, masalan, qalay(II)-xlorid ta'sirida azobirikmalar ikkitaaminga parchalanadi va bu reaksiyadan azobirikmalar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi:

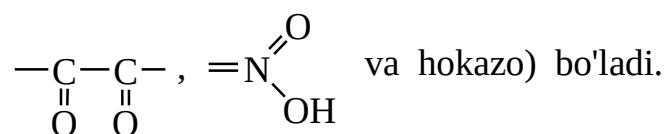


35.2.4. Azobo'yoqlar

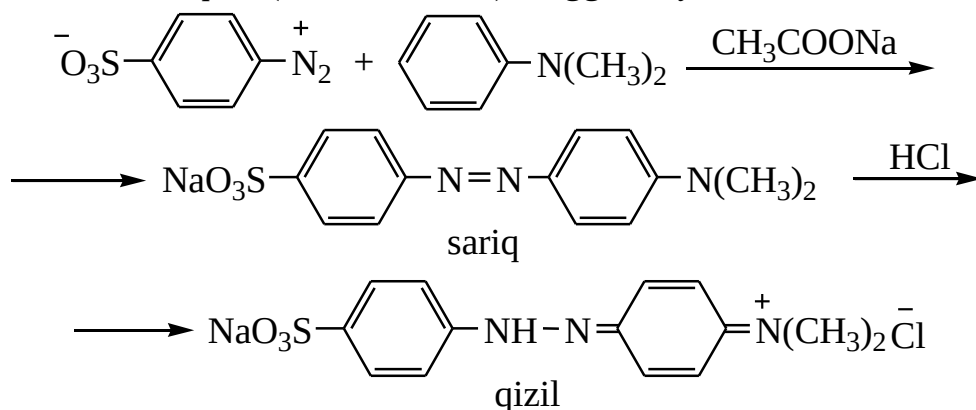
Azobo'yoqlar juda keng tarqalgan va arzon sintetik bo'yoqlar bo'lib, ular azobenzolning hosilalaridir. Sanoatda qo'llaniladigan bo'yoqlarning taxminan yarmi azobo'yoqlar hisoblanadi. Ular o'simlik, hayvon va sintetik to'qimalarni, plastmassa, rezina, yog'och, teri va oziq ovqat mahsulotlarini bo'yashda, laklar va poligrafiya bo'yoqlari tayyorlashda, shuningdek, indikatorlar sifatida ishlatiladi.

Rangli organik moddalar molekulasida **xromofor** (yunoncha **chroma** – rang, **phoros** – tashuvchi) guruhlar ($-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$,

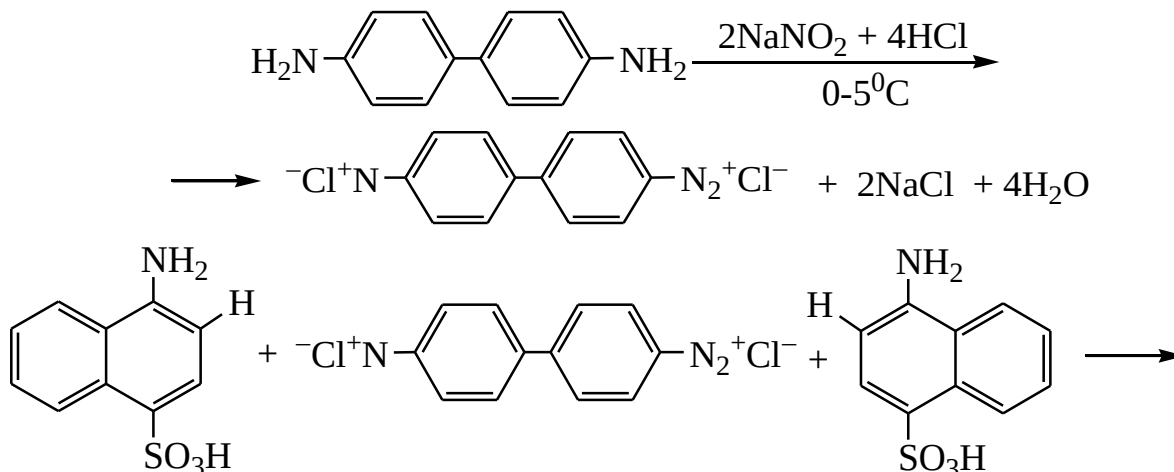


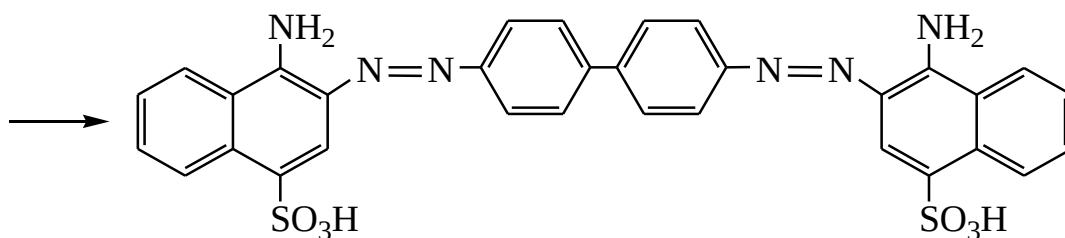


Lekin faqat xromofor guruhi bor rangli moddalar bo'yoq bo'la olmaydi. Masalan, qizil-pushti rangli azobenzoldaazoguruh bo'lgani bilan u boshqa predmetlarni, masalan, to'qimalarni bo'yash xususiyatiga ega emas. Rangli organik modda bo'yoq bo'lishi uchun uning molekulasida xromofor guruhdan tashqari **auksoxrom** (yunoncha *auxsano* – ko'paytiraman) guruhlar ham bo'lishi kerak. Auksoxromlar ($-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ va hokazo) moddalarga xromoforlarsiz rang bera olmaydi, lekin xromoforlar bo'lganda rangni kuchaytiradi va o'zgartiradi. Azobo'yoqlar molekulasidagi azoguruhning soniga qarab mono-, bis- va poliazobo'yoqlarga bo'linadi. *p*-dimetilaminoazobenzol, natriy dimetilaminoazo-benzol sulfonati (geliantin, metiloranj) monoazobo'yoqlardir. Diazosulfanilkislota va dimetilanilindan olinadigan metiloranj kislota-asosli indikator sifatida keng ishlatiladi. U ishqoriy muhitda sariq (benzoidli shakli), kislotali muhitda esa qizil (xinoidli shakli) rangga bo'yaladi:



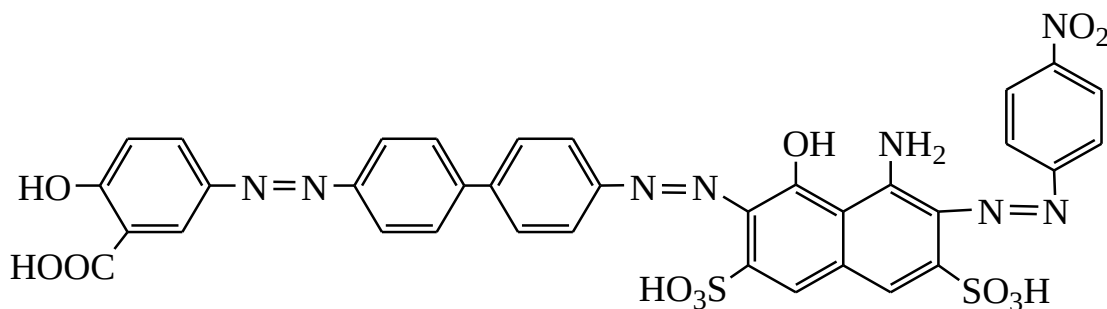
Bis-azobo'yoqlarga misol qilib **qizil kongoni** ko'rsatish mumkin. Uni olishda diazotirlangan benzidin 2 mol naftion kislota bilan azobirikish reaksiyasiga kiritiladi:



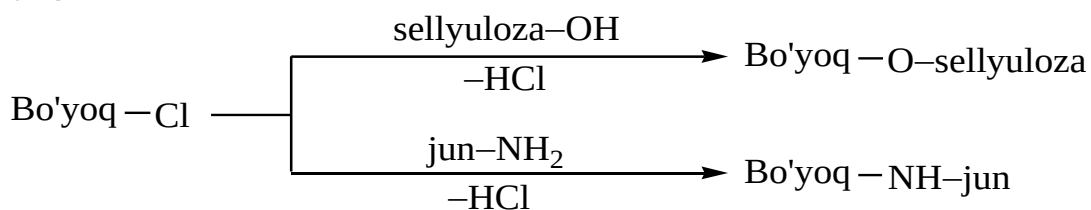


Qizil kongo kislota-asosli indikator xossalariga ega bo'lib, kislota qo'shganda ko'karadi.

Poliazobo'yoqlarga quyidagi yashil rangli bo'yoq misol bo'la oladi:



Faol azobo'yoqlar bo'yaladigan material (masalan, paxta va jun tolalari) bilan mustahkam kovalent bog'larni hosil qiladi. Masalan, harakatchan xlor atomlari bor faol bo'yoqlar paxta bilan gidroksil, jun bilan esaaminoguruh hisobiga reaksiyaga kirishadi:



Faol azobo'yoqlar bilan bo'yalgan materiallar ochiq rangli bo'lib, yuvilishga, ishqalanishga va yorug'lik ta'siriga chidamlidir.

36-BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Molekulasida uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan halqa (sikl)lari bor yopiq zanjirli birikmalarga *geterohalqali birikmalar* deyiladi. Halqa tarkibiga kirgan ugleroddan boshqa element (kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, vismut, kremniy, germaniy, qalay, qo'rg'oshin, simob va hokazo) atomlari **geteroatomlar** (yunoncha **geteros** – boshqa, har xil, turli) deb yuritiladi. Ko'pchilik geterohalqali birikmalar kattaamaliy ahamiyatga ega. Ular bo'yoq sanoatida, qishloq xo'jaligida, biologiyada, tibbiyotda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi. Qon gemini, yashil o'simliklarning xlorofili, nuklein kislotalar, alkaloidlar, dori vositalari, bo'yoqlar, insektitsidlar va boshqa kattaahamiyatga ega birikmalar

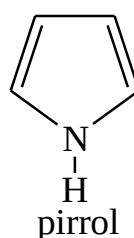
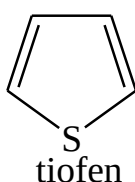
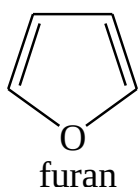
molekulasida u yoki bu geterohalqani saqlaydi. Shuning uchun geterohalqali birikmalar kimyosi juda tez sur'atlar bilan rivojlanmoqda.

36.1. Sinflanishi

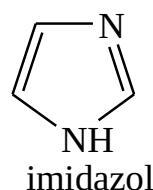
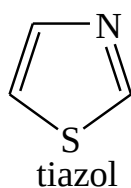
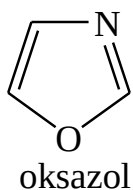
Geterohalqali birikmalar turli-tumandir. Kamida ikki valentli har bir element atomi nazariy jihatdan olganda halqa hosil qilishda qatnasha oladi. Geterohalqalar to'yingan va to'yinmagan, uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli, oddiy va kondensirlangan, bir, ikki, uch va ko'p geteroatomli bo'lishi mumkin. Bulardan bir va ikki geteroatomli besh hamda olti a'zoli geterohalqali birikmalar yaxshi o'rganilgan bo'lib, katta ahamiyatga ega. Geterohalqali birikmalarning muhim guruhlari va ularga kiradigan vakillariga misollar keltiramiz:

Besh a'zoli geterotsikllar:

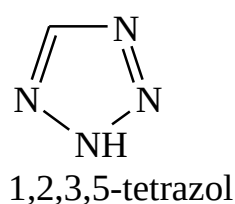
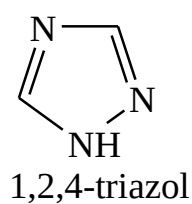
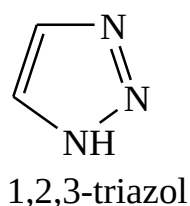
A. Bir geteroatomli :



D. Ikki geteroatomli:

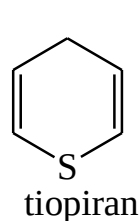
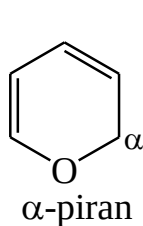
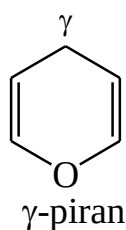
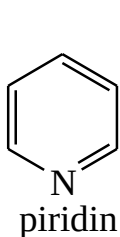


E. Uch va undan ortiq geteroatomli :

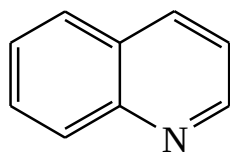


Olti a'zoli geterotsikllar:

A. Bir geteroatomli:

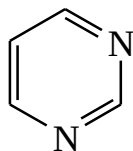


B. Benzol yadrosi bilan kondensirlangan bir geteroatomli:

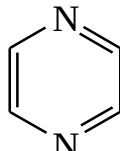


xinolin
α,β-benzopiridin

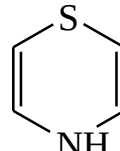
D. Ikki geteroatomli:



pirimidin
(1,3-diazin)

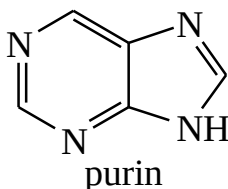


pirazin
(1,4-diazin)



tiazin

Bitsiklik geterotsikllar:

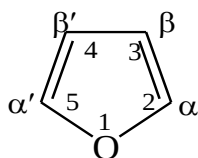


purin
(imidazopirimidin)

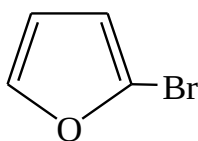
36.2. Nomlanishi

Odatda geterotsiklik birikmalarning yuqorida keltirilgan trivial nomlari keng ishlatiladi. Bir geteroatomli geterotsiklik birikmalarni ratsional nomenklaturaga ko‘ra nomlashda ham tegishli geterotsikllarning trivial nomlari asos qilib olinadi.

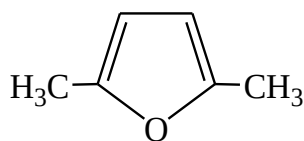
Besh a‘zoli geterotsikllarda o‘rinbosarlarning holati raqam yoki α, α¹, β, β¹ harflari bilan belgilanadi:



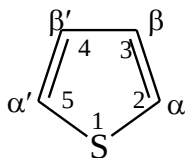
furan



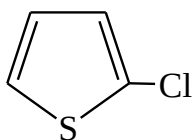
α-bromfuran
2-bromfuran



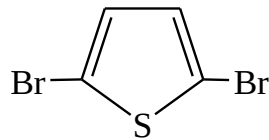
α, α¹-dimetilfuran
2,5-dimetilfuran



tiofen

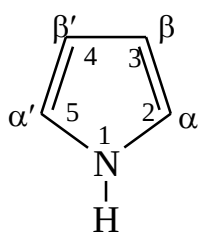


α-xlortiofen,
2-xlortiofen

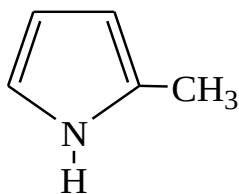


α, α'-dibromtiofen,
2,5-dibromtiofen

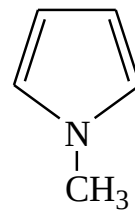
Azot atomi bilan bog‘langan o‘rinbosarlar oldiga N harfi qo‘yiladi:



pirrol

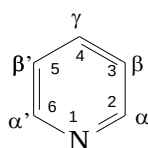


α -metilpirrol,
2-metilpirrol

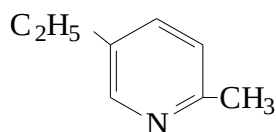


N-metilpirrol

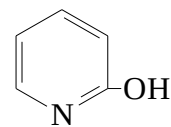
Piridin yadrosidagi uglerod atomlari α , α' , β , β' , va γ , xinolindagi atomlar esa α , β , γ va *o*, *m*, *p*, *a* (ana) harflari bilan belgilanadi:



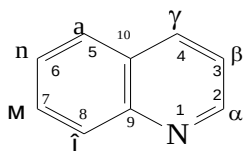
piridin



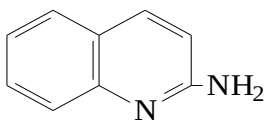
α -metil- β' -etilpiridin,
2-metil-5-etilpiridin



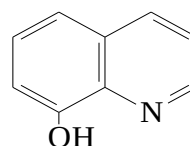
α -gidroksipiridin,
2-gidroksipiridin



xinolin

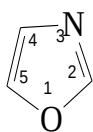


α - aminoxinolin,
2-aminoxinolin

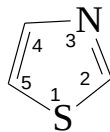


o- gidroksixinolin,
8-gidroksixinolin

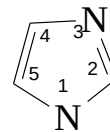
Agar geterotsiklik birikmalarda bir necha har xil geteroatom bo'lsa, raqamlash kislorod atomidan boshlanadi, so'ngra oltingugurt va azot atomlariga o'tiladi. Geterotsikllarda NH va uchlamchi azot bo'lganda 1 raqami bilan NH belgilanadi. Demak, ikki va undan ortiq har xil geteroatomlari bor geterotsikllar O, S, NH, N tartibiga rioya qilingan holda raqamlanadi :



oksazol



tiazol



imidazol

1957-yilda **IUPAC** geterotsiklik birikmalarning nomenklaturasini ishlab chiqdi. Bunda ham besh va olti a'zoli geterosikllar trivial nomlar bilan ataladi.

36.3. Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllar

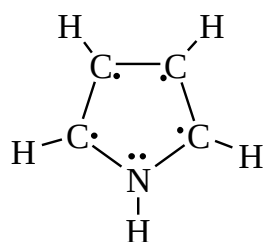
36.3.1. Tuzilishi

Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning eng oddiy vakillari furan, tiofen va pirroldir. Ulardan furan diyen va oddiy efir, tiofen diyen va sulfid,

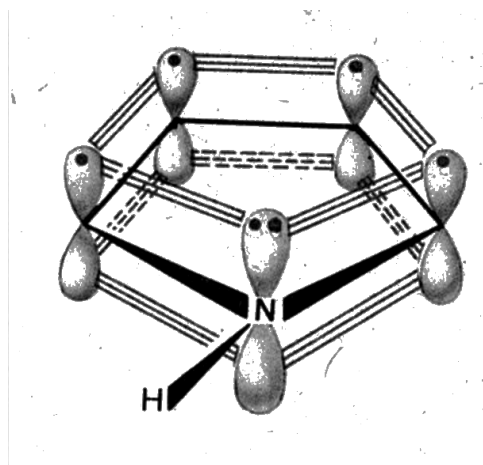
pirrol esa diyen vaamin xossalariga ega bo'lishi kerak. Haqiqatda esa ular kutilgan xossalarni namoyon qilmaydi. Tiofen sulfidlardan farqli o'laroq, odatdagi sharoitda oksidlanmaydi, pirrol esaaminlarining aksichaasos xossalariga deyarli ega emas. Bu geterotsikllar xuddi benzol kabi birikish reaksiyalariga qaraganda nitrolash, sulfolash, galogenlash va boshqa elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Furan, tiofen va pirrolning aromatik xossalari ular molekulasining o'ziga xos elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ulardan birining, masalan pirrolning elektron tuzilishini qarab chiqamiz.

Pirrol molekulasida tekis tuzilishga ega bo'lib, halqadagi uglerod atomlari ham sp^2 -gibridlangan. Har qaysi uglerod atomi uchta sp^2 -gibrid orbitalidan ikkitasini uglerod-uglerod va bittasini uglerod-vodorod σ -bog'larini hosil qilish uchun sarflaydi. Xuddi shuningdek, azot atomining uchta sp^2 -orbitalidan ikkitasi azot-uglerod, bittasi esa azot-vodorod σ -bog'ini hosil bo'lishi uchun sarflanadi.

Halqadagi har bir uglerod atomida bittadan, azot atomida esa ikkita (jami oltita) sof p-elektron qoladi:



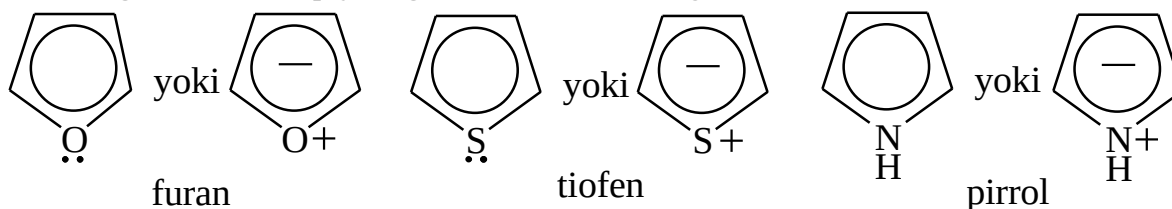
Bu p-elektronlarning bulutlari halqa tekisligining ustiga va ostiga qarab yo'naladi va bir-birini qoplaydi. Natijada, benzol molekulasidagi singari molekula tekisligiga perpendikulyar bo'lgan umumiy olti π -elektronli bulut, boshqachaaytganda yopiq π -elektronli aromatik sekstet hosil bo'ladi (36.1-rasm):



36.1-rasm. Pirrolning tuzilishi.

π -Elektronlarning bunday delokallashishi geterotsiklni barqaror qiladi. Furan va tiofenning tuzilishi ham pirrolga o'xshaydi. Ularda ham ikkita qo'sh bog'ning

to'rtta elektroni va geteroatomning ikkita umumlashmagan p-elektroni hisobidan yopiq π -elektronli sekstet hosil bo'ladi. Demak, yuqorida keltirilgan I, II va III formulalar furan, tiofen va pirrolning haqiqiy tuzilishini tasvirlay olmaydi. Ularning tuzilishini quyidagicha tasvirlasa to'g'ri bo'ladi:

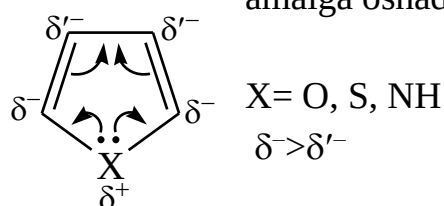


Furan, tiofen va pirrolida geteroatom p-elektronlarining halqa π -elektronlari bilan o'zaro mezomer ta'sirlashuvga kirishish qobiliyati geteroatomning elektromanfiyligiga bog'liq. Geteroatomning elektromanfiyligi qanchalik kichik bo'lsa uning halqa π -elektronlari bilan mezomer ta'sirlashuvi shunchalik kuchli bo'ladi. Shuning uchun ham bunday mezomer ta'sirlashuv tiofenda eng kuchli (oltingugurtning elektromanfiyligi 2,5 ga teng), furanda esa eng kuchsizdir (chunki kislorodning elektromanfiyligi 3,5 ga teng hamda u oltingugurt vaazotga nisbatan o'z elektronlarini kuchli saqlab turadi). Shuning uchun tiofenning mezomeriya (rezonans, delokallashish yoki barqarorlik) energiyasi (130,2 kJ/mol) benzolnikiga (150,8 kJ/mol) yaqin va barcha besh a'zoli geterotsikllardan o'z xossalari bilan benzolga eng yaqin turadigani ham tiofendir. Aksincha, furanning mezomeriya energiyasi (92,4 kJ/mol) benzolnikidan ancha kam. Shuning uchun ham u ba'zi reaksiyalarda aromatik birikmalardan ko'raalifatik diyen xossalarini ko'proq namoyon qiladi. Pirrolning mezomeriya energiyasi 109,2 kJ/mol ga teng.

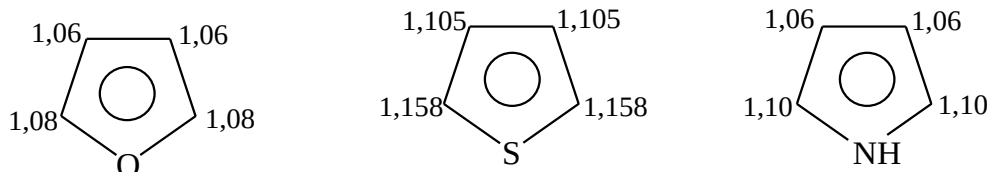
Benzoldan farqli o'laroq, bu geterotsikllar dipol momentiga ega. Furanning dipol momenti 0,70 D, tiofenniki 0,55 D, pirrolniki esa 1,80 D ga teng. Geteroatom dipolning musbat qutbi, geteroatom p-elektronlarini o'ziga tortgan geterotsiklning uglevodorod qismi esa manfiy qutbidir.

Pirrolida dipolning musbat qutbi azot atomida emas, balki N–H guruhining elektromanfiyligi kichik bo'lgan vodorod atomida to'plangan. Shuning uchun pirrolning dipol momenti katta bo'lib, undagi N–H guruh vodorodi ishqorlar ta'sirida metallgaalmashina oladi. Benzoldan farqli ravishda geterotsiklik birikmalarda elektron bulutining zichligi bir tekisda tarqalmagan. Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllarda elektron bulutining zichligi geteroatomdan halqaga tomon siljigan bo'lib, α -holatda joylashgan uglerod atomlarida ko'proq to'plangan. Shuning uchun furan, tiofen va pirrol halqalari benzolga nisbatan katta elektron zichligiga ega va ular elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Geteroatomga nisbatan α -holatda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichligi

katta, shuning uchun elektrofil almashinish reaksiyalari α -uglerod atomlarida amalga oshadi:



Furan, tiofen va pirrolda π -elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:

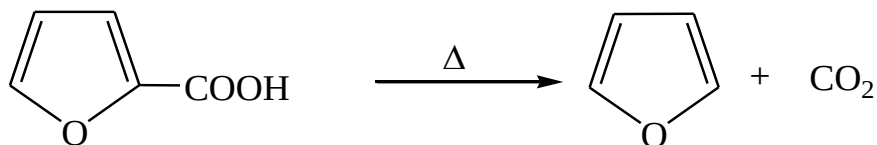


Geteroatom umumlashmagan elektron jufti bilan halqa π -elektronlari orasidagi p, π - tutashish bog'larning uzunligiga ta'sir qiladi. Shuning uchun furan, tiofen va pirrol bog'lari odatdagi C–C, C–O, C–C, C–N bog'laridan qisqa, C=C qo'sh bog'iga nisbatan esa uzun.

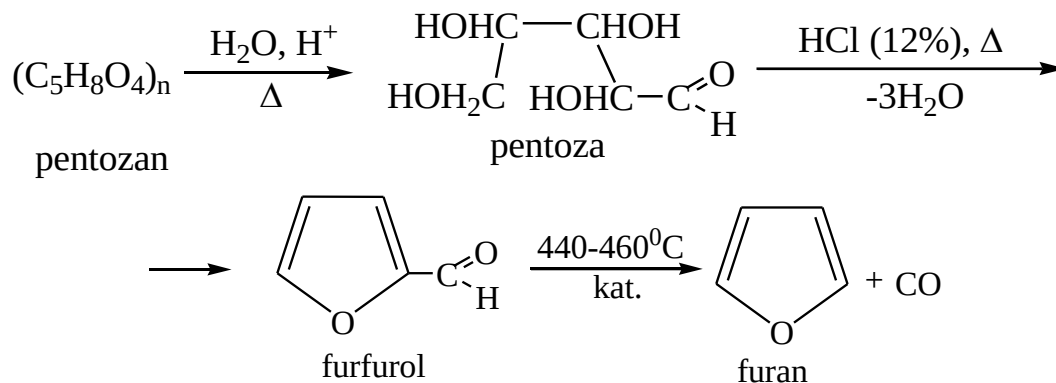
36.3.2. Furan va uning hosilalari

Furan xloroform hidli, rangsiz, harakatchan suyuqlikdir. U 31°C da qaynaydi, suvda erimaydi, havoda oksidlanib qorayadi.

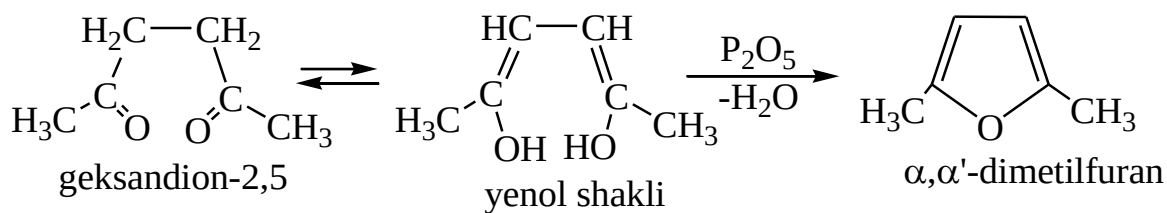
Olinish usullari . 1. Piroshilliq (furan-2-karbon) kislotani mis katalizatori ishtirokida dekarboksillab olish:



2. Furfurol $440\text{--}460^\circ\text{C}$ da, katalizator (rux va temir xromitlari, marganets, xrom va rux oksidlari aralashmasi) ishtirokida dekarbonillanib furanga aylanadi:

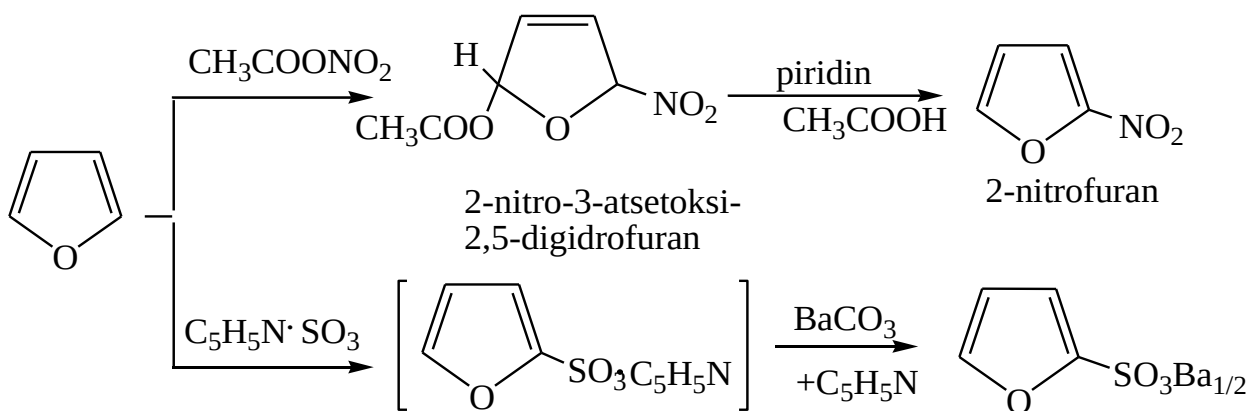


3. Furan gomologlari 2,5-diketonlarni ZnCl_2 , P_2O_5 yoki H_2SO_4 ishtirokida degidratlash bilan olinadi:

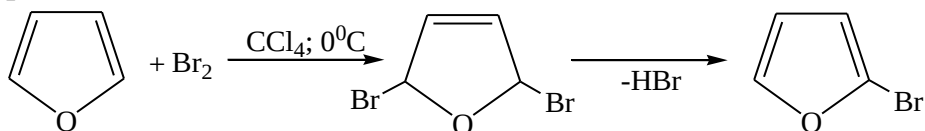


Kimyoviy xossalari. Furan elektrofil almashinish va birikish reaksiyalariga, shuningdek, halqaning ochilishi hamda kislorodning almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi.

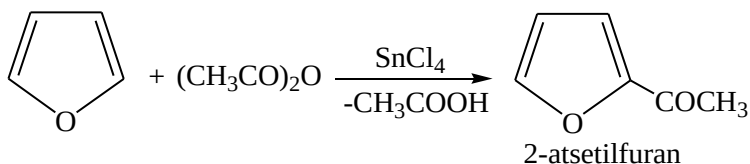
Furan halqasi ishqorlar ta'siriga chidamli, ma'dan kislotalar ta'sirida esa oson parchalanadi. Shuning uchun ham furanni nitrolashda nitrat kislota o'rniga atsetilnitrat, sulfolashda esa sulfat kislota o'rniga piridinsulfotrioksid ishlatiladi:



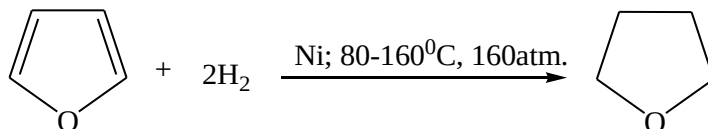
Furanni galogenlash nitrolash singari oraliq birikish mahsulotlarining hosil bo'lishi orqali boradi:



Furanni atsetillash SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3 , I_2 , HI , HClO_4 yoki $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ishtirokida oson boradi:

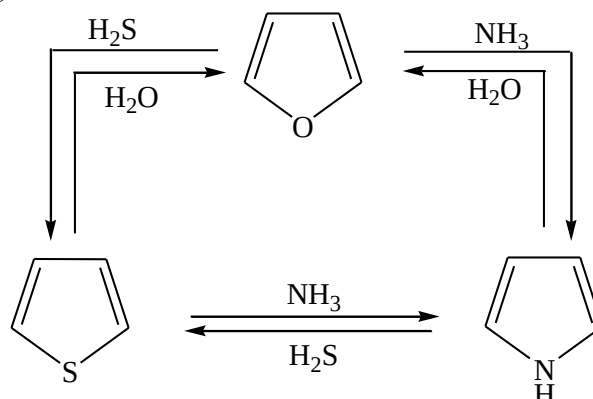


Furanni katalitik gidrogenlaganda tetragidrofuran (TGF) hosil bo'ladi:



TGF – alifatik oddiy efir xossalari ega. Furandan farqli o'laroq, u aromatik xossalarni namoyon qilmaydi.

Furan 400-450⁰C da Al₂O₃ ishtirokida vodorod sulfid bilan reaksiyaga kirishib tiofen, ammiak bilan esa pirrol hosil qiladi. Bu reaksiyalarda halqadagi kislorod oltingugurt vaazotgaalmashinadi. Furan, tiofen va pirrolning yuqori haroratda Al₂O₃ ishtirokida bir-birigaaylanishi quyidagi sxema bo'yicha boradi (Y. K. Yuryev reaksiyasi):



Furfurol. U sanoatda tarkibida pentoza bo'lgan xomashyo (yog'och, kepak, somon, kungaboqar po'chog'i, makkajo'xori so'tasi va boshqa qishloq xo'jaligi mahsuloti chiqindilari) suyultirilgan H₂SO₄ yoki H₃PO₄ ishtirokida kislotali gidroliz qilib olinadi.

Furfurol – yangi yopilgan non hidli suvda yomon eriydigan rangsiz suyuqlik. 162⁰C da qaynaydi, havoda oson oksidlanadi va qora smolagaaylanadi. U furanning eng muhim hosilasi bo'lib, kimyoviy xossalari jihatdan benzoy aldegidga o'xshaydi.

Furan birikmalarining amaliy ahamiyati. Furan birikmalari neftni qayta ishlash va oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi. TGF sellyuloza efirlari, sintetik smolalar, sintetik kauchuklar va polivinilxloridning inert erituvchisi sifatida, shuningdek, naylon va kapron ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Furan birikmalari bilan malein angidridi yoki butadiyen-1,3 dan samarali ta'sir qiladigan repellentlar (zararli hasharotlarga qarshi ishlatiladigan vositalar) olinadi. Ayrim furan birikmalarining simobli va bisulfitli hosilalari begona o'tlarga qarshi kurashda ishlatiladi.

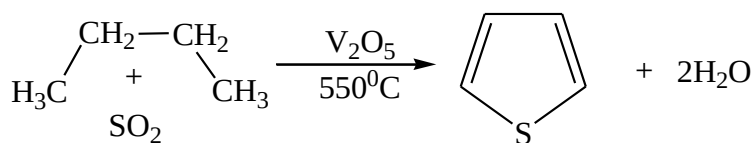
Furan qatorining bir necha nitrohosilalari kuchli bakteritsid ta'siriga ega.

Furfurol surkov moylarini to'yinmagan va aromatik tabiatli qo'shimchalardan tozalashda, baliqlar jigaridan A vitaminini ekstraktsiya qilishda, erituvchi sifatida, shuningdek, furan qatori birikmalari, adipin kislota, geksametilendiamin va boshqa moddalarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

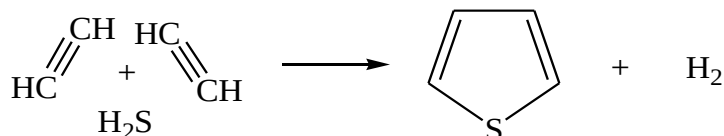
36.3.3. Tiofen va uning hosilalari

Tiofen 84⁰C da qaynaydigan, benzol hidli, suvda erimaydigan rangsiz suyuqlik.

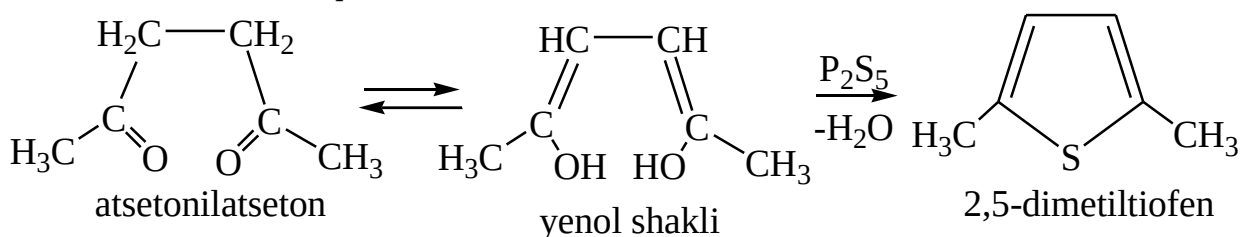
Olinish usullari. 1. Sanoatda tiofen butan va sulfid angidrid bug'ini katalizator (Cr_2O_3 , Mo_2O_3 , V_2O_5) to'ldirilgan va 550°C gacha qizdirilgan naydan o'tkazish bilan olinadi:



2. Atsetilen bilan vodorod sulfid $400-450^\circ\text{C}$ gacha qizdirilgan alyuminiy oksid ustidan o'tkazilganda tiofen hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin):

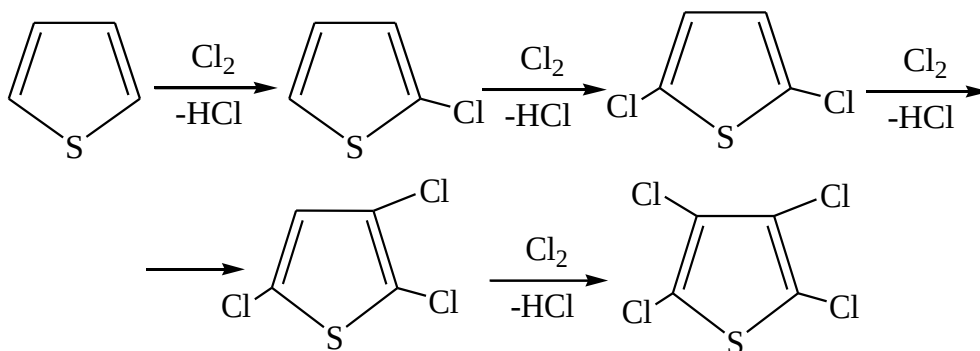


3. Tiofen va uning gomologlarini sintez qilish uchun 2,5-dikarbonil birikmalar P_2S_5 bilan qizdiriladi:

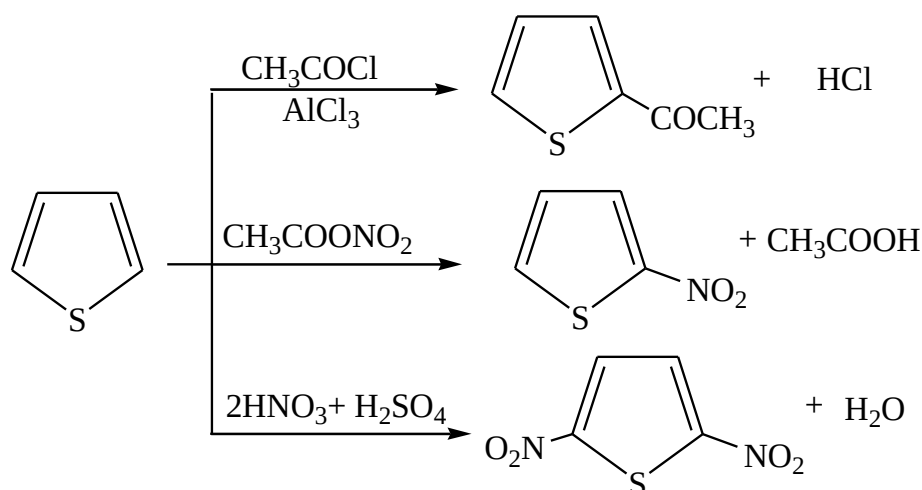


Kimyoviy xossalari. Tiofen furandan farqli o'laroq havoda o'zgarmaydigan, kislotalar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli, xossalari jihatdan benzolga eng yaqin barqaror aromatik birikmadir. U elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish xususiyati jihatdan furan bilan benzol oralig'idagi holatni egallaydi. Tiofen bu reaksiyalarga benzolga nisbatan bir necha marta tez kirishadi. U oson galogenlanadi.

Qo'llaniladigan xlorning miqdoriga qarab, mono-, di-, tri- va tetraxlortiofenlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Tiofen SnCl_4 , AlCl_3 yoki VF_3 katalizatorligida kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlari bilan Fridel-Krafts bo'yichaatsillash, nitrolovchi aralashma yoki atsetilnitrat bilan esa nitrolash reaksiyalariga kirishadi:



Tiofen hosilalari tioindigo va boshqa bo'yoqlar, plastifikatorlar, analitik reagentlar, insektitsidlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

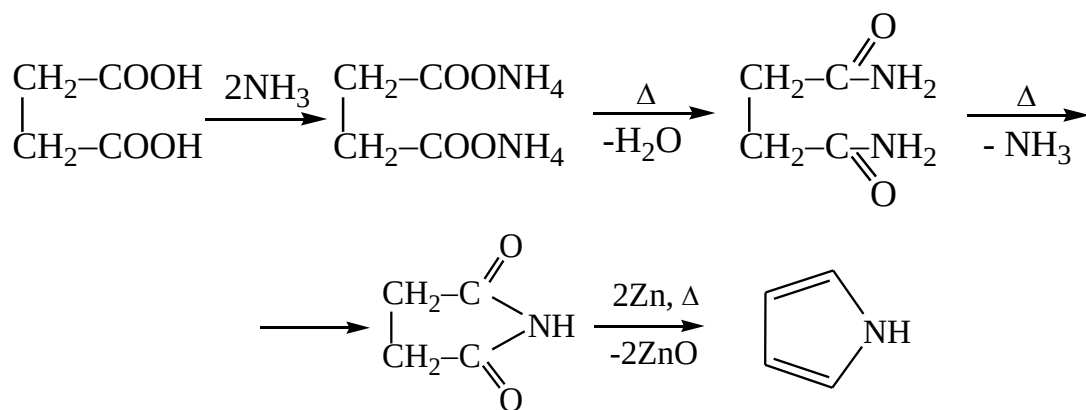
36.3.4. Pirrol va uning hosilalari

Pirrol 130°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqlik. U havoda tez oksidlanib, smolagaaylanadi. Pirrol toshko'mir smolasi va suyak moyi (suyakni quruq haydab olinadi) tarkibida bo'ladi.

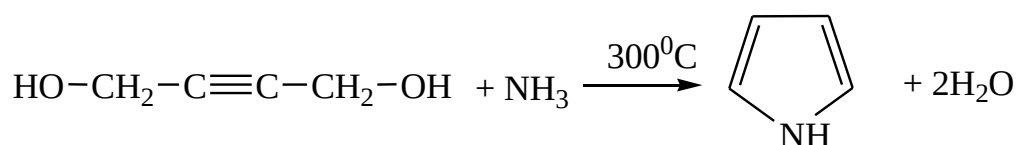
Xlorid kislota bilan ho'llangan archa cho'pini pirrol bug'i qizil rangga bo'yagani uchun, unga pirrol (yunoncha *pir* – olov demakdir) deb nom berilgan.

Olinish usullari. 1. Sanoatda pirrol furan vaammiak bug'larini 400°C gacha qizdirilgan alyuminiy oksidi ustidan o'tkazish (Y. K. Yuryev reaksiyasi) bilan olinadi (741-bet).

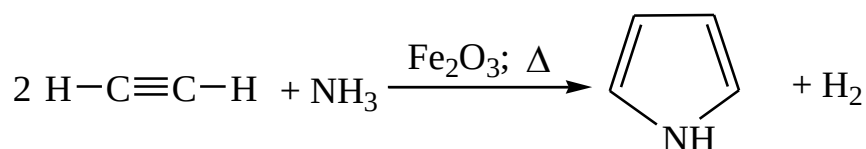
2. Qahrabo kislota va ammiakdan olish:



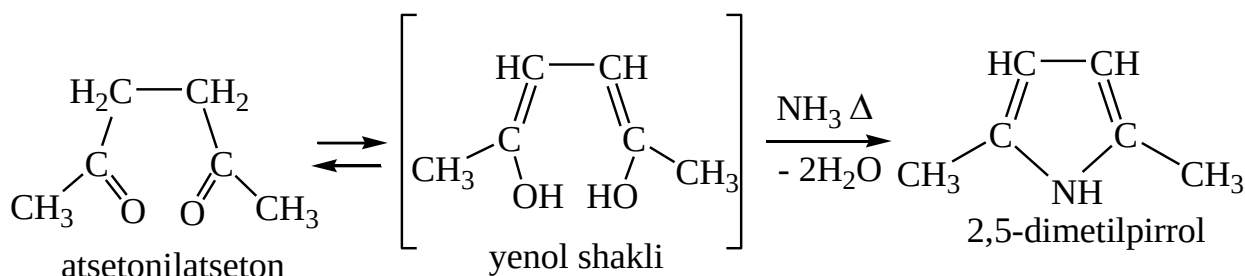
3. Katalizator (alyuminiy va toriy oksidlari aralashmasi) ishtirokida butin-2-diol-1,4 vaammiakdan olish:



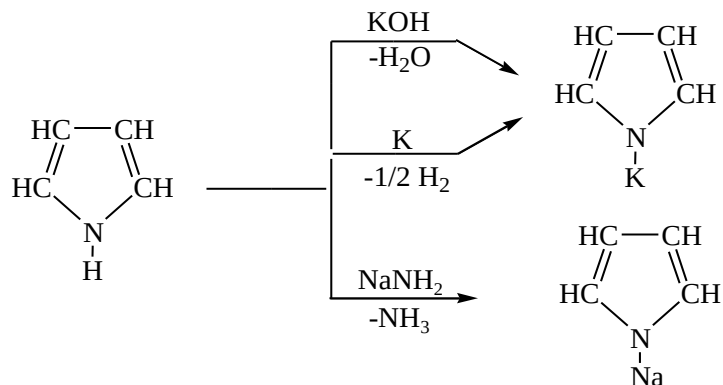
4. Atsetilen vaammiakni qizdirilgan Fe₂O₃ ustidan o'tkazish bilan olish:



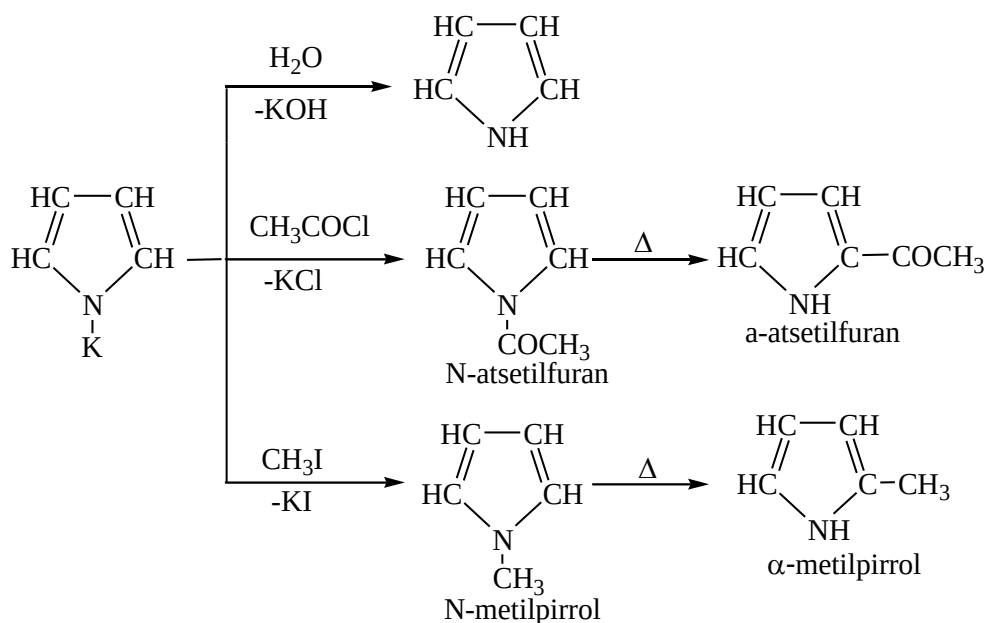
5. Pirrol gomologlari 2,5-diketonlarni ammiak bilan qizdirib (Paal-Knorr sintezi) olinadi:



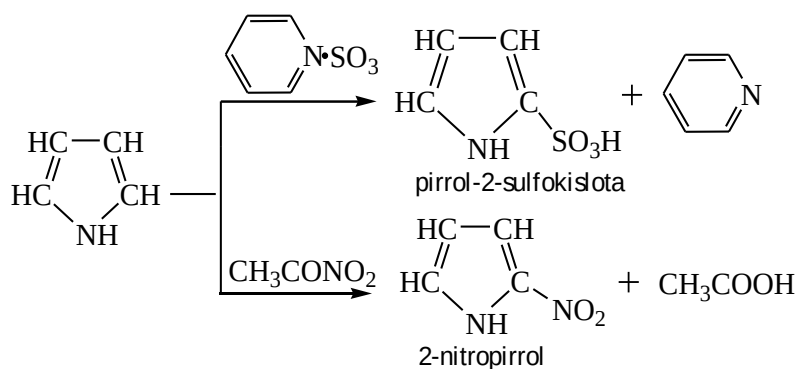
Kimyoviy xossalari. Pirrolasos xossalarini deyarli namoyon qilmaydi. Uning *imino* guruhi vodorodi juda kuchsiz kislota xossalariga ega bo'lib, kaliy, natriy, litiy singari metallarga almashinadi va pirrolning tuzlari hosil bo'ladi:



Pirrolkaliy qattiq modda bo'lib, suv bilan reaksiyaga kirishganida pirrol, galogenalkanlar bilan – N-alkilpirrollar, kislota xlorangidridlari ta'sirida esa N-atsilpirrollarni hosil qiladi. Agar reaksiyalar qizdirish bilan olib borilsa, N-atsil- va N-alkilpirrollar qayta guruhlanadi, ya'ni alkil vaatsil guruhlari azot atomidan α -uglerod atomiga o'tadi:

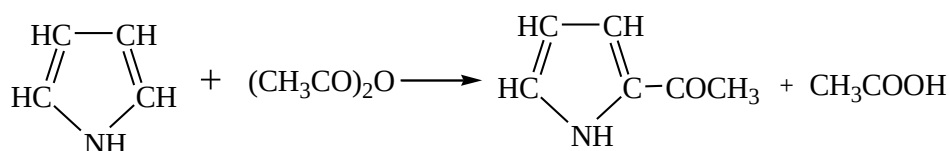


Pirrol va uning hosilalari aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi. U oʻz xossalari bilan fenolga oʻxshaydi. Elektrofil almashinish (sulfolash, nitrolash, galogenlash, azobirikish va hokazo) reaksiyalariga oson kirishadi. Pirrol furan singari kislotalar taʼsiriga juda sezgir (“atsidofob”) boʻlgani uchun uni odatdagi sulfolovchi va nitrolovchi reagentlar bilan sulfolab yoki nitrolab boʻlmaydi. Sulfolovchi agent sifatida N-piridinsulfotrioksid yoki dioksansulfotrioksid (A. P. Terentev) ishlatiladi. Atsidofob geterotsiklik birikmalarni sulfolashda qoʻllaniladigan N-piridinsulfotrioksid va dioksansulfotrioksid neytral moddalar boʻlib, reaksiya vaqtida dastlabki komponentlarga parchalanadi va sulfoleydi. Pirrolni nitrolashdaatsetilnitrat (nitrat kislota bilan sirkaangidridning aralashmasi) ishlatiladi:

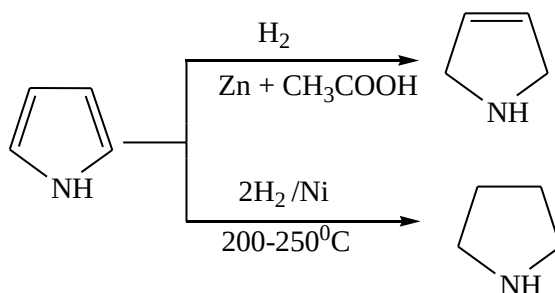


Pirrolni galogenlashda, masalan, iodlashda dastlab 2-iodpirrol, soʻngra esa 2,3,4,5-tetraiodpirrol hosil boʻladi. 2,3,4,5-tetraiodpirrol barqaror, sariq kristall modda boʻlib, tibbiyotda*iodol* nomi bilan antiseptik sifatida ishlatiladi.

Pirrolni atsetillash juda oson va katalizatorsiz boradi:



Pirrol furanga nisbatan qiyin qaytariladi. U qaynoq spirtida natriy bilan qaytarilmaydi. Uni rux kukuni va sirka kislotasi bilan gidrogenlaganda 3-pirrolin (2,5-digidropirrol), Ni yoki Rt katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarganda esa pirrolidin hosil bo‘ladi:



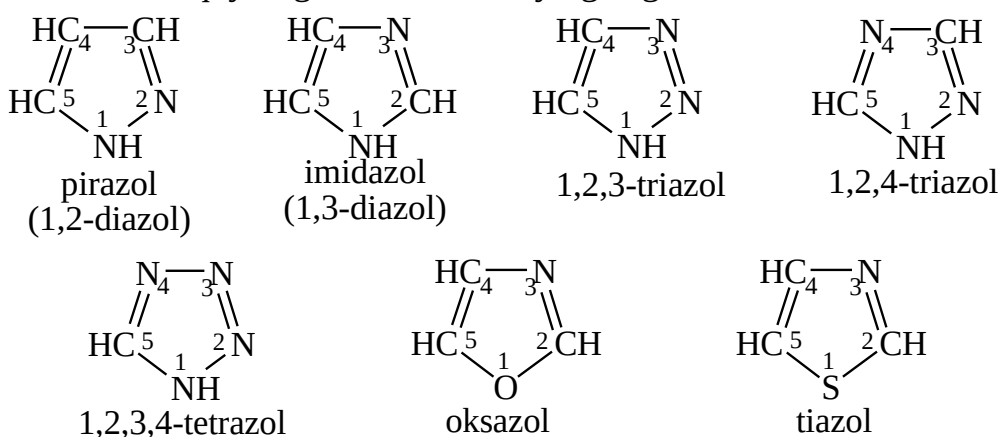
3-pirrolin 90°C da, pirrolidin esa 87-88°C da qaynaydigan suyuqlikdir.

3-pirrolinning hosil bo‘lishi pirrolning qisman diyenli xarakterga ega ekanligini ko‘rsatadi.

Pirrolidin molekulasidagi azot atomida erkin elektron jufti borligi uchun u aminlar singari asos xossalriga ega. Pirrolidin pirrolga nisbatan 10¹⁴ marta kuchli asos hisoblanadi.

36.4. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a‘zoli geterotsikllar (azollar)

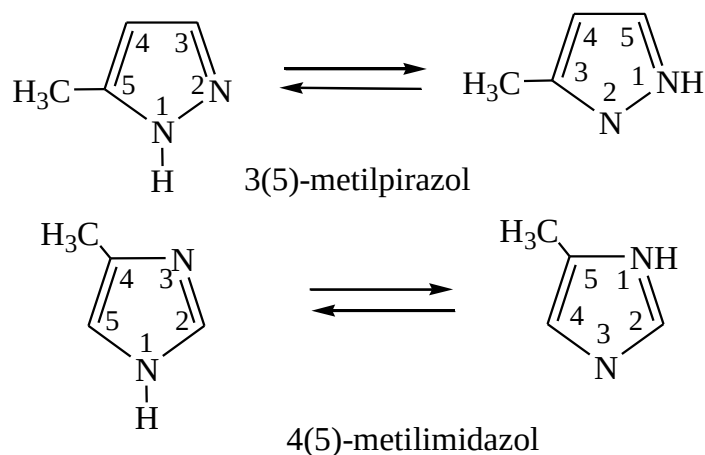
Bu azollardan quyidagilar kattaahamiyatga ega:



36.4.1. Pirazol va imidazolning tuzilishi

Pirazol va imidazolda uchta uglerod atomining bittadan uchta elektroni hamda ikkita azot atomining uchta elektroni hisobidan yopiq π-elektronli sekstet hosil bo‘ladi. Shuning uchun bu geterotsikllar aromatik xossalarni namoyon qiladi. Pirazol va imidazolning tuzilish formulalariga qaraganda, ular halqasidagi azot

atomlaridan bittasi piridinining azot atomiga, ikkinchisi esa pirrolning azot atomiga o'xshaydi. Bunday tuzilishda 3- va 5-almashingan pirazollar, shuningdek, 4- va 5-almashingan imidazollar mavjud bo'lishi kerak. Lekin pirazol va imidazoldagi harakatchan vodorod atomi bir azot atomidan boshqasiga tez o'tib turganligi sababli bunday izomerlar hosil bo'lmaydi. Pirazol va imidazol molekulalaridagi har ikkala azot atomi teng qiymatli. Shuning uchun ham pirazoldagi 3- va 5-, imidazoldagi 4- va 5-holatlar amalda bir-biridan farq qilmaydi. Shuning uchun pirazolning 3- va 5-uglerod atomlaridagi almashinish 3(5)-yoki 5(3)-almashinish, imidazolning 4- va 5-holatlaridagi almashinish esa 4(5)- yoki 5(4)-almashinish deb belgilanadi:

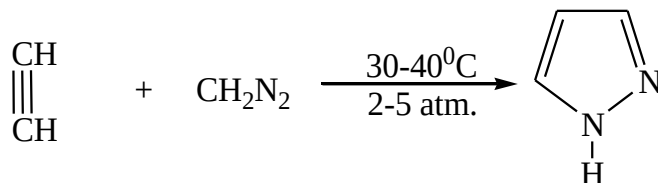


Pirazol va imidazol halqalarining aromatik xarakteri ularning oksidlovchilar ta'siriga chidamliligida, birikish reaksiyalariga moyil emasligida, shuningdek, elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishishida namoyon bo'ladi. Pirazolda ham, imidazolda ham elektrofil almashinish halqaning 4-holatida boradi.

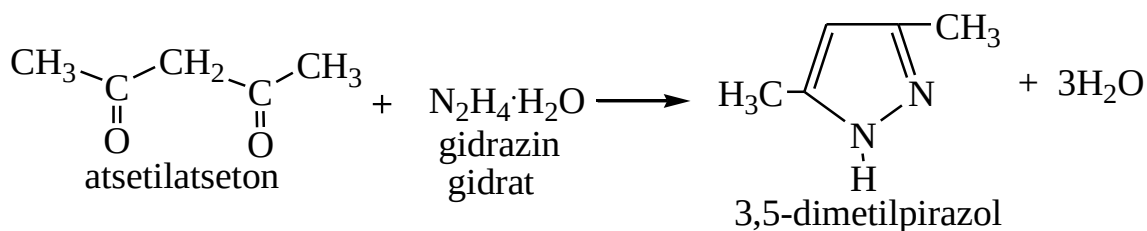
36.4.2. Pirazol va uning hosilalari

Pirazol 69°C da suyuqlanadigan, suvda, spirtida, efirda va benzolda yaxshi eriydigan piridin hidli kristall modda. Pirazol va uning hosilalari tabiatda topilmagan. Pirazollar quyidagi reaksiyalar bilan olinadi:

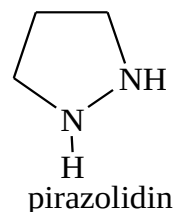
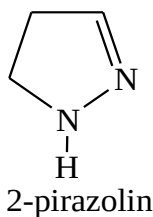
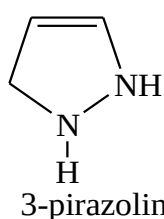
1. Alkinlarga diazometan birikkanda pirazollar hosil bo'ladi:



2. Pirazol gomologlari 1,3-dikarbonil birikmalar va gidrazin yoki uning hosilalaridan sintez qilinadi:



Pirazol kuchsiz asos va kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Uning azot bilan bog‘langan vodorod atomi ishqoriy metallarga, magniy va kumushga oson almashinadi. Pirazolni sulfolash juda qattiq sharoitda boradi. 3-metilpirazolni 20% li oleumda 6 soat davomida 100° C gacha qizdirganda sulfoguruh 4-holatga kiradi. Pirazolni qisman qaytarganda pirazolinlar, to‘liq qaytarganda esa pirazolidin hosil bo‘ladi:



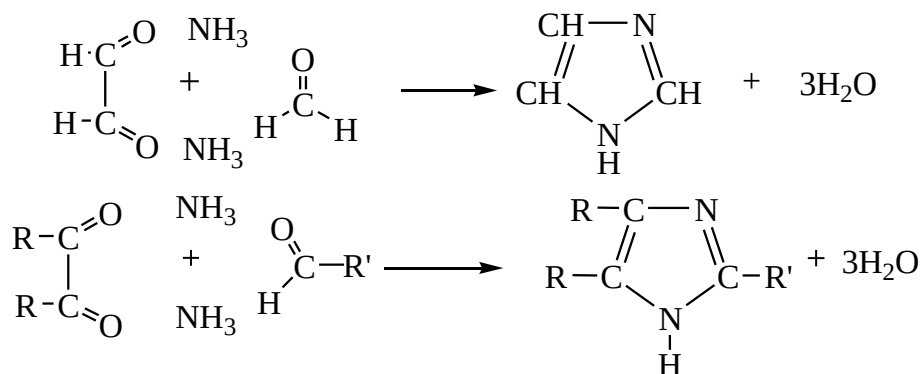
Pirazolinlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli birikmalardir.

Pirazol hosilalari dori preparatlari (piramidon, analgin, arisul), bo‘yoqlar, insektitsidlar sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

36.4.3. Imidazol va uning hosilalari

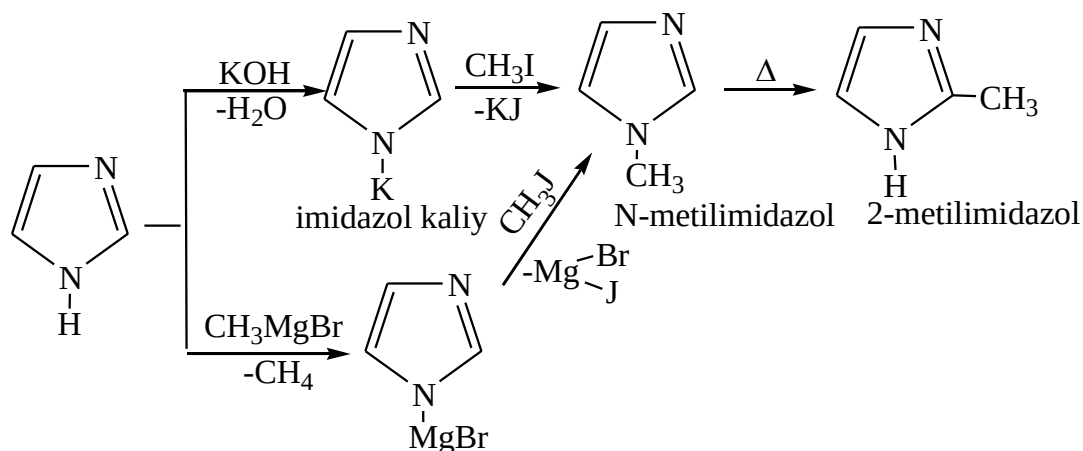
Imidazol 90°C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda yaxshi, qutbsiz organik erituvchilarda yomon eriydi. Pirazoldan farqli o‘laroq imidazol o‘zining hosilalari (gistidin va gistamin aminokislotalari, alkaloidlar, purin birikmalari) holida o‘simlik va hayvonot dunyosida keng tarqalgan bo‘lib, muhim biologik rol o‘ynaydi.

Imidazol gliksil, ammiak va formaldegiddan, uning gomologlari esa 1,2-dioksobirikmalar, aldegidlar va ammiakdan olinadi:



Imidazol ammiakka nisbatan kuchsiz, lekin piridinga nisbatan kuchli asosdir. U kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, gidrolizlanmaydigan qattiq tuzlarni hosil qiladi. Shu bilan bir qatorda imidazol kislotali xossalarni ham namoyon

qiladi. Uning N–H guruhi vodorodi metallarga oson almashinadi. Imidazolning metalli hosilalari esa galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishib, N-alkilimidazol hosil qiladi. N-alkilimidazol qizdirilganda 2-alkilimidazolga qayta guruhlanadi:

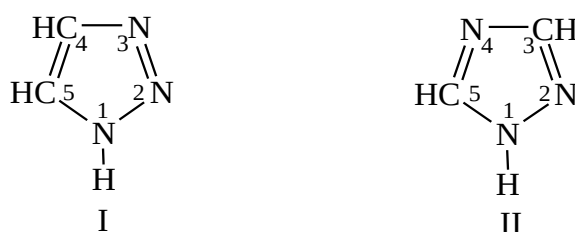


Imidazol aromatik birikmalar singari elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Uni bromlaganda 4(5)-bromimidazol, nitrolovchi aralashma ta'sirida 4(5)-nitroimidazol, tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda esa 4(5)-imidazolsulfokislota hosil bo'ladi.

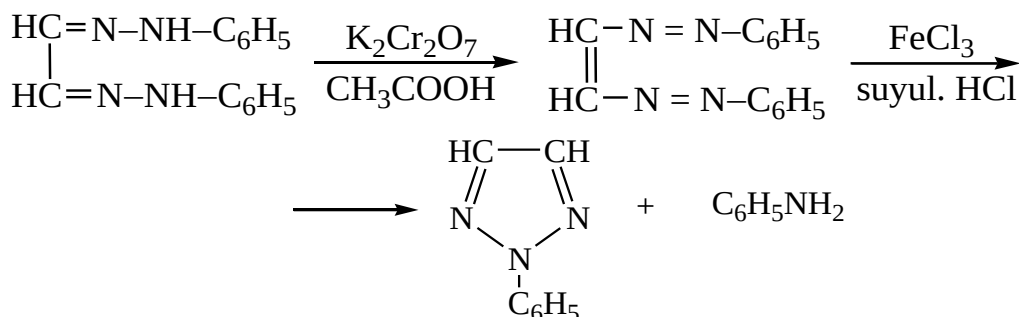
Imidazol hosilalari – kattaamaliy ahamiyatga ega. Uning hosilalari dibazol, priskol, nirvanol (difenin) kabi muhim dorilar hisoblanadi. Imidazol qiyin sovunlanadigan kislota efirlari vaamidlarining gidrolizlanish reaksiyalarida katalizator sifatida qo'llaniladi.

36.4.4. Triazollar

Halqada uchtaazot atomining joylashishiga qarab 1,2,3-triazol (I) va 1,2,4-triazol (II) farqlanadi:

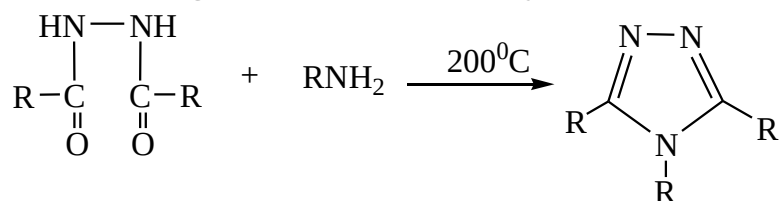


1,2,3-triazollaroazonlarnisirka kislota va kaliybixromatbilanoksidlaganda osonhosilbo'ladi:



1,2,3-triazollar juda kuchsiz asoslar bo'lib, barqaror xlogidratlar va boshqa tuzlarni hosil qilmaydi, ularning uglerod atomlari elektrofil reagentlarga nisbatan inert. Shu bilan bir qatorda 1,2,3-triazollar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi. Bu geterotsikllar azot atomlari hisobidan N-alkillash, N-atsillash reaksiyalariga kirishadi, N-oksidlarni hosil qiladi. 1,2,3-triazol halqasi behad barqaror bo'lib, uning ko'p hosilalari parchalanmasdan haydaladi.

1,2,4-triazollar diatsilgidrazinlar vaammia yoki aminlardan olinadi :



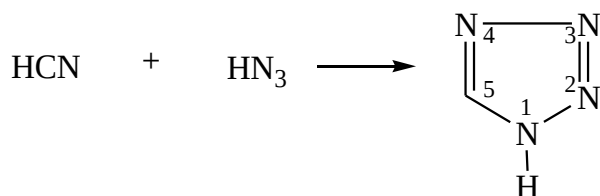
1,2,4-triazol aromatik xossalarni namoyon qiladi. Uning halqasi litiy alyumogidrid, kaliy permanganat, peroksidlar singari kuchli reagentlar ta'siriga inert. Elektrofil almashinish halqaning uglerod atomlarida juda qiyin boradi. Sulfolash, Fridel-Krafts bo'yichaalkillash vaatsillash reaksiyalari hozirgacha ma'lum emas. 1,2,4-triazolni nitrolash faqat halqada elektronodonor o'rinbosar bo'lgandagina boradi. 1,2,4-triazolning nukleofil almashinish reaksiyalari ham sekin boradi.

Aminotriazollar tibbiyotda, sanoatda va fotografiyada qo'llaniladi. Amizol (3- amino-1,2,4-triazol) samarali gerbitsid, 1,2,4-triazolning ba'zi hosilalari esa korroziyaga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

36.4.5. Tetrazollar

Tetrazollar aromatik birikmalar bo'lib, ularning delokallashish energiyasi (231,8-265 kJ/mol) boshqa besh a'zoli geterotsikllarning delokallashish energiyasidan katta. Tetrazolning azot atomlari umumlashmagan elektron juftlari hisobidan turli reaksiyalarga kirishadi. Tetrazol halqasi qizdirishga, kislota, ishqor, oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'sirigaancha chidamli.

Tetrazolning o'zi vodorod sianid va HN_3 dan olinadi:



Tetrazollar ishqoriy metallar bilan tuzlar hosil qiladigan kuchsiz kislotalardir. Shu bilan bir qatorda tetrazollar asosli xossalarni namoyon qilib, ba'zi kislotalar bilan tuzlarni hosil qiladi.

Tetrazollarning uglerod atomida boradigan elektrofil almashinish reaksiyalaridan faqat bittasi (1-feniltetrazolni bromlab 1-fenil-5-bromtetrazol

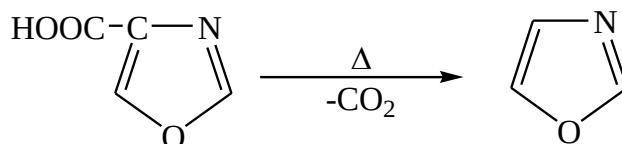
oligan) amalga oshirilgan. 1-feniltetrazolni nitrolaganda 1-(*p*-nitrofenil)-tetrazol hosil bo‘ladi. Xlor esa 1-feniltetrazol bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Tetrazol hosilalari tibbiyotda keng qo‘llaniladi. Ulardan kordiazol (korazol) – pentametilentetrazol markaziy asab tizimi va yurak faoliyatining samarali stimulyatori hisoblanadi.

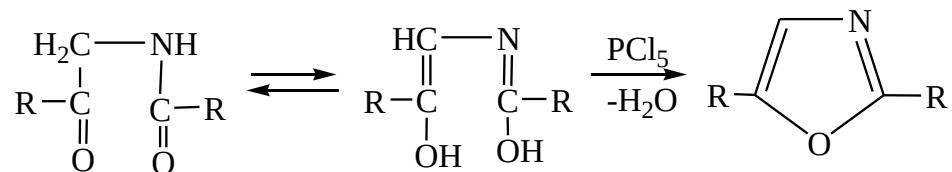
5-aminotetrazol va uning atsilli hosilalari polivinilxlorinli bo‘yoqlarni quyosh nuri, qizdirish yoki shamol ta’sirida rangsizlanishidan himoya qiladi. Tetrazol hosilalari fotografiyada, misni korroziyadan himoya qilishda, portlovchi aralashmalar initsiatori sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

36.4.6. Oksazol va uning hosilalari

Oksazol 69-70°C da qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik bo‘lib, oksazol-4-karbon kislotani dekarboksillash bilan olinadi:



α -atsilketonlar H_2SO_4 yoki PCl_5 ishtirokida xona haroratida juda tez sikllanib, oksazollarni hosil qiladi (Robinson-Gabriel sintezi):

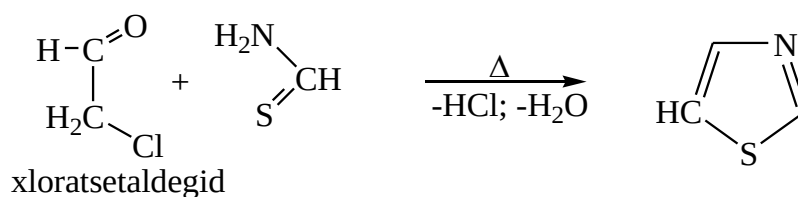


Oksazolda C va N atomlarining to‘rtta π -elektroni hamda kislorod atomining umumlashmagan p -elektronlar juftidan iborat halqali 6π -elektronli tizim borligidan u aromatik xossalarga ega. Oksazollar juda kuchsiz asoslar bo‘lib, ishqoriy muhitda barqaror. Elektrofil almashinish reaksiyalari oksazol uchun xarakterli emas. Oksazollar va ularning hosilalari α -aminokislotalar, polipeptidlar va biopolimerlar (polilizin, poliornitin, poliglutamin kislota) ni sintez qilishda, turli dorilar sifatida, oksazolli bo‘yoqlar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

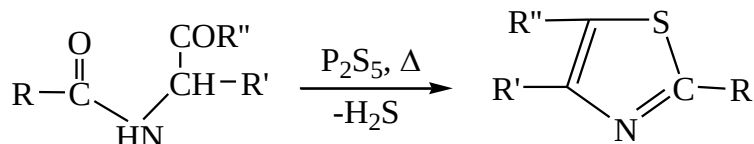
36.4.7. Tiazol va uning hosilalari

Tiazol 117°C da qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik. Tiazol yadrosi B_1 vitamini, penitsillin, karboksilaza fermenti singari muhim tabiiy biologik faol moddalar tarkibiga kiradi.

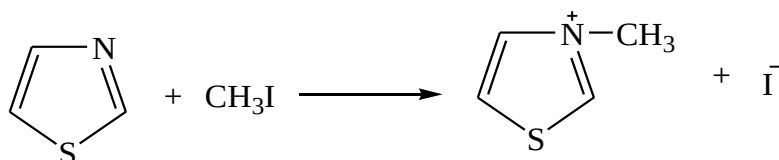
Tiazol va uning gomologlarini sintez qilish uchun xlorketon yoki α -xloraldegidlarga tioamidlar ta’sir ettiriladi (Ganch, 1888-yil):



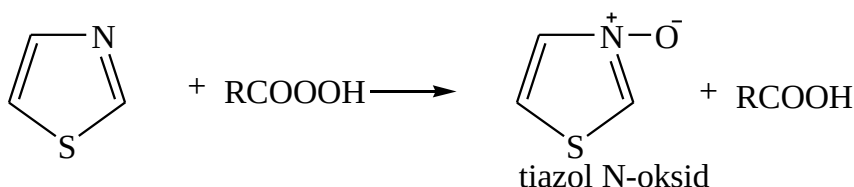
Almashingan tiazollar α -atsilaminokarbonil birikmalar va P_2S_5 dan olinadi:



Tiazol aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi, kimyoviy xossalari jihatidan piridinga o'xshaydi. Tiazol kuchsiz asos bo'lsa-da, kislotalar bilan barqaror tuzlarni hosil qiladi. Tiazollar faol alkillovchi moddalar bilan reaksiyaga kirishganda tiazoliy tuzlari hosil bo'ladi:



Tiazolning o'zini bevosita nitrolash, sulfolash va galogenlash reaksiyalari qiyin boradi. Tiazol elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyin kirishishi jihatdan piridinni eslatadi. Perkislotalar bilan reaksiyaga kirishib, N-oksid hosil qilishi bilan ham tiazol piridinga o'xshaydi:

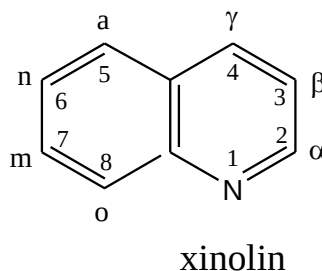
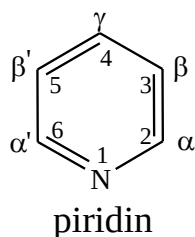


Tiazol hosilalari dorivor moddalar tayyorlashda qo'llaniladi. Ulardan biri kuchli bakteritsid ta'siriga ega bo'lgan sulfamid preparat – sulfatiazol (norsulfazol)dir. Tiazol halqasini tutgan boshqa sulfamid preparatlar ham tibbiyotda ishlatiladi.

Benzotiazollardan rangli va infraqizil fotografiyada qo'llaniladigan bo'yoq olinadi.

36.5. Bir geteroatomli olti a'zoli geterosikllar

Bu geterotsikllardan piridin va xinolin bilan tanishamiz :

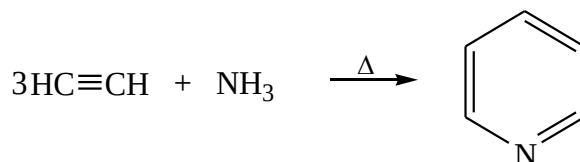


Piridinni benzolning bitta CH guruhi azot atomi bilan almashingan analogi deb qarash mumkin. Piridin 115°C da qaynaydigan o'ziga xos yoqimsiz hidli suyuqlik bo'lib, suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Piridin gomologlarining trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Monometilpiridinlar **pikolinlar**, dimetilpiridinlar **lutidinlar**, trimetilpiridinlar **kollodinlar** deb ataladi. Piridin oz miqdorda toshko'mir smolasida va suyak moyi tarkibida bo'ladi.

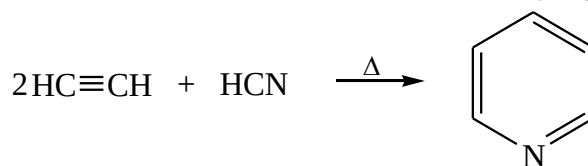
36.5.1. Piridin va uning hosilalarining olinish usullari

1. Piridin va uning gomologlari toshko'mir smolasidan ajratib olinadi. Toshko'mir smolasida piridin miqdori juda oz (0,1 % ga yaqin) bo'lgani sababli bu usul sanoat talabini to'liq qondira olmadi.

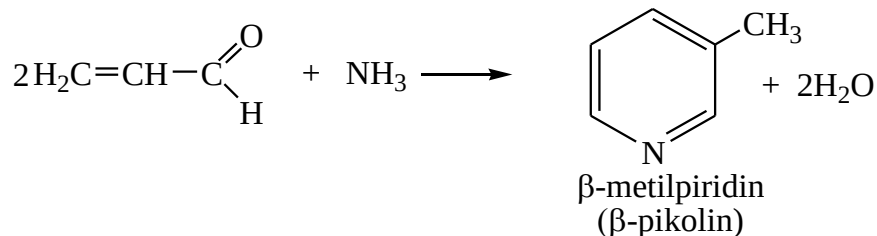
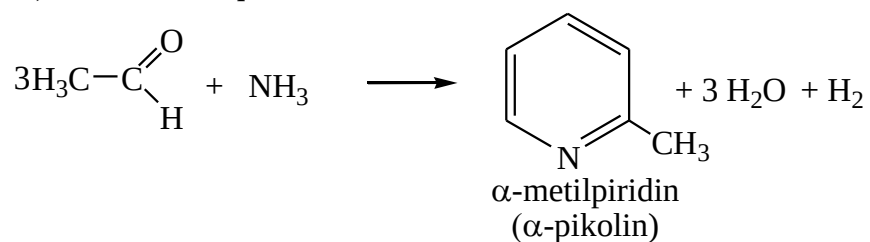
2. Sintetik piridin olish uchun atsetilen vaammiak katalitik kondensatslash reaksiyasiga kiritiladi:



Atsetilenning sianid kislota bilan kondensatlanishi yuqori haroratda boradi:



3. Piridin gomologlarini sintez qilish uchun aldegidlar ammiak bilan katalizator (Al_2O_3) ishtirokida qizdiriladi:

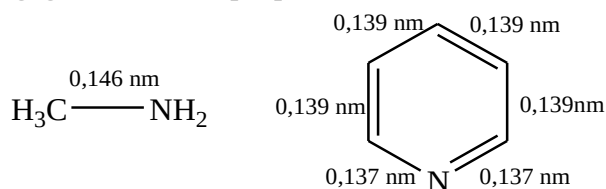


36.5.2. Tuzilishi va kimyoviy xossalari

Piridin ham furan, tiofen va pirrol singari aromatik sekstetga ega bo'lib, xossalari jihatidan benzolga o'xshaydi. Aromatik sekstet hosil bo'lishida uglerod va azot atomlari bittadan elektron beradi. Pirroldan farqli ravishda piridindagi azot atomining erkin elektron jufti yadro π -elektronlarining aromatik

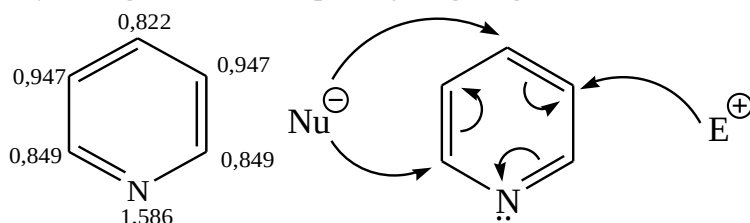
sektetini ($4n+2$, $n=1$) hosil qilishida ishtirok etmaydi. Shunga ko'ra piridin azotdagi erkin elektron jufti hisobiga kuchsiz (lekin pirrolga nisbatan kuchli) asos xossalarini namoyon qiladi. Piridinning dipol momenti 2,11 D ga, rezonans energiya esa 23 kkal/molga teng. Azot uglerodga nisbatan elektromanfiy element bo'lgani uchun yadroning elektron zichligini o'ziga tortadi, shuning uchun pirroldan farqli ravishda piridinda dipolning manfiy qutbi azot atomi hisoblanadi.

Piridin yadrosi kaliy bixromat va nitrat kislota singari kuchli oksidlovchilar ta'siriga chidamli, termik barqaror bo'lib, aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi. Piridin molekulasida π -elektronlar zichligining taqsimlanishi va yadrolar orasidagi masofalarning kattaligini aniqlash uning benzol bilan strukturaviy o'xshashligini ko'rsatadi. Piridin halqasi deyarli to'g'ri oltiburchak bo'lib, C–C bog'larning uzunligi benzol C–C bog'larining uzunligiga yaqin, C–N bog'ining uzunligi esa aminlardagiga nisbatan qisqa:

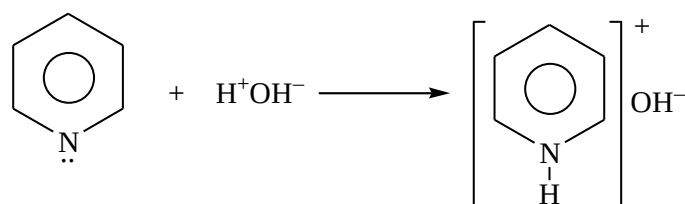


Elektron zichliklarining yig'indisi molekuladagi π -elektronlarning umumiy soniga teng, ya'ni $0,822+0,947+0,947+0,849+1,586=6$.

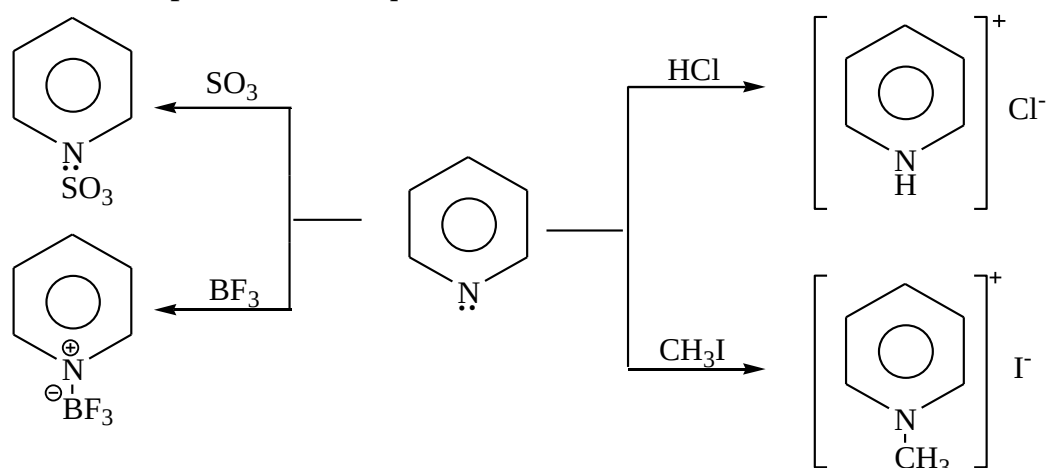
Azot yadroning elektron zichligini o'ziga tortadi va natijada uglerod atomlaridagi elektronlar zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar zichligi 1dan kamayadi. Shuning uchun ham piridinning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati benzolga nisbatan kuchsiz. Piridindagi 3- va 5-uglerod atomlarida (β - va β^1 -holatlarda) π -elektronlarning zichligi birmuncha katta bo'lganidan elektrofil almashinish reaksiyalarida reagentlarning hujumi birinchi navbatda shu atomlarga yo'naladi. 2-, 4- va 6- uglerod atomlarida (α -, α^1 - va γ -holatlarda) esa elektronlar zichligi kichik, shuning uchun ham ular nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyatiga ega:



Piridin suv bilan ammoniy gidroksidga o'xshash birikma hosil qiladi va uning suvdagi eritmasi qizil lakmusni ko'kartiradi:

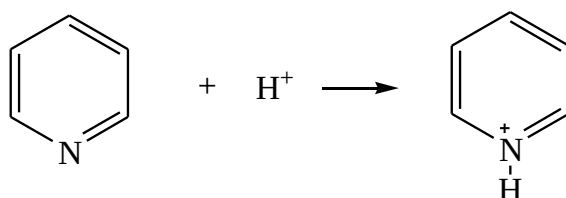


Piridin azot atomining umumlashmagan elektron jufti hisobidan kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, oson kristallanadigan tuzlar, aprotonli kislotalar, masalan, bor vaalyuminiy trigalogenidlar bilan kompleks birikmalar, galogenalkanlar bilan alkilpiridiniy tuzlari, sulfat angidridni biriktirib, piridin sulfotrioksid kompleksini hosil qiladi:



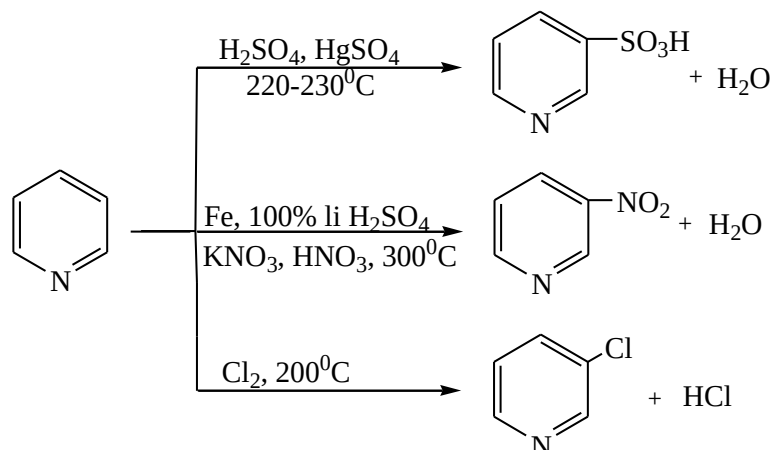
Piridin bunday reaksiyalarda uchlamchi amin xossalarini namoyon qiladi.

Elektrofil almashinish reaksiyalari. Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan juda qiyin kirishadi. Buning asosiy sababi piridin azotining yadrodagı umumiy π -elektronlar zichligini kamaytirganidadir. Bundan tashqari elektrofil almashinish (nitrolash, sulfolash) kislotali muhitda olib boriladi. Kislotali muhitda piridin tuz hosil qiladi va undagi azot atomi ammoniy azoti kabi musbat zaryadli bo‘lib qoladi, ya’ni, bunday muhitda piridin kation holida bo‘ladi. Azotdagi musbat zaryad yadroning umumiy elektron zichligini yanada kamaytirib, elektrofil zarrachalarning hujumini qiyinlashtiradi:

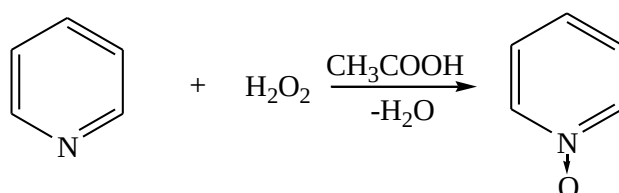


Piridinni 220-230⁰ C da tutovchi sulfat kislota bilan simob sulfat ishtirokida sulfolab, 40 % unum bilan piridin-3-sulfokislota olish mumkin. Piridin 300-350⁰C da simob katalizator ishtirokisiz sulfolanganda ham piridin-3-sulfokislota hosil bo‘ladi, lekin reaksiyaning unumi kam bo‘ladi. Nitrolash uchun esa 300⁰C da temir katalizatorligida piridinning 100% li sulfat kislota dagi eritmasiga kaliy nitratning

nitrat kislotadagi eritmasi ta'sir ettiriladi va kam unum bilan 3-nitropiridin hosil bo'ladi. Piridinni galogenlash ham yuqori haroratda olib boriladi:

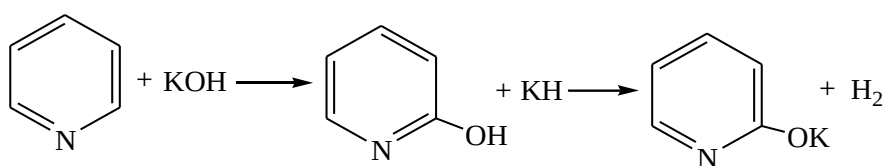


Piridin Fridel-Krafts reaksiyasiga mutlaqo kirishmaydi. Piridin peroksikislotalar yoki sirka kislotada eritmasida vodorod peroksid bilan oksidlanganda piridin-N-oksidi hosil bo'ladi:

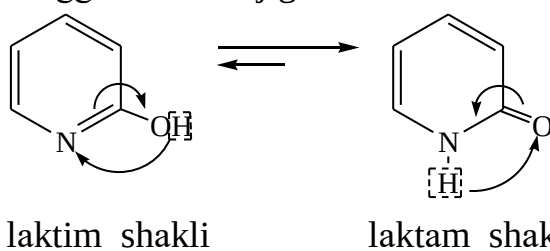


Piridin-N-oksidi piridinga nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

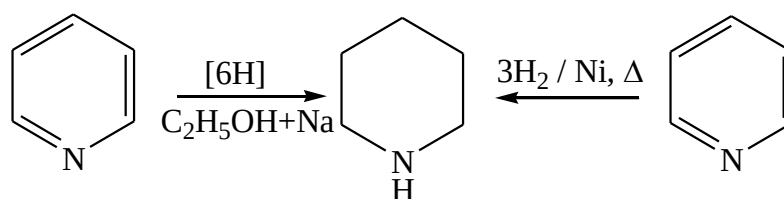
Nukleofil almashinish reaksiyalari. Piridin 300-400°C da quruq o'yuvchi kaliy bilan qizdirilganda 2-gidropiridin (α -gidropiridin) hosil bo'ladi (A. E. Chichibabin):



2-gidropiridin tautomer shakli 2-piridondir, bu laktim-laktam tautomeriyada muvozanat o'ngga kuchli siljigandir.:



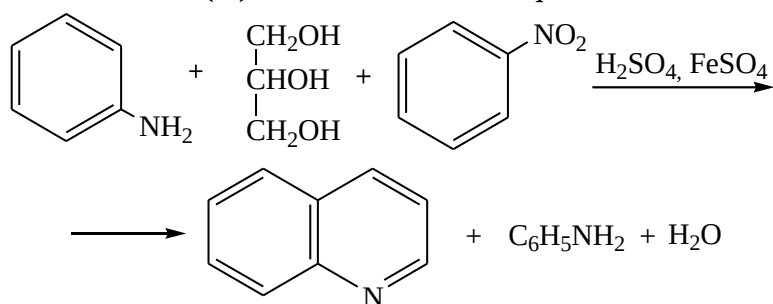
Qaytarilishi. Piridin benzolga nisbatan oson qaytariladi. U piridin spirdagi eritmasiga natriy ta'sir ettirish bilan qaytarilganda (bunday sharoitda benzol qaytarilmaydi) yoki katalitik gidrogenlanganda piperidinga aylanadi:



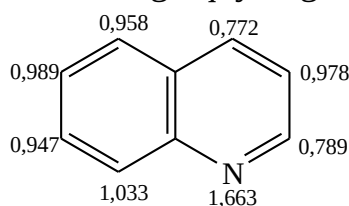
Piperidin suvda eruvchan, rangsiz suyuqlik, 105,6⁰C da qaynaydi, ikkilamchi alifatik amin xossalariga ega U piridinga nisbatan ancha kuchli asos hisoblanadi. Piperidin halqasi (suyuqda) kaliy permanganat eritmasi (kislotali muhitda), xromat angidrid, nitrat kislota singari oksidlovchilar ta'siriga chidamli, lekin qizdirilganda oksidlanish muhitiga qarab asta-sekin turli aminokislotalargacha oksidlanadi. U ikkilamchi alifatik aminlardek nitrozamin, N-alkil va N-atsilli hosilalar beradi. Piridin va piperidin ko'pgina organik reaksiyalarda asosli katalizator sifatida keng qo'llaniladi.

36.5.3. Xinolin va uning hosilalari

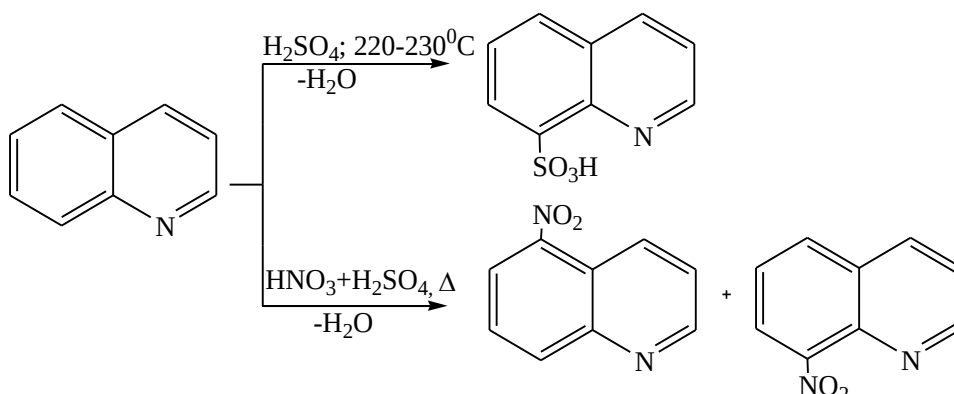
Xinolin 238⁰C da qaynaydigan, o'ziga xos o'tkir hidli, kuchsiz uchlamchi asosdir. Xinolinda benzol va piridin halqalari kondensirlangan, shuning uchun uni boshqacha qilib, α, β-benzopiridin deb aytish mumkin. Xinolin va uning gomologlari toshko'mir smolasidan, shuningdek, sintetik usullar bilan olinadi. Z. Skraup sintezi (1880-yil) bilan xinolin olishda anilin glitserin, konsentrlangan sulfat kislota, nitrobenzol va temir (II)-sulfat ishtirokida qizdiriladi:



Xinolin molekulasida elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:

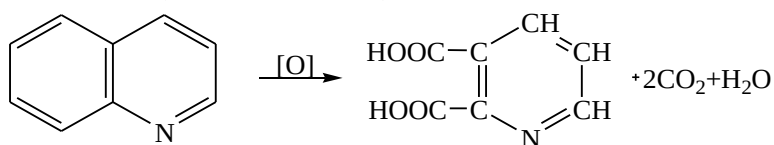


Benzol yadrosida elektron zichligi piridin yadrosidagiga nisbatan yuqori bo'lgani uchun elektrofil reagentlarning hujumi, birinchi navbatda, molekulaning benzol qismiga, nukleofil zarrachalarning hujumi esa piridin qismiga qaratiladi: Masalan, nitrolovchi aralashma ta'sirida 5- va 8-nitroxinolinlar, sulfolaganda esa 8-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi:

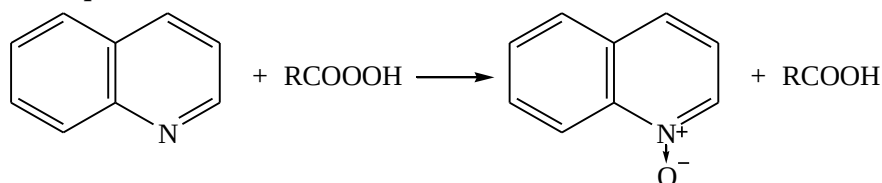


Sulfolash 300°C dan yuqori haroratda olib borilganda 6-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi.

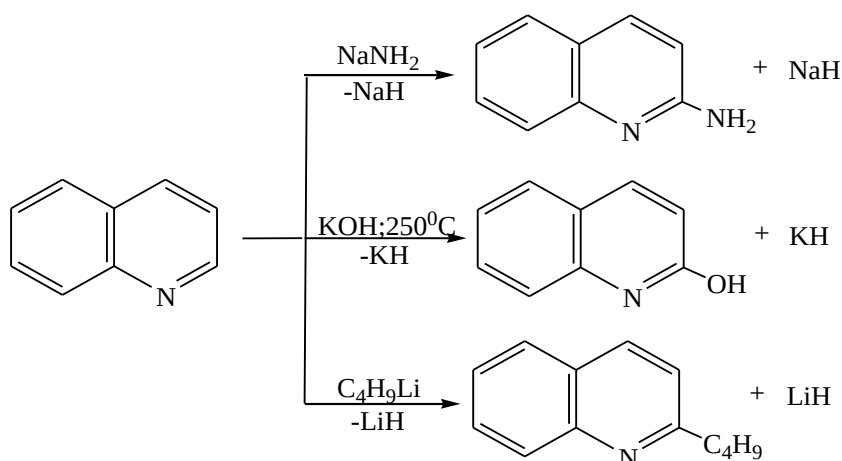
Xinolin kaliy permanganat bilan oksidlanganda benzol halqasi parchalanib, α,β -piridinkarbon kislota (xinolin kislota) hosil bo'ladi:



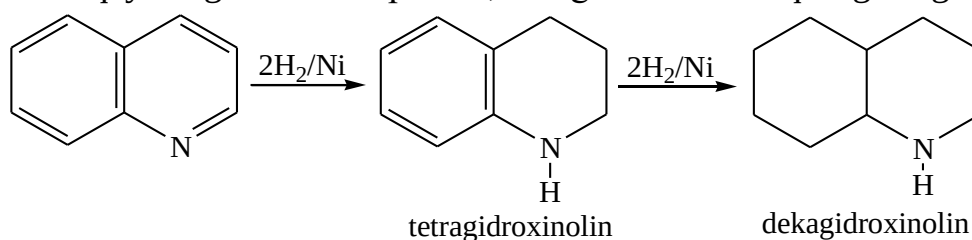
Perkislotalar yoki vodorod peroksidi bilan reaksiyaga kirishganida xinolin-N-oksadini hosil qiladi:



Nukleofil almashinish reaksiyalarida piridin yadrosining α -holati eng faol hisoblanadi:



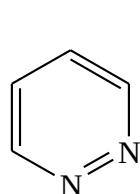
Xinolin qaytarilganda oldin piridin, so'ngra benzol halqasi gidrogenlanadi:



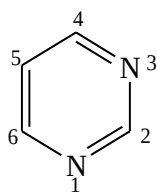
Tetragidroxinolin ko'p xossalari bilan piperidinga, dekagidroxinolin esa ikkilamchi alifatik aminlarga o'xshaydi. Xinolin yadrosi ba'zi alkaloidlar, dorilar molekulasida tarkibiga kiradi.

36.6. Bir necha geteroatomli olti a'zoli geterotsikllar

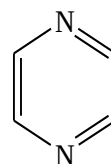
Halqasida ikkita azot atomi bor olti a'zoli geterotsikllarga diazinlar deb ataladi:



piridazin
(1,2-diazin)

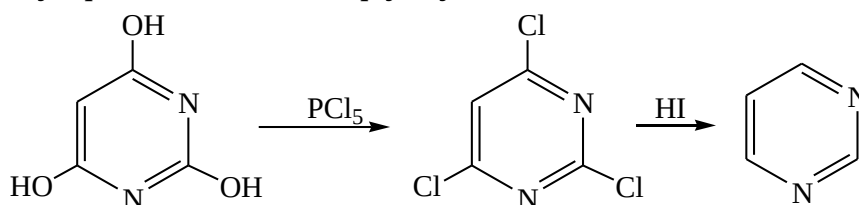


pirimidin
(1,3-diazin)

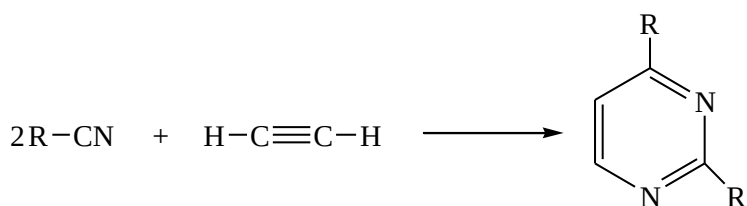


pirazin
(1,4-diazin)

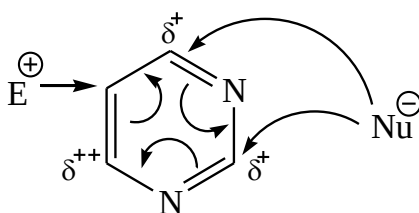
Diazinlardan pirimidin va uning hosilalari katta ahamiyatga ega. Pirimidin yadrosi nuklein kislotalar, kofermentlar, vitaminlar, alkaloidlar, dorivor preparatlar molekulasida tarkibiga kiradi. Pirimidin suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, 21°C da suyuqlanadi, 124°C da qaynaydi. U barbitur kislotadan olinadi:



Pirimidin gomologlari nitrillar bilan atsetilendan sintez qilinadi:

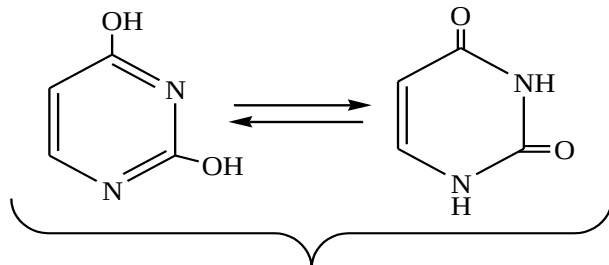


Pirimidin va uning gomologlarining suvdagi eritmaları neytral muhitga ega, lekin kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Pirimidin kimyoviy xossalari ko'ra piridinga o'xshaydi, lekin elektrofil almashinish reaksiyalariga piridindan qiyin kirishadi. Pirimidinning 2-, 4- va 6- holatlarida elektron zichligi ancha kam, 5-holatida esa ko'proq. Shuning uchun ham nukleofil reagentlarning hujumi 2-, 4- va 6-uglerod atomlariga, elektrofil reagentlar hujumi esa 5-uglerod atomiga yo'naltiriladi:

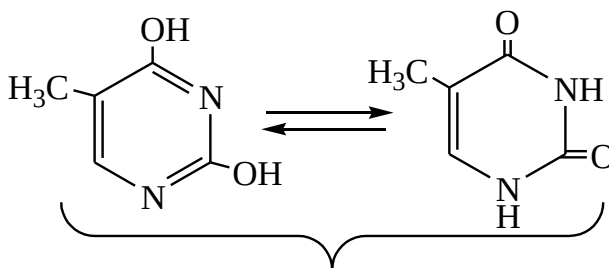


Ribonuklein kislotalar (RNK) gidrolizining oxirgi mahsulotlari – uratsil, timin, tsitozin, adenin, guanin, β -D-2-dezoksiriboza va fosfat kislota hisoblanadi.

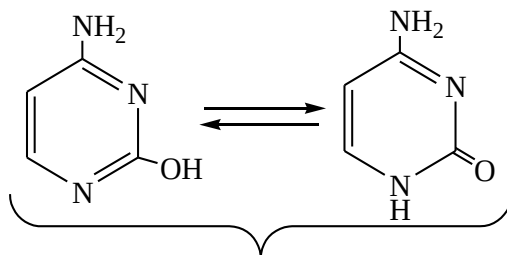
Uratsil, timin va tsitozin pirimidinli asoslar deyiladi :



uratsil



timin

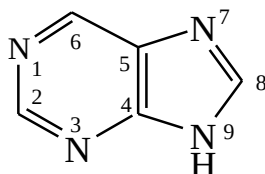


sitozin

Uratsil, timinva sitozin asosan laktam shaklida mavjud. Ularning laktim shakllari esa faqat eritmalarda juda oz miqdorda bo‘ladi, xolos.

Uratsil, timinva sitozin suvda eriydigan, qutbsiz erituvchilarda esa erimaydigan, 300⁰Cdan yuqori haroratda suyuqlanadigan moddalar bo‘lib, sintetik usullar bilan ham olinadi.

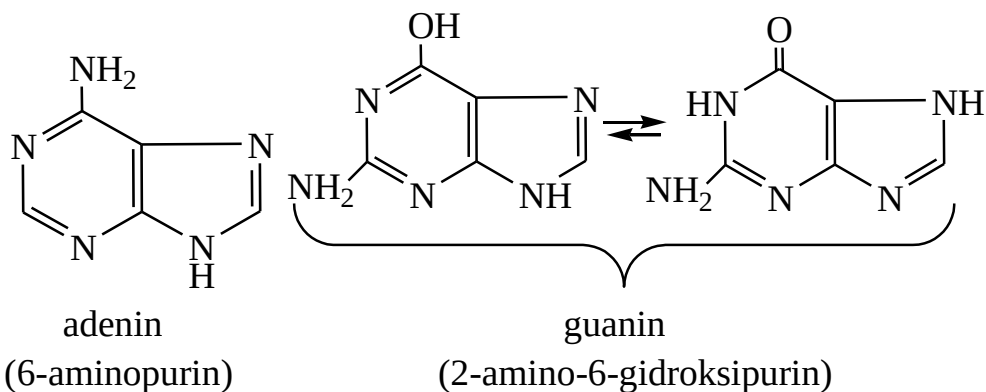
Purin va uning hosilalari. Purin molekulasida pirimidin va imidazol halqalari o‘zaro tutashgan :



Purinda to‘rtta qo‘sh bog‘ning sakkizta π -elektroni va 9-holatdagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti aromatik detset ($4n+2$, $n=2$) hosil qiladi. Uglerod va azot π -elektronlarning bunday mezomer ta‘sirinishuvi natijasida bog‘larning uzunligi o‘zgaradi. Shuning uchun purinda haqiqiy oddiy va qo‘sh bog‘lar yo‘q.

Purin 217⁰C da suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan, oksidlovchilar ta‘siriga chidamli asosdir.

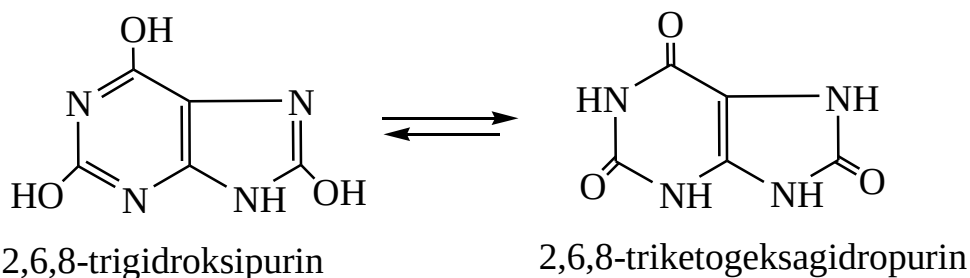
RNK va DNK tarkibida bo‘ladigan purinli asoslar – adenin va guanin purinning eng muhim hosilalaridir:



Adenin – (6-aminopurin) 360–365⁰C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan, rangsiz kristall modda. U sanoatda formamid va POCl₃ dan olinadi. Organik va mikrobiologik sintezda dastlabki modda, tibbiyotda donor qonining konservanti sifatida ishlatiladi.

Guanin –(2-amino-6-gidroksipurin) 365⁰C da suyuqlanadigan, rangsiz kristall modda. U qushlar chiqindisida, baliqlar va sudralib yuruvchilar tangachalarida bo‘ladi. Sintetik guanin 2,6,8-trixlorpurindan yoki boshqa usullar

bilan olinadi. Guaninning okso (laktam) shakli barqaror. Purinning muhim hosilalaridan biri *siydik kislota*dir:



Siydik kislota rangsiz kristall modda, suvda yomon eriydi.

U tirik organizmlarda azot almashinuvining oxirgi mahsuloti hisoblanadi va siydik bilan organizmdan chiqariladi. Qush va sudralib yuruvchilar chiqindisining asosiy qismi, ilonlar chiqindisining esa 90 % i siydik kislotadan iborat. Siydik kislota – tautomer birikma bo‘lib, uning triokso shakli nisbatan barqaror. Siydik kislota purinning turli hosilalarini sintez qilishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi.

37 - BOB. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR (YUMB)

37.1. Yuqori molekulyar birikmalar va ularning o‘ziga xos xususiyatlari

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi XX asrning 60-70-yillarida organik kimyodan ajralib chiqdi va mustaqil fan sifatida yuqori sur‘atlar bilan taraqqiy etmoqda.

Inson uchun birinchi darajali ahamiyatga ega bo‘lgan selluloza, kraxmal, oqsillar, nuklein kislotalar, lignin, pentozanlar kabi **tabiiy biopolimerlar**, shuningdek, o‘zida qimmatli xossalarni mujassamlashtirgani tufayli turmush, texnika, qishloq xo‘jaligi, qurilish, tibbiyot va boshqa sohalarda keng ishlatiladigan plastik massalar, sintetik tolalar, kauchuk va rezinalar, himoya qatlamlari, sintetik elimlar, ion almashtiruvchi smolalar yuqori molekulyar birikmalardir.

Yuqori molekulyar birikmalar polimer (grekcha poly-ko‘p, meros-qism demakdir) moddalar deb ham yuritiladi. Yuqori harorat va turli nurlanishlarga chidamli polimerlar mashinasozlik, avtomobil va aviatsiya sanoati, radioelektronika, kosmik texnologiya va boshqa sohalarda keng ishlatilmoqda.

YUMB kimyosi bo‘yicha olib borilayotgan hozirgi tadqiqotlar noan‘anaviy xossalarga ega bo‘lgan sintetik materiallar va ekologik holatga salbiy ta‘sir ko‘rsatmaydigan polimerlar yaratishga qaratilgan.

Polimerlar tuzilishi va xossalari jihatidan juda turli – tumandir. Shu bilan bir qatorda polimerlarning quyi molekulali birikmalardan farq qiluvchi o‘ziga xos xususiyatlari ham bor. Shu sababli quyi molekulali moddalarni identifikatsiyalashda foydalaniladigan usullarni polimerlarga qo‘llab bo‘lmaydi. Ko‘p polimerlar hatto past bosimda haydalganda ham parchalanadi, qayta kristallash usuli esa ko‘p hollarda kutilgan natijalarni bermaydi.

Erituvchilar sifatida ishlatiladigan quyi molekulali birikmalarda polimerlar odatdagi moddalarga nisbatan sekin eriydi.

Polimer moddalarning molekulyar massasi juda katta (bir necha mingdan bir necha milliongacha) bo‘ladi.

Odatda polimerlar molekulyar massasi turlicha bo‘lgan makromolekulalar aralashmasidan tashkil topgan. Shuning uchun ham polimerlarning molekulyar massasi ularning tarkibiga kirgan ayrim makromolekulalar molekulyar massalarining o‘rtacha qiymatiga tengdir. Masalan, polietilenning molekulyar massasi 20 000 ga teng, deganda, uning molekulyar massalari 17 000, 18 000, 19 000, 20 000, 21 000, 22 000 va hokazoga teng bo‘lgan makromolekulalar aralashmasidan iborat deb tushunish kerak.

Polimerlarning fizikaviy va mexanik xossalari ko‘p jihatdan ularning molekulyar massasiga bog‘liq. Molekulyar massaning ortib borishi bilan kichik molekulalar uchun xarakterli bo‘lgan diffuziya, uchuvchanlik, eritmalaridagi harakatchanlik singari xossalar asta-sekin yo‘qolib, makromolekulalarning o‘ziga xos xususiyatlari (bo‘kuvchanlik, eritmalarining yuqori qovushoqligi, qizdirganda haydalmasdan parchalanishi va hokazo) paydo bo‘ladi.

Polimerlar quyi molekulali moddalardan farqli o‘laroq faqat ikki agregat holatda (qattiq va suyuq) mavjud bo‘la oladi. Polimerlar amorf va kristall bo‘ladi. Ularga z holatda mavjud bo‘la olmaydi.

Polimerlarning xossalariga ularning molekulyar massasi bilan bir qatorda, makromolekulani tashkil qilgan monomer zvenoning tuzilishi, zvenolar tarkibidagi funksional guruhlar (Cl, F, CN, OH) va nihoyat makromolekulaning tuzilishi sezilarli ta’sir ko‘rsatadi.

37.2. Sinflanishi

Olinish usullariga ko‘ra barcha organik polimerlar uch guruhga bo‘linadi.

1.Tabiiy polimerlar yoki biopolimerlar (oqsillar, nuklein kislotalar, selluloza, kraxmal, tabiiy kauchuk va boshqalar).

2.Sintetik polimerlar (polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polistirol va boshqalar).

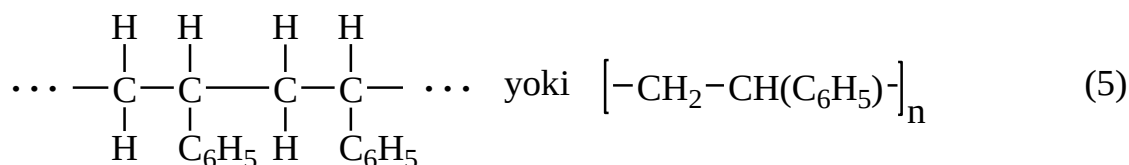
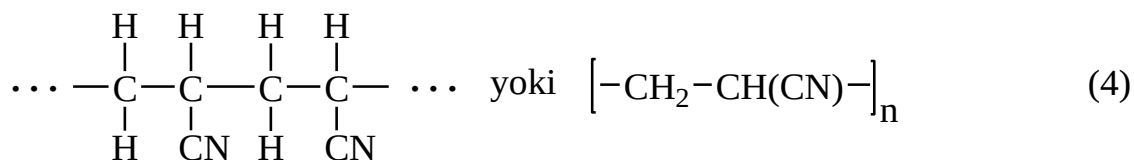
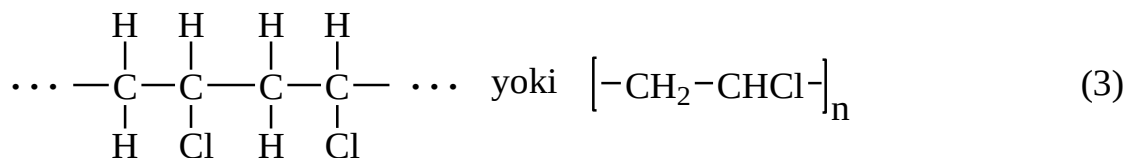
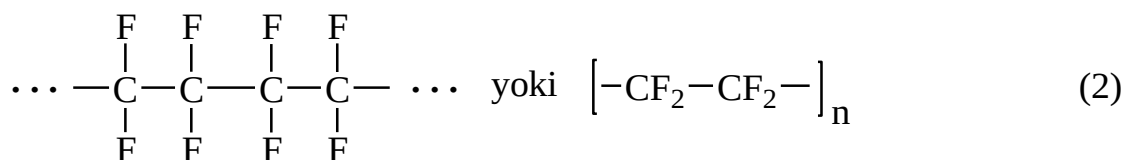
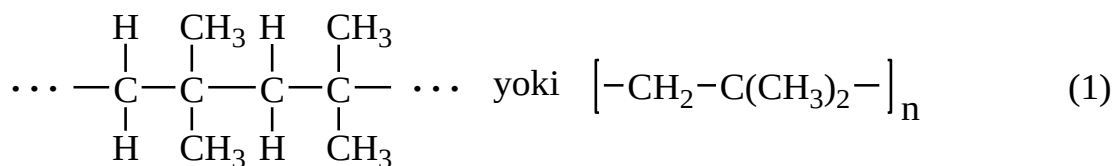
3. Tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash yo'li bilan olinadigan **sun'iy polimerlar** (selluloza efirlari, xlorlangan tabiiy kauchuk va hokazo).

Asosiy makromolekulyar zanjirining kimyoviy tarkibiga ko'ra polimerlar ikkita katta sinfga bo'linadi:

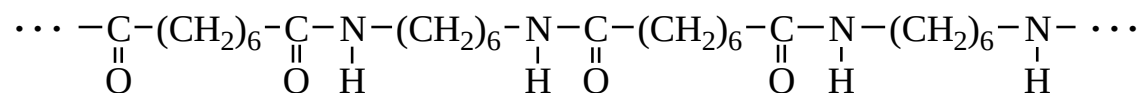
1. Makromolekulyar zanjiri bir xil element atomlaridan tuzilgan **gomozanjirli** polimerlar.

2. Makromolekulyar zanjiri turli xil element atomlarini saqlagan **geterozanjirli** polimerlar.

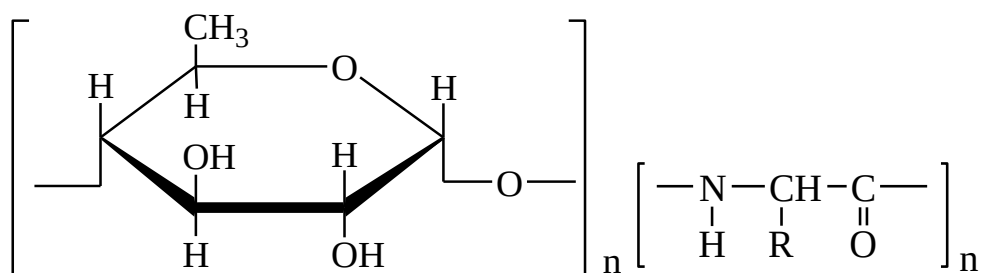
Makromolekulyar zanjiri faqat uglerod atomlaridan tuzilgan **karbozanjirli** polimerlar ko'p tarqalgan. Masalan, poliizobutilen (1), politetraftoretlen (2), polivinilxlorid (3), poliakrilonitril (4), polistirol (5) karbozanjirli polimerlar bo'lib, quyidagi tuzilishga ega:



Getero zanjirli polimerlar o'z navbatida ikki guruhga bo'linadi. Birinchi guruhga makromolekulalarining asosiy zanjirida uglerod atomlaridan tashqari kislorod, azot, oltingugurt, kremniy va boshqa element atomlarini saqlagan polimerlar kiradi:



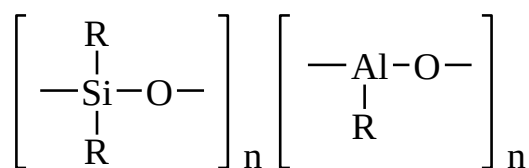
poligeksametilenadipamid (naylon 6,6)



Polisaxaridlar

Polipeptidlar

Bosh zanjiri noorganik, yon zanjirlari esa organik tabiatga ega polimerlar geterozanjirli polimerlarning ikkinchi guruhiga kiritiladi:



Polisiloksanlar Polialyumoksanlar

Polimerlar qizdirilganda o'zgarish holatiga qarab, **termoplastik** va **termoreaktiv** polimerlarga bo'linadi.

Termoplastik polimerlar odatdagi sharoitda qattiq bo'lib, qizdirilganda yumshaydi va qovushoq-oquvchan holatga o'tadi, sovutilganda esa dastlabki xossalarini saqlagani holda qaytadan qattiq holatga o'tadi. Polimerlarning bunday bir holatdan ikkinchi holatga o'tishida deyarli hech qanday kimyoviy o'zgarish sodir bo'lmaydi, shuning uchun ham bu jarayon bir necha marta takrorlanishi mumkin. Termoplastik polimerlarning bu xususiyati ularni qayta ishlashda katta ahamiyatga ega. Termoplastik polimerlarga polietilen, polipropilen, polistirol, poliakril efirlar va boshqalar misol bo'la oladi.

Termoreaktiv polimerlar qizdirilganda oldin suyuqlanadi, so'ngra esa erimaydigan va suyuqlanmaydigan qattiq materialga aylanadi. Yuqori harorat ta'sirida va bosim ostida termoreaktiv polimerlarning chiziqsimon makromolekulalari bir-biriga kimyoviy ta'sir etib tikiladi va to'rsimon tuzilishga ega bo'ladi. Bu jarayon qaytmasdir, ya'ni polimerlarning dastlabki xossalari qayta tiklanmaydi. Bunday termoreaktiv polimerlarga fenol-formaldegidli, mochevina-formaldegidli va boshqa smolalar misol bo'ladi.

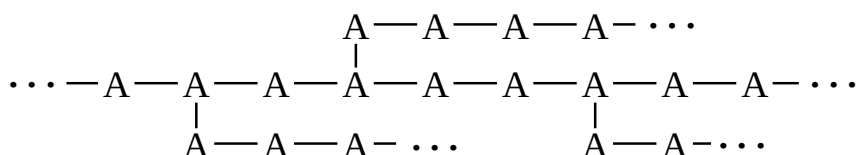
Polimerlar makromolekularining tuzilishiga ko'ra **chiziqsimon**, **tarmoqlangan** va **fazoviy** tuzilishga ega polimerlarga bo'linadi.

Chiziqsimon polimerlar makromolekularida har bir elementar zveno (A) faqat ikkita qo'shni zveno bilan bog'lanib, tarmoqlanmagan to'g'ri zanjirni hosil qiladi:

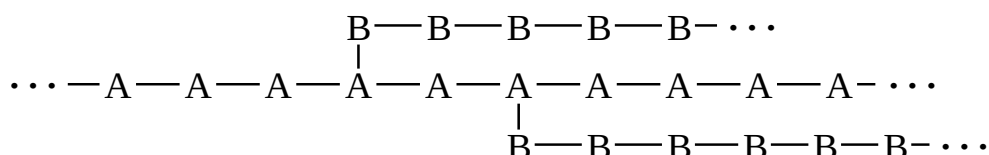


Chiziqsimon makromolekulalarning uzunligi eniga nisbatan minglab marta kattadir. Chiziqsimon polimerlar pishiq tola va plyonkalar hosil qilish qobiliyatiga ega bo'lishi, eruvchanligi, yuqori elastikligi, qizdirilganda suyuqlanishi singari o'ziga xos xususiyatlari bilan ajralib turadi. Selluloza, amiloza, tabiiy kauchuk va uning sintetik analoglari, poliamidlar, prolialkenlar, polivinilxlorid, kapron va hokazo polimerlar chiziqsimon tuzilishga ega.

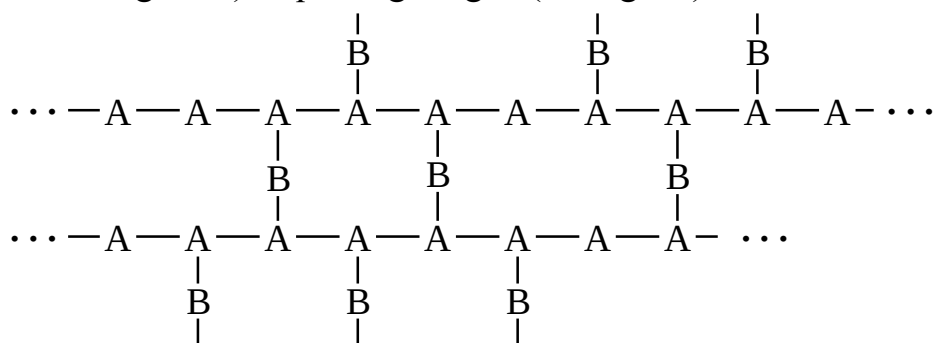
Tarmoqlangan polimerlarda yon zanjirlar asosiy zanjir bilan kimyoviy bog'langan:



Kraxmal amilopektini, ba'zi sintetik polimerlar hamda quyidagicha tuzilishga ega sopolimerlar to'rsimon polimerlardir:



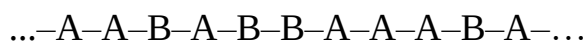
Fazoviy tuzilishga ega polimerlarda uzun chiziqsimon makromolekulalarning zanjirlari bir-biri bilan ko'p sonli kimyoviy bog'lar (atomlar yoki atomlar guruhi) orqali bog'langan («tikilgan») bo'ladi:



Fazoviy polimerlar chiziqsimon va tarmoqlangan polimerlardan farq qilib, hech qanday erituvchida erimaydi, qizdirilganda parchalanmasdan suyuqlanmaydi, qattiq va mo'rt bo'ladi. Fenol-formaldegidli, anilin-formaldegidli va gliftal smolalar, kauchukni vulkanlash orqali olinadigan rezina fazoviy tuzilishli polimerlarga misol bo'la oladi.

Monomer zvenolarining makromolekulada joylashish tartibiga qarab **sopolimerlar** ham bir necha tipga bo'linadi.

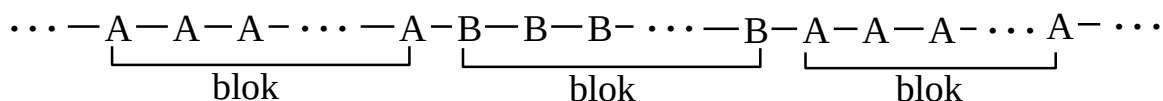
1.Elementar zvenolari tartibsiz joylashgan sopolimerlar:



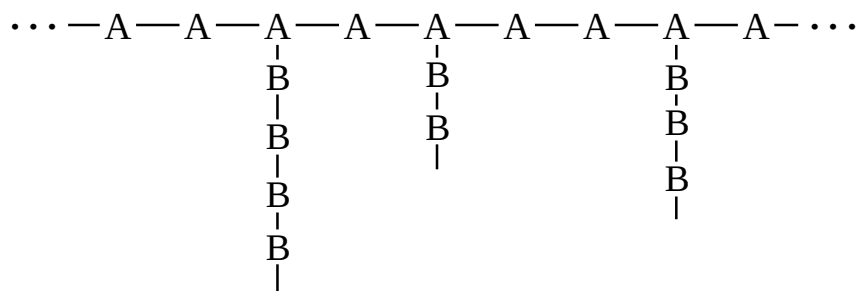
2.Elementar zvenolari muayyan tartibda joylashgan sopolimerlar:



3. Blok-sopolimerlar. Bu polimerlarning makromolekularida bir xil monomer zvenolaridan tuzilgan uchastkalar (blokklar) navbatlashib joylashadi:



4. Asosiy zanjir bir monomer zvenolaridan, yon zanjirlar esa boshqa monomer zvenolaridan iborat bo'lgan tarmoqlangan sopolimerlar:



37.3. Nomlanishi

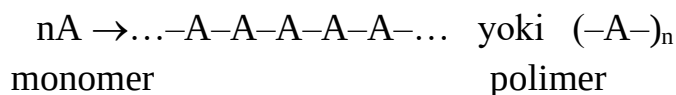
Karbozanjirli polimerlarni nomlashda dastlabki monomer nomiga **poli-**old qo'shimchasi qo'shiladi. Masalan, polietilen, polivinilxlorid, polistirol va hokazo

Geterozanjirli polimerlarning nomlari tegishli birikma sinfining nomi va poli- old qo'shimchasidan hosil qilinadi. Masalan, poliefirlar, poliuretanlar, poliamidlar va hokazo

37.4. Polimerlarning sintezi

Polimerlarning sintezi ikki etap (monomerlarni olish va ularni polimerlarga aylantirish) dan iborat. Ikkinchi etap ikkita asosiy usul – monomerlarning polimerlanishi yoki ularning polikondensat-lanishi orqali amalga oshiriladi.

Polimerlanish bir necha monomer molekularining o'zaro kimyoviy birikib, polimer molekularini hosil qilish jarayonidir. Monomer molekulasini shartli ravishda A bilan belgilab, polimerlanish reaksiyasining umumiy sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Buyerda n-polimerlanish darajasi.

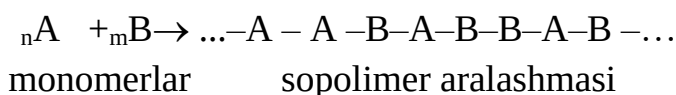
Polimerlanish molekulararo birikish reaksiyasi bo'lib, unda polimerdan tashqari hech qanday atom yoki atomlar guruhi hosil bo'lmaydi. Olingan monomer va uning polimerlanish mahsuloti bir xil elementar tarkibga ega bo'lib, hosil

bo'lgan polimerning molekulyar massasi reaksiyaga kirishgan monomerlar molekulyar massalarining yig'indisiga teng bo'ladi.

Etilen, propilen, izobutilen, vinilxlorid, viniletilefir, vinilatsetat, akrilonitril, 1,3-butadiyen, izopren, xloropren, atsetilen, dixloratsetilen, diatsetilen, diyodatsetilen, formaldegid, atsetaldegid, etilenoksidi, propilenoksidi, etilenimin, laktonlar, laktamlar va hokazolar polimerlanishga qobiliyati bo'lgan monomer moddalaridir.

Bu monomerlar molekularidagi qo'sh bog' va uch bog'larning uzilishi yoki alkenlar oksidlari va iminlardagi beqaror halqalarning ochilishi hisobiga polimerlanish jarayoni sodir bo'ladi.

Agar polimerlarning hosil bo'lish jarayonida ikki yoki bir necha xil monomer ishtirok etsa, bunday polimerlanish birga polimerlanish yoki **sopolimerlanish**, hosil bo'lgan polimerlar esa **sopolimerlar** deyiladi:



Polikondensatlanish reaksiyalarida polimerning hosil bo'lishi monomerlar tarkibiga kirgan funksional guruhlar ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$ va hokazo) ning reaksiyaga kirishuvi tufayli amalga oshadi va reaksiya natijasida polimerdan tashqari suv, vodorodxlorid, ammiak, spirt singari quyi molekulali moddalar ham ajralib chiqadi. Shuning uchun ham polikondensatlanish reaksiyasi orqali olinadigan polimerlarning molekulyar massasi dastlabki olingan monomerlarning molekulyar massasi yig'indisidan kichik bo'ladi.

Polikondensatlanish reaksiyasiga kirishadigan monomerlar kamida bifunksional bo'lishi kerak.

Adipin kislota, ikki asosli aromatik va to'yinmagan kislotalar, geksametilendiamin, etilenglikol, aminokislotalar va boshqa bifunksional birikmalar polikondensatlanish reaksiyalarida monomerlar sifatida keng ishlatiladi.

Polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash

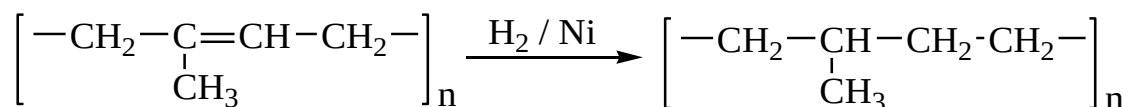
YuMBlarning kimyoviy aylanishlari quyi molekulali moddalarning reaksiyalaridan prinsipial farq qilmaydi. Lekin polimerlarning xossalriga makromolekulalarning o'lchami va tuzilishi katta ta'sir ko'rsatadi. Turli quyi molekulali moddalar bilan reaksiyaga kirishganda, polimerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari o'zgarib, mutlaqo yangi xossalarga ega birikmalar, hatto YuMBlarning yangi sinflari hosil bo'ladi. Polimerlarni modifikatsiyalash (kimyoviy reaksiyalarga kiritish) orqali, dastlabki monomerlardan bevosita sintez qilib bo'lmaydigan mahsulotlarni olish mumkin.

Polimeranalogik aylanishlar (polimerzanjiri elementar zvenolarining reaksiyalari) va makromolekulyar reaksiyalar polimer kimyoviy tarkibini keskin o'zgarishiga olib keladi.

Polimeranalogik aylanishlarda makromolekulyar zanjirining shakli va uzunligi, ya'ni polimerlanish darajasi o'zgarishidan, polimer kimyoviy tarkibining o'zgarishi sodir bo'ladi. Bunda dastlabki va hosil bo'ladigan birikmalar **polimeranaloglar** deyiladi.

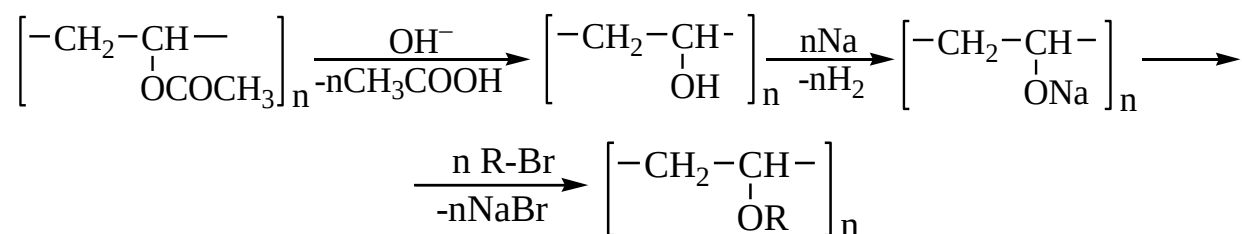
Ba'zi tabiiy polimerlar (masalan, selluloza)ning polimer-analogik aylanishlari yaxshi o'rganilgan. Sellulozadan olinadigan oddiy va murakkab efirlar plastmassalar, tolalar, plyonkalar, laklar va boshqa materiallar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Polimeranalogik aylanishlar nafaqat tabiiy, balki sintetik polimerlar uchun ham xos. Masalan, poliizoprenni to'liq gidrogenlab, mutlaqo boshqa xossalarga ega bo'lgan polimer olinadi:



Bu polimer poliizoprendan oksidlovchilar (masalan, ozon) ta'siriga yuqori barqarorligi bilan farq qiladi.

Polivinilatsetatdan sintez qilinadigan polivinilsirtini boshqa polimerlarga aylantirish mumkin:

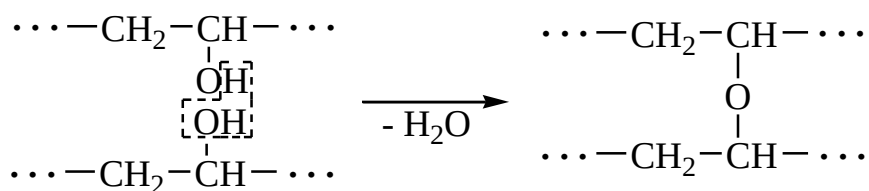


Tabiiy kauchukka xlor bilan ishlov berib, olinadigan xlorlangan kauchuk korroziyaga chidamli qoplamalar olish uchun ishlatiladi.

Shunday qilib, polimeranalogik aylanishlarni qo'llash polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash va yangi polimer materiallarni olish uchun katta imkoniyatlar yaratadi.

Makromolekulyar reaksiyalarda polimerlarning polimerlanish darajasi (ba'zan, polimer asosiy zanjirining tuzilishi ham) o'zgaradi.

Bu reaksiyalar natijasida fazoviy tuzilishli polimerlar hosil bo'ladi va polimerning molekulyar massasi oshadi. Masalan, quyi molekulali modda ishtirokida ikkita makromolekula o'zaro ta'sirlashadi («tikiladi»):



Kauchuklarni vulkanlash jarayoni ham, makromolekulyar reaksiyalarga tipik misoldir.

Endi ba'zi muhim tabiiy va sintetik polimerlarning olinishi, xarakterli xossalari va ishlatilish sohalari bilan tanishamiz.

37.5. Tabiiy yuqori molekulyar birikmalar

Muhim tabiiy yuqori molekulyar birikmalar (biopolimerlar) dan kraxmal, selluloza, oqsillar va tabiiy kauchuk bilan batafsil tanishdik. Endi kollagen va xitin bilan qisqacha tanishamiz.

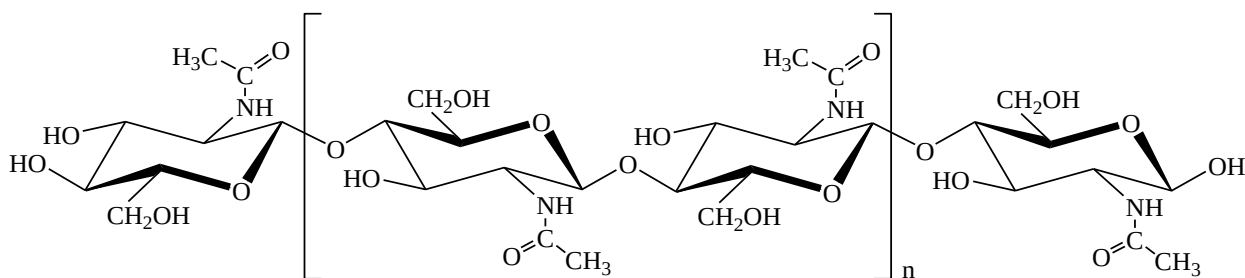
Kollagen (grekcha kolla-yelim va -genes-tug'ma) skleroproteinlarga mansub fibrilyar oqsil bo'lib, hayvonlar biriktiruvchi to'qimasi (teri, pay, tog'ay, suyak va hokazo) asosini tashkil etadi va uning mustahkamligini ta'minlaydi. U hayvonlar dunyosida keng tarqalgan bo'lib, sut emizuvchilarda oqsillar umumiy massasining qariyb 30 foizi kollagenga to'g'ri keladi.

Kollagen molekulasi (molekulyar massasi qariyb 300 ming, uzunligi 300 nm, qalinligi 1,5 nm) α -aminokislotalar qoldiqlarining uchta α -zanjiridan iborat. U organizmlar uchun muhim biologik ahamiyatga ega. Shuning uchun kollagen strukturasi va funksiyasining buzilishi biriktiruvchi to'qimaning qator kasalliklariga olib keladi.

Kollagendan olinadigan jelatina oziq-ovqat sanoatida, fotografiya materiallarini tayyorlashda, mikrobiologiyada (mikroorganizmlarni ko'paytirishda muhit sifatida) ishlatiladi.

Xitin hasharotlar va qisqichbaqasimonlar tashqi skeleti, shuningdek, ko'pchilik zamburug'lar hujayra devorining asosiy komponentini tashkil etgan aminopolisaxariddir.

Xitin suvda, kislota va ishqorlarda eriydi. U tuzilishi jihatidan sellulozaga o'xshaydi. Faqat selluloza molekulasidagi β -glyukoza qoldig'ining 2-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhi o'rnida xitinda atsetilaminoguruh borligi bilangina farq qiladi.



Xitin

37.6. Plastmassalar

Plastmassalar (konstruksion plastiklar)ni olishda polimerlar bog'lovchi komponentlar funksiyasini bajaradi.

Ko'pchilik plastmassalarni ishlab chiqarishda sintetik polimerlarga to'ldirgich, plastifikator, stabilizator, erituvchi, bo'yoq va hokazolar qo'shiladi.

To'ldirgichlar (gips, grafit, kaolin, asbest, paxta chiqindilari, shisha tolasi, qurum va boshqa arzon mahsulotlar) plastmassalarning qattiqligi, mexanik puxtaligi, organik erituvchilar, kislotalar singari agressiv moddalar ta'siriga barqarorligini oshirish va ularning tannarxini arzonlashtirish maqsadida, **plastifikatorlar** (ftal, adipin va sebatsin kislotalarning dibutil yoki dioktil efirlari va boshqalar) esa plastikligini oshirib, ulardan buyumlar tayyorlashni osonlashtirish uchun qo'shiladi.

Stabilizatorlar polimerning havodagi kislorod, yorug'lik nuri va boshqa omillar ta'sirida parchalanish, oksidlanish, kondensatsiya reaksiyalariga chidamliligini oshiradi.

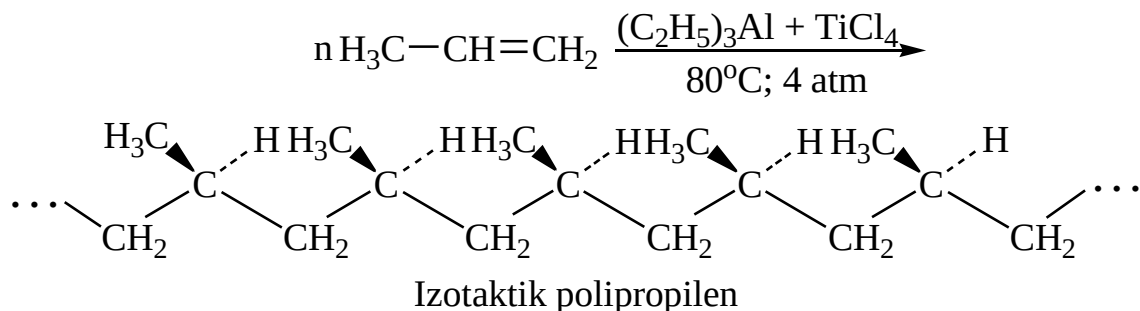
Polietilen $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ etilenning radikal polimerlanish mahsulotidir. U qattiq, yarim tiniq modda bo'lib, odatdagi organik erituvchilarda erimaydi, past haroratga (-70°C gacha) chidamli. Polietilenning olinishi va ishlatilishi oldingi mavzuda bayon qilingan.

Polipropilen $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ oq rangli, tiniq modda bo'lib, polietilenga nisbatan yengil, lekin mustahkam va issiqqa chidamli ($160-170^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi), yaxshi dielektrikdir. U yuqori sifatli elektroizolyatsiya qoplama, elektro- va radio apparatura detallari, plyonkalar, suvda chirimaydigan arqonlar, baliq ovlash to'rlari, idishlar va boshqa buyumlar tayyorlashda keng ishlatiladi.

Polipropilenning muhim fizikaviy, kimyoviy va mexanikaviy xossalari (mustahkamligi, issiqqa, uzilishga va kimyoviy reagentlarga chidamliligi) uning fazoviy tuzilishidan kelib chiqadi.

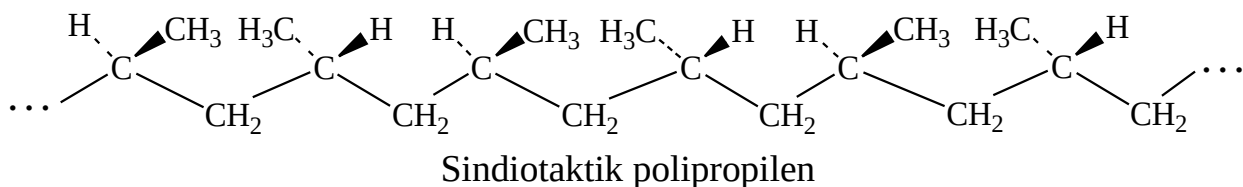
Polipropilen makromolekulasi stereoregulyar tuzilishga ega bo'lib, uning skeletini hosil qilgan barcha uglerod atomlari bir tekislikda yotadi, metil guruhlari esa bu tekislikka nisbatan fazoda muayyan tartibda joylashgan bo'ladi.

Propilenning **Sigler-Natta katalizatori** $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$ ishtirokida polimerlanishidan stereoregulyar tuzilishga ega **izotaktik** polipropilen hosil bo'ladi:



Izotaktik (grekcha «izos» - bir xil, «taks» - tartib so'zlaridan olingan) polipropilenda barcha metil guruhlari asosiy polimer zanjiri tekisligining bir tomonida joylashgan.

Propilenning $(C_2H_5)_3Al$ va VCl_4 aralashmasi katalizatorligida polimerlanishidan stereoregulyar tuzilishli sindiotaktik polipropilen hosil bo'ladi:

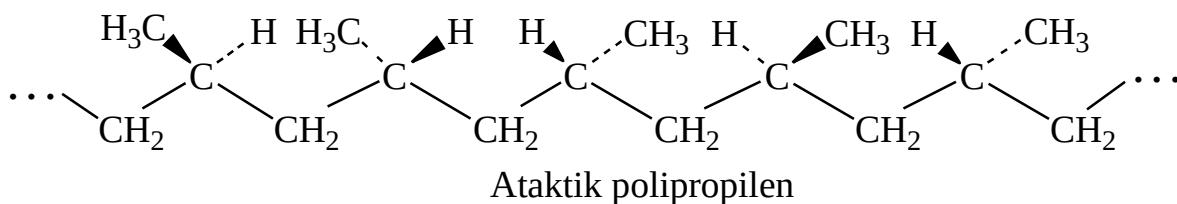


Sindiotaktik (grekcha «sin» - birgalikda, «dio» - ikkinchi so'zlaridan olingan) polipropilenda metil guruhlari polimer zanjiri tekisligining ikki tomonida navbat bilan tartibli joylashgan.

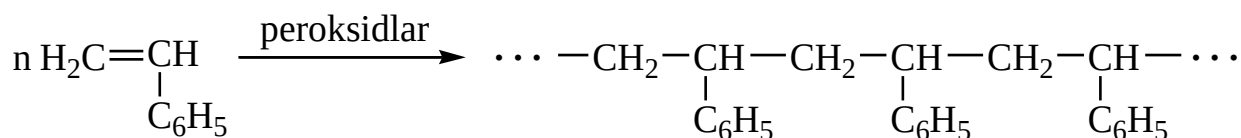
Stereoregulyar (izotaktik va sindiotaktik) polipropilenda makromolekulalar bir-biriga zichroq yondoshadi va ular o'rtasidagi o'zaro tortishuv kuchlari o'sadi. Bu esa polimerning pishiqligi va issiqqa chidamliligini oshiradi.

Qimmatli xossalarga ega bo'lgan stereoregulyar polimerlar olish reaksiyalarini o'rganganliklari va ularni sanoat miqyosida tatbiq qilganliklari uchun Germaniyalik K.Sigler va Italiyalik J.Natta 1963-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi.

Propilenni yuqori bosim ostida polimerlaganda metil guruhlari fazoda tartibsiz joylashgan, amalda foydali xossalarga ega bo'lmagan **ataktik** polipropilen hosil bo'ladi:



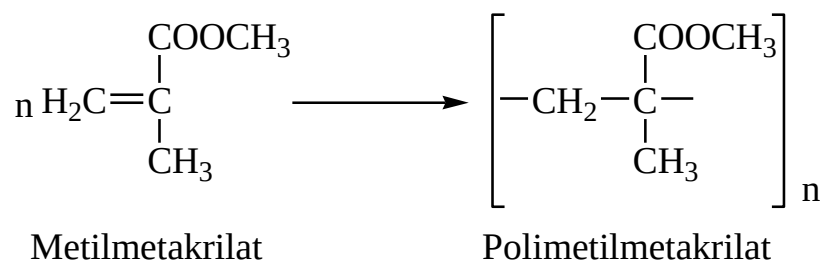
Polistirol stirolni peroksidli initsiatorlar ishtirokida radikal polimerlash bilan olinadi:



Polistirolning o'rtacha molekulyar massasi 250-350 mingga teng. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida olingan polistirol izotaktik tuzilishga ega.

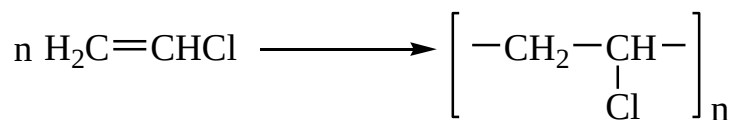
Polistirol-qattiq, tiniq material bo'lib, ko'p organik erituvchilarda eriydi, oson bo'yaladi. U elektroizolyatsion material sifatida asbob va mashinasozlikda, radio va elektrotexnikada ishlatiladi. Undan penoplastlar, uy-ro'zg'or buyumlari tayyorlanadi. Penopolistirol qurilishda va transportda qo'llaniladi. Zarbaga chidamli polistirol mashina va asbobsozlikda yog'och, rangli va qorametallar o'rnida konstruksion material sifatida foydalaniladi.

Polimetilmetakrilat metilmerakrilatning radikal polimerlanishi bilan olinadi:



Polimetilmetakrilat- agressiv moddalar ta'siriga chidamli, tiniq polimer bo'lib, ko'pchilik organik erituvchilarda eriydi, ko'p ranglarga bo'yaladi. Polimetilmetakrilatdan «organik shisha» yoki pleksiglas tayyorlanadi. Organik shisha oddiy shishaga nisbatan shaffof va mustahkam bo'lgani uchun soatsozlikda, samolyotlar va mashinalarning salonlari uchun shishalar, shuningdek, optik shisha, linza va prizmalar tayyorlashda keng ishlatiladi. Undan lazer texnikasida va tish protezlari tayyorlashda konstruksion material sifatida foydalaniladi.

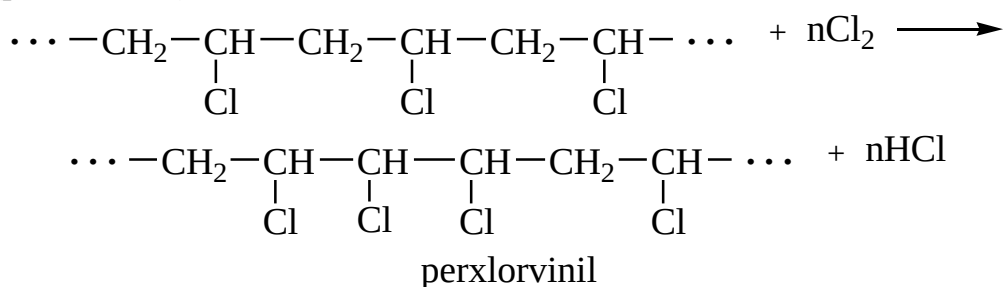
Polivinilxlorid (PVX) vinil xloridni radikal polimerlash bilan olinadi:



PVX molekulyar massasi 300 000-1500 000 ga teng oq kukunsimon modda bo'lib, issiqqa chidamsizdir (110-120°Cda parchalanadi). U siklogeksanon, tetragidrofuran va dimetilfor-mamidga eriydi.

PVX sanoatda plastifikator qo'shilgan va qo'shilmagan holda ishlab chiqariladi. Plastifikator qo'shilmagan (qattiq) PVX **viniplast** deb ataladi. Viniplast PVX ga 2-3% stabilizator (qo'rg'oshin atsetat yoki kalsiystearinat va boshqa moddalar) aralashtirib, qizdirish yo'li bilan olinadi. Viniplast mexanikaviy puxtaligi va kimyoviy barqarorligi bilan ajralib turadi. U cho'yandan 5 marta, qo'rg'oshindan 8 marta yengil, issiqlikni kam o'tkazadi. Uning issiqlik o'tkazuvchanligi po'latdan 200 martakam, bu jihatdan u yog'ochga yaqin.

Viniplastdan elektroliz vannalarining ichini qoplash uchun qoplamalar, kislotaga bug'larini so'rib oluvchi ventilyatsion qurilmalar, kislotaga va ishqorlar uchun rezervuarlar, akkumulyatorlarning detallari, elektr asboblarning qismlari va boshqa buyumlar tayyorlanadi. PVXning ko'pchilik qismi plastifikator qo'shilgan (yumshoq PVX) holda ishlab chiqariladi va undan linoleum, elektr kabellari, sun'iy teri, o'yinchoqlar, sport mollari, skatertlar, pardalar va hokazolar tayyorlanadi. 60-100°Cda PVXning tetraxloretdagi eritmasidan xlorini o'tkazib, **xlorin** (perxlorvinil) tolasi olinadi.

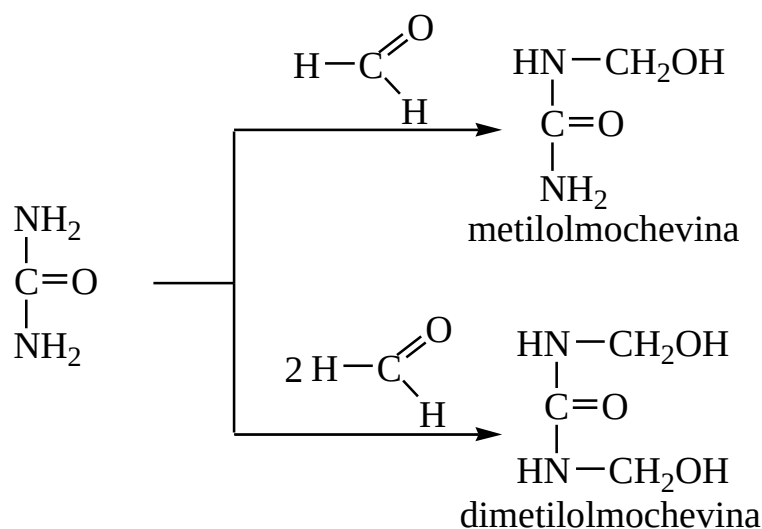


Xlorin tolasi yonmaydi, unga mikroorganizmlar, kislotaga va ishqorlar ta'sir qilmaydi. Shuning uchun undan texnik to'qimalar, sun'iy teri, baliq ovlash to'rlari, maxsus kiyimlar, gilamlar va hokazolar ishlab chiqariladi.

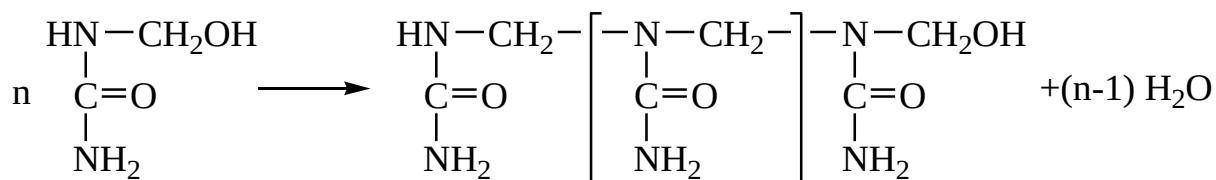
Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha PVX boshqa polimer materiallar orasida faqat polietilendan keyingi o'rinda turadi.

Fenolformaldegidli smolalar oldingi mavzularda berilgan.

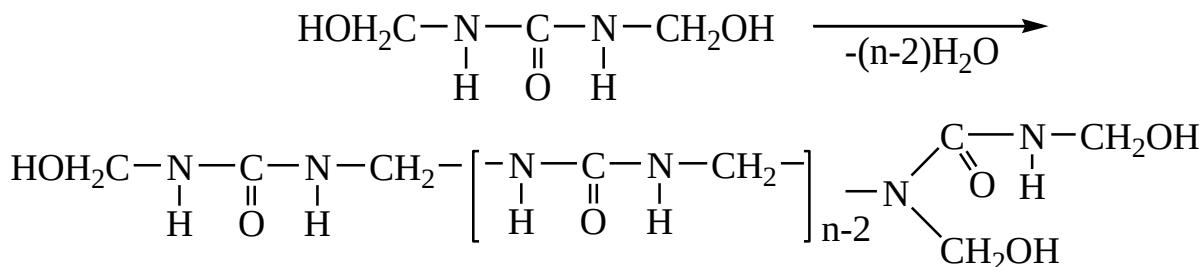
Mochevina formaldegidli smolalar. Bu smolalarni olish uchun 100°C harorat va bosim ostida mochevinaning suvdagi eritmasiga formaldegid ta'sir ettiriladi. Bunda avval monometilol mochevina yoki dimetilolmochevina olinadi:



Monometilolmochevinadan quyidagi tuzilishga ega smola hosil bo‘ladi:



Dimetilolmochevinadan chiziqsimon va siklik zvenoli smolalar olinadi. Chiziqsimon tuzilgan smolalar hosil bo‘lishini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



Mochevina formaldegidli smolalardan devor va to‘siqlar uchun rangli qoplama va bezak materiallar, uy-ro‘zg‘or buyumlari (quti, tarelka, stakan, stollampalari, abajur, shuningdek, telefon qutisi va trubkasi, elektrotexnika buyumlari va hokazolar) tayyorlashda foydalaniladi.

37.7. Tolalar

Uzunligi ko‘ndalang kesimidan bir necha marta katta bo‘lgan birikmalar tolalar deb ataladi. Tolalarning ko‘ndalang kesimi juda kichik bo‘lib, odatda mikronlar bilan o‘lchanadi. Tolalar olinishiga qarab tabiiy va kimyoviy tolalarga bo‘linadi. Tabiiy tolalar sellulozali (paxta, lub, zig‘ir) va oqsilli (jun, ipak) bo‘ladi.

Kimyoviy tolalarning ko‘pchiligi tabiiy tolalarda bo‘lmagan xossalarga ega. Ular kimyoviy jihatdan barqaror, yuqori harorat, yorug‘lik va suv ta‘siriga chidamli, chirimaydi, ularga mikroorganizmlar ta‘sir etmaydi va kuya tushmaydi.

Kimyoviy tolalar sun‘iy va sintetik tolalarga bo‘linadi.

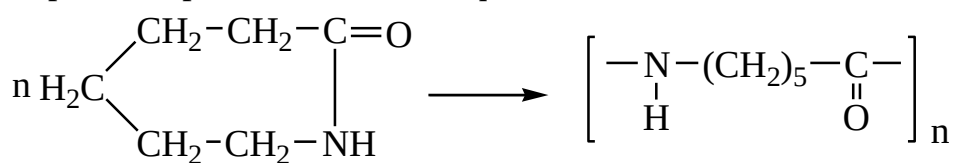
Sun'iy (viskoza, mis-ammiakli, atsetatli, triatsetatli) tolalar tabiiy polimerlar (odatda, selluloza)ni kimyoviy qayta ishlash bilan, sintetik tolalar esa chiziqsimon tuzilishli termoplastik polimerlardan olinadi.

Sun'iy tolalar orasida yog'och sellulozasidan olinadigan (oldingi mavzuga qarang) viskoza va atsetatli tolalar muhimdir.

Hozirgi kunda sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan sintetik tolalardan **poliamid, poliefir** va **poliakril** tolalar ayniqsa katta ahamiyatga ega.

Poliamid tolalar monomer zvenolari amid guruhlari orqali bog'langan yuqori molekulyar sintetik materiallardir. Sanoatda sintetik poliamidlar (kapron, anid, enant va boshqalar) ko'p miqdorda ishlab chiqariladi.

Kapron (naylon -6).ε-Kaprolaktam-ε-aminokapronkislota (oldingi mavzularda) laktami ozroq suv ishtirokida 240-270°Cda qizdirilsa, polimerlanib poli-ε-kaproamid hosil qilinadi:



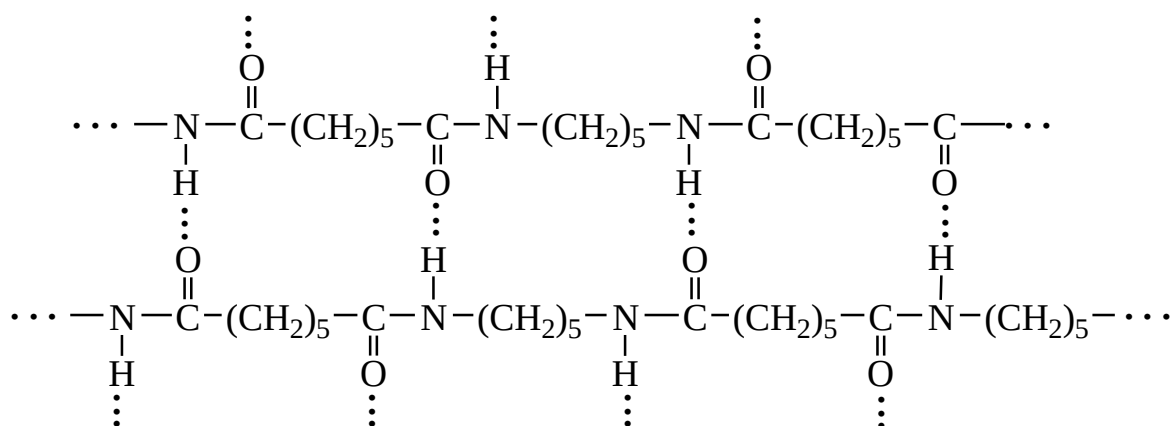
ε-kaprolaktam-poli-ε-kaproamid

Kapron tolasini olish uchun bu smola suyuqlantirilib, filera orqali siqib o'tkaziladi.

Kapron tuzilishi bilan jun oqsili tarkibidagi polipeptid zanjiriga o'xshaydi.

Kapron boshqacha naylon-6 deb ham yuritiladi, chunki ε-kapron kislota H₂N(CH₂)₅COOH da 6 ta uglerod atomi bor.

Kapronda polimer zanjirlarining parallel joylashganligi makromolekulalarning >N-H va karbonil guruhlari orasida vodorod bog'lanish hosil bo'lishi uchun imkoniyat yaratadi:



Bu bog‘lar kapron makromolekulasining barqarorligini oshiradi. Shuning uchun kapron tola pishiqligi, emirilishga chidamliligi va egiluvchanligi bilan tabiiy tolalardan ancha ustun turadi.

Kapronidan cho‘ziluvchan cho‘milish kiyimlari, sviterlar, paypoqlar to‘qiladi. Kapron tola mikroorganizmlar ta’siriga chidamli, chirimaydi. Viskoza kordlari o‘rnida kapron kordlardan foydalanish kauchuk sarfini kamaytiradi, shinalarning ishlash muddatini ancha uzaytiradi. Kapron iplar ingichka, mustahkam va zararsiz bo‘lganligi tufayli xirurgiyada ishlatiladi. Kapronidan qilingan baliq ovlash to‘rlari odatdagi to‘rlarga nisbatan ancha yengil, mustahkam, ularni quritish shart emas. Undan gilamlar, sun‘iy mo‘yna, konveyerlentalari, kanatlar va hokazolar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

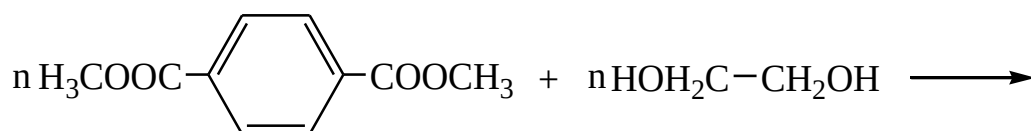
Anid (nylon 6,6). Anid smola (poliamid-6,6) adipin kislota bilan geksametilendiaminning ekvimolekulyar aralashmasini vakuumda 250°Cgacha qizdirish yo‘li bilan polikondensatsiyalash natijasida olinadi. Anid smoladan anid tolasi tayyorlanadi. AQSHda poligeksametilenadipinamid polimeri $[-HN-(CH_2)_6-HN-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$ nylon 6,6 deb ataladi, bunda dastlabki har qaysi moddada (adipin kislota va geksametilendiaminda) 6 tadan uglerod atomi borligi nazarda tutiladi.

Anid kapronidan yuqori haroratda (250-255°Cda) suyuqlanishi bilan farq qiladi. U ham kapron ishlatiladigan sohalarda ishlatiladi.

Enant (nylon -7). Tuzilishi jihatidan kapronga yaqin bo‘lgan bu poliamid smola ω -aminoenant kislotaning polikondensatlanish natijasida olinadi. U elastikligi, issiqlik va yorug‘lik ta’siriga chidamliligi va pishiqligi tufayli boshqa poliamid tolalar ishlatiladigan sohalarda ishlatiladi. Enant boshqacha nylon-7 deb ham yuritiladi, chunki ω -aminoenant kislota 7 ta uglerod atomibor.

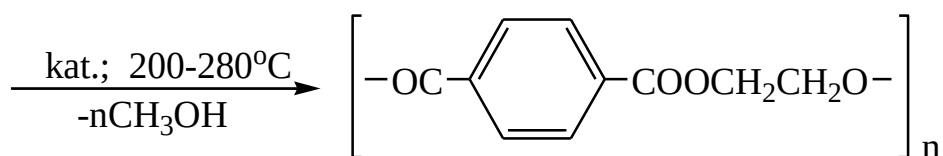
Poliefirtolalar. Bu tolalardan eng katta ahamiyatga ega bo‘lgani va keng tarqalgani **lavsan*** tolasidir. Lavsan polietilenglikoltereftalat sintetik smoladan olinadi. Bu smolani olish uchun tereftal (*p*-ftal yoki 1,4-benzendikarbon)kislota-

ning metil efiri ortiqcha etilenglikol bilan 200-280°C da katalizator $[Co(CH_3COO)_2 + Sb_2O_3$ yoki $Fe(C_6H_5COO)_2$ ishtirokida qizdiriladi:



Tereftal kislotaning etilenglikol dimetil efiri

*Bu nom Лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук so‘zlarining birinchi harflaridan olingan, chunki u Moskvadagi shu ilmiy muassasada sintez qilingan.



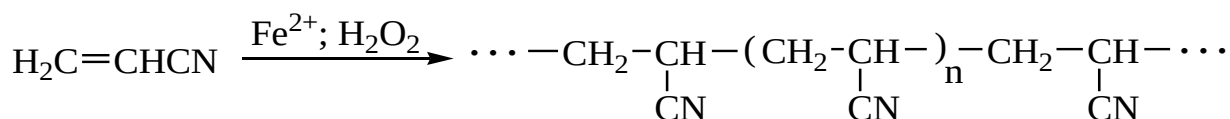
polietilenglikoltereftalat

Polietilenglikoltereftalat smoladan olinadigan lavsan tola pishiqligi, yuqori harorat, nur, shuningdek, atmosfera ta'siriga g'oyat chidamliligi bilan xarakterlanadi, unga kislota, oksidlovchilar va boshqa reagentlar ham ta'sir qilmaydi. Lavsan sof holda, shuningdek, jun, paxta va boshqa tolalar bilan qo'shilgan holda ishlatiladi. Lavsanli tolalardan palto, kostyum, trikotaj buyumlar uchun yuqori sifatli to'qimalar ishlab chiqariladi. Lavсандan to'qilgan gazlamalar eng yaxshi jun gazlamalarga o'xshaydi, ular g'ijim bo'lmaydi.

Lavsан suv o'tkazmaydigan bo'lganligi tufayli undan neft mahsulotlari uchun yengil shlanglar, mexanizmlarni harakatga keltirish tasmalari, brezent, izolyatsiya materiallari, palatkalar, ish kiyimi va hokazolar tayyorlanadi.

Poliakrilonitril tolalar. Atmosfera va UB-nurlar ta'siriga chidamli bo'lgan bu tolalardan **nitron** yoki sun'iy jun katta ahamiyatga ega.

Akrilonitrilni Fenton reaktivi (FeSO_4 va H_2O_2) initsiatorligida polimerlaganda poliakrilonitril hosil bo'ladi:



Poliakrilonitrildan nitron sintetik tolasi tayyorlanadi. Nitron sof holda, shuningdek, paxta va viskoza tolasi bilan qo'shilgan holda ishlatiladi. Nitron tolasidan trikotaj buyumlari, sportchilar uchun kostyumlar, gilamlar, mo'yna, brezentlar va hokazolar ishlab chiqariladi.

37.8. Kauchuklar

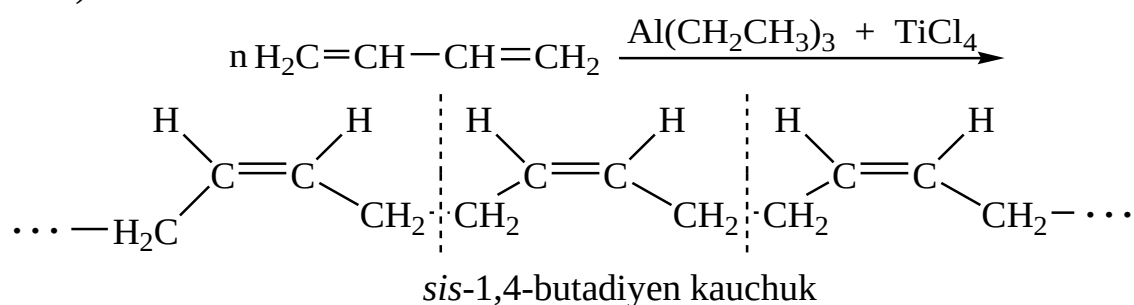
Kauchuk suyuqlik va gazlarni o'tkazmaydigan, kimyoviy jihatdan barqaror, issiqlik va elektr tokini yaxshi izolyatsiya qiluvchi elastik materialdir. Kauchukning barcha xossalarini o'zida mujassamlashtirgan boshqa material yo'q. Shuning uchun ham kauchukning ahamiyati bebahodir. Avtomobil, aviatsiya, traktor, radio- va elektrotexnika sanoatlarining juda tez sur'atlar bilan rivojlanishi va umumanxalq xo'jaligini texnika bilan qurollantirishning o'sishi kauchukni birinchi darajali xomashyolar qatoriga qo'ydi. Kauchukdan rezina shinalar, elektr izolyatsion buyumlar, transporterlarning lentolari, keng iste'mol mollari (poyafzal, sport mollari, o'yinchoqlar) turli xil meditsina buyumlari va ko'plab shunga o'xshash buyumlar tayyorlanadi.

Kauchuklar tabiiy (natural) va sintetik kauchuklarga bo'linadi.

Tabiiy kauchuk (oldingi mavzuga qarang).

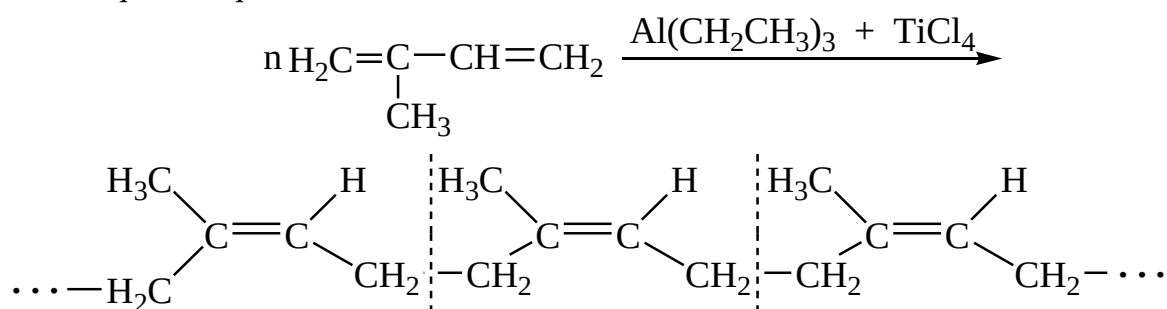
Sintetik kauchuklar. Hozirgi kunda individual monomerlar (1,3-butadiyen, izopren, xlorpren)ni polimerlash, shuningdek, turli monomerlar (1,3-butadiyen, izopren, izobutilen, akrilonitril, stirol va hokazolar)ni sopolimerlash yo‘li bilan juda ko‘p sintetik kauchuklar ishlab chiqarilmoqda. Shulardan ba’zilari bilan tanishamiz.

Butadiyen kauchuk. 1,3-butadiyenni Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlab, stereoregulyar tuzilishga ega bo‘lgan polimer (*sis*-1,4-butadiyen kauchuk) olinadi:



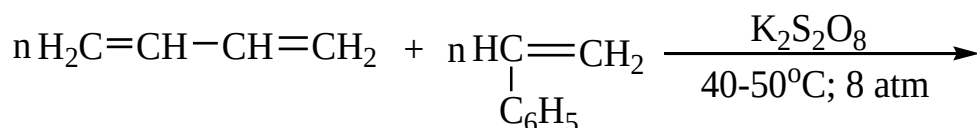
Makromolekularida 87-93% *sis*-1,4-zvenolarni tutgan bu sintetik kauchukning elastikligi yuqori bo‘lib, shina, kabel va poyafzal ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

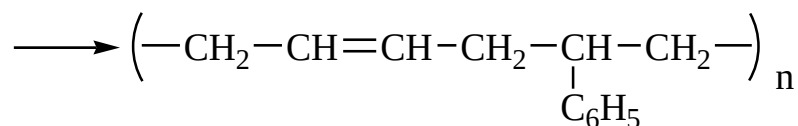
Izopren kauchuk. Izoprenni Sigler-Natta katalizatori ishtirokida polimerlash yo‘li bilan tarkibida 95-98% *sis*-1,4-zvenolarni tutgan (tabiiy kauchukning 98% *sis*-1,4-zvenolari bor), tuzilishi va xossalari tabiiy kauchukka juda o‘xshash bo‘lgan stereoregulyar sintetik izopren kauchuk sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda:



Bu kauchuk avtomobil shinalari va boshqa rezina buyumlar ishlab chiqarishda tabiiy kauchuk o‘rnida keng qo‘llaniladi.

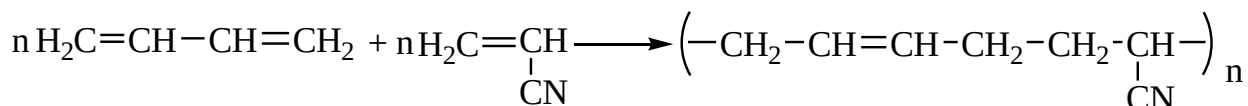
Butadiyen-stirol kauchuk. Ishlab chiqarish hajmi bo‘yicha barcha sintetik kauchuklar orasida birinchi o‘rinda turadigan bu kauchuk 1,3-butadiyen bilan stirolni sopolimerlash orqali olinadi:





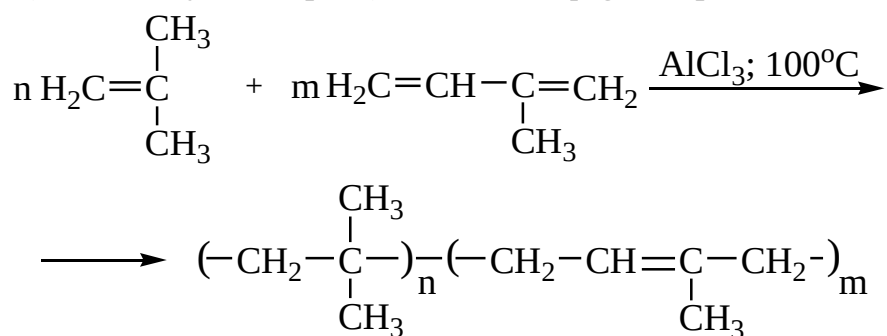
Butadiyen-stirolkauchuk pishiqligi, elastikligi va ishqalanishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Shuning uchun u avtomobil shinalari, poyafzal, uzatish lentalari va boshqa buyumlar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

Butadiyen-nitril kauchuk. Butadiyen-nitril kauchuk 1,3-butadiyen bilan akrilonitrilning sopolimeridir:



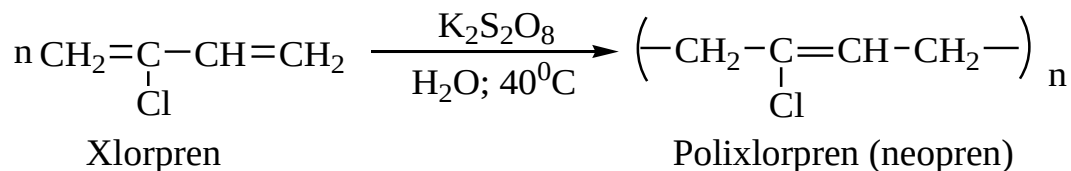
Butadiyen-nitril kauchukdan benzin, surkov moylari va kislotalar ta'siriga chidamli buyumlar–shlanglar, neft qazib chiqarishda, neftni qayta ishlash zavodlarida, avtomobillarga yonilg'ı quyish shoxobchalarida foydalaniladigan quvurlar va qo'lqoplar, neft mahsulotlari saqlanadigan idishlar tayyorlanadi.

Butil kauchuklar. Butil kauchuklar izobutilenning oz miqdordagi alkadiyenlar (1,3-butadiyen, izopren) bilan hosil qilgan sopolimerlaridir:



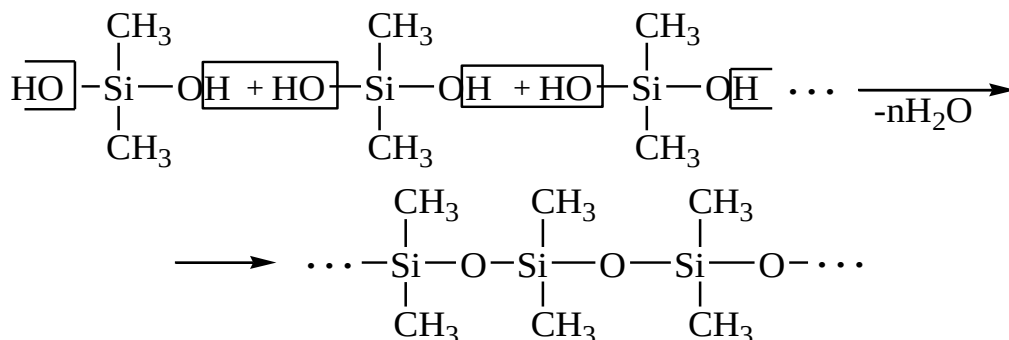
Butilkauchuklar gaz o'tkazmasligi, kimyoviy moddalar ta'siriga va issiqlikka chidamliligi bilan tabiiy kauchuk va boshqa sintetik kauchuklardan ustun turadi.

Xlorprenli kauchuk (neopren). Neopren 2-xlor-1,3-butadiyen (xlorpren)ni suvli emulsiyada kaliypersulfat initsiatorligida polimerlash orqali olinadi:



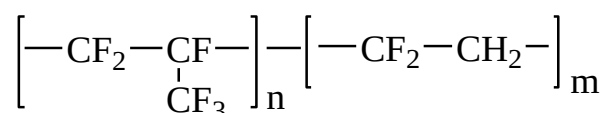
Neopren asosida olingan rezinalar arzonligi va yorug'lik ta'siriga chidamliligi, ishqalanish va yedirilishga qarshiligi kattaligi bilan ajralib turadi. Ular suyultirilgan kislota va ishqorlar, benzin, erituvchi va moy ta'siriga chidamli bo'lib, kabel, transporter lentalari, yelimlar va hokazolar ishlab chiqarishda keng ko'lamda ishlatiladi.

Kremniy organik yoki siloksan kauchuk dimetilsilandioldning polikondensatlanish mahsulotidir:



Kremniy organik kauchuklardan olinadigan rezinalar yuqori va past haroratlarda ham elastikligini saqlab qolaolishi bilan ajralib turadi. Shuning uchun ulardan keng harorat oralig'ida (-70°C dan $+250^\circ\text{C}$ gacha) ishlaydigan detallar tayyorlashda bemalol foydalanish mumkin.

Ftor kauchuklar qisman yoki to'liq ftorlangan alkenlarning sopolimerlari bo'lib, kimyoviy tuzilishi quyidagicha:

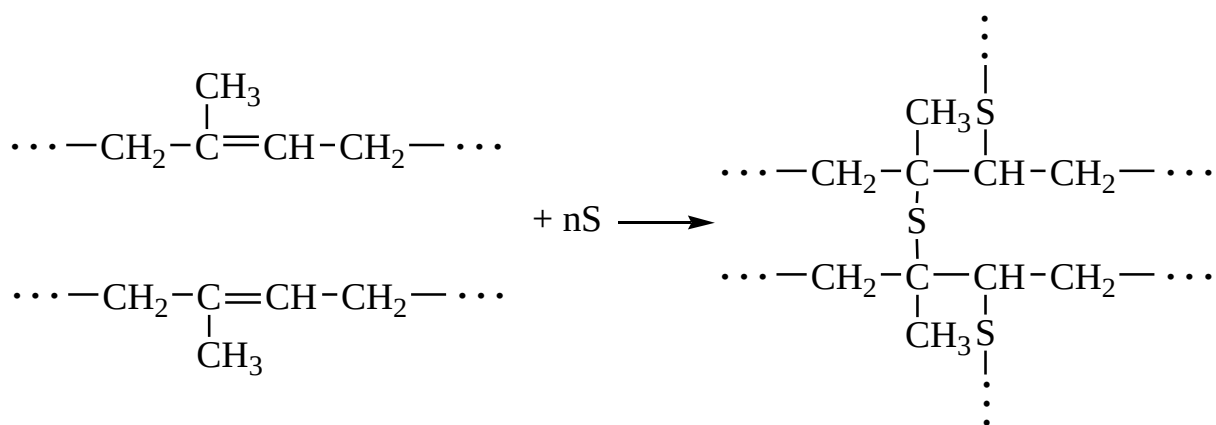


Ularissqlik, UB-nur, O_3 , konsentrlangan HNO_3 va boshqa kuchli oksidlovchilar, erituvchilar, mineral moylar, mikroorganizmlar ta'siriga chidamliligi tufayli, yuqori harorat va agressiv muhitda ishlaydigan kimyoviy apparatura, o'tkazgich va kabellar tayyorlashda qo'llaniladi.

Kauchukni vulkanlash. Sof kauchukdan buyumlar tayyorlab bo'lmaydi, chunki uning elastikligi va uzilishga chidamliligi yetarli darajada yuqori emas. Past haroratda u mo'rt, yuqori haroratda esa yumshab, qovushoq bo'lib qoladi. Organik erituvchilarda eriydi. Shuning uchun kauchukning fizikaviy va mexanika-kimyoviy xossalarini yaxshilash maqsadida vulkanlanib, rezinaga aylantiriladi.

Vulkanlash uchun kauchukni **ingrediyenlar** (lotincha ingrediens – tarkibiga kiruvchi degan ma'noda) – oltingugurt, qurum, yumshatgich, to'ldirgich, aktivator, tezlatgich va boshqa qo'shimchalar bilan birga maxsus rezina aralashtirgichlarda yaxshilab aralashtiriladi. Keyin olingan xom rezina aralashmasi qoliplarga joylashtiriladi va $120-150^\circ\text{C}$ gacha qizdiriladi.

Vulkanlash jarayonida oltingugurt kauchukning makromolekulalaridagi qo'shbog'larning bir qismi (5-10 foizi) bilan kimyoviy birikib, makromolekulalarni «tikadi». Natijada kauchukning chiziqli makromolekulalaridan rezinaning uch o'lchamli, to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan gigant makromolekulalari hosil bo'ladi.



Vulkanlangan rezina vulkanlanmagan (xom) kauchukdan ancha pishiq va elastik bo‘ladi. Rezina gaz va suvni o‘tkazmaydi, cho‘ziluvchan va yengil, yaxshi izolyator, kam yediriladi, agressiv muhit ta’siriga chidamli. O‘zida mujassamlangan bu qimmatli xossalar tufayli rezina tengi yo‘q material sifatida juda ko‘p sohalarda qo‘llaniladi.

38-BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TADQIQININGNING FIZIK-KIMYOVIY USULLARI

Moddalarning yorug‘lik nurlarini tanlab yutishini o‘lchashga asoslangan fizik-kimyoviy usullar optik spektroskopik usullar deyiladi. Moddalarga radioto‘lqinlar bilan ta’sir etilganda esa, ularning energiyasi yanada kattaroq bo‘lib, yadrolarning yoki elektronlarning spin energetik holatlari o‘zgaradi (YaMR- va EPR spektroskopiya).

Kimyo fanining sifat va miqdoriy analitik usullari XVIII asrda yaratilgan bo‘lsa ham, ular XIX asrda fizikaviy kimyoning elektrokimyoviy va termokimyoviy usullar bilan boyidi. Ammo bularning barchasi XX asrda kimyo taraqqiyoti uchun progressiv o‘rin egallash imkoniyatini bermadi. XIX asr oxirlarida kimyoviy tadqiqotlarni amalga oshirishda fizika fani o‘zining spektral-optik usullarini qo‘llab yangi inqilobiy bosqich yaratdi. XX asrdagi kimyo fani keskin yuksalishining asosiy omillaridan biri zamonaviy fizik va fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining (UB, IQ, EPR, YaMR spektroskopiyalari, rentgen-spektral, rentgenfaza va rentgenstrukturaviy tahlil, mass-spektrometriya, belgilangan atomlar usuli, aktivatsion tahlil, magnitkimyoviy, nazariy kvant-kimyoviy hisoblashlar) yaratilishidir.

Zamonaviy tadqiqot usullarining kimyoda qo‘llanilishi kimyoviy moddalarning aniq tarkibini hisoblash emas, balki juda murakkab tuzilishga ega birikmalarning nozik molekulyar tuzilishini isbotlash, kimyoviy reaksiya jarayoni yo‘nalishiga har xil faktorlarning ta’sirini o‘rganish imkoniyatini yaratib berdi.

Fizikaviy tadqiqot usullarni nazariy asoslari va ishlatilish imkoniyatlariga qarab quyidagi turkumlarga bo'lish mumkin: optik spektroskopiya, radiospektroskopiya, difraksion tahlil usullari, ionizatsion usullar va hokazo.

38.1. Moddalarning sindirish ko'rsatkichi va molekulyar refraksiya

Nur optik zichligi kichik bo'lgan muhitdan optik zichligi katta muhitga o'tayotganda uning tezligi o'zgarib nur sinadi, ya'ni refraksiyaga uchraydi. Agar eritmadan o'tadigan nurning ikki muhitni ajratib turuvchi tekislik yuzasiga tushish burchagi- α , sinish burchagi- β deb belgilasak:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{C_1}{C_2} = n \quad (1)$$

C_1 va C_2 - birinchi va ikkinchi muhitda yorug'lik tezligi, n – Const, sindirish ko'rsatkichi.

Moddalarning sindirish ko'rsatkichi refraktometr yordamida aniqlanadi. Ularning sindirish ko'rsatkichi va zichligi aniqlangach, Lorens-Lorens tenglamasi bo'yicha molekulyar refraksiya K_M hisoblanadi.

$$K_m = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)} \times \frac{M}{d} \quad (2)$$

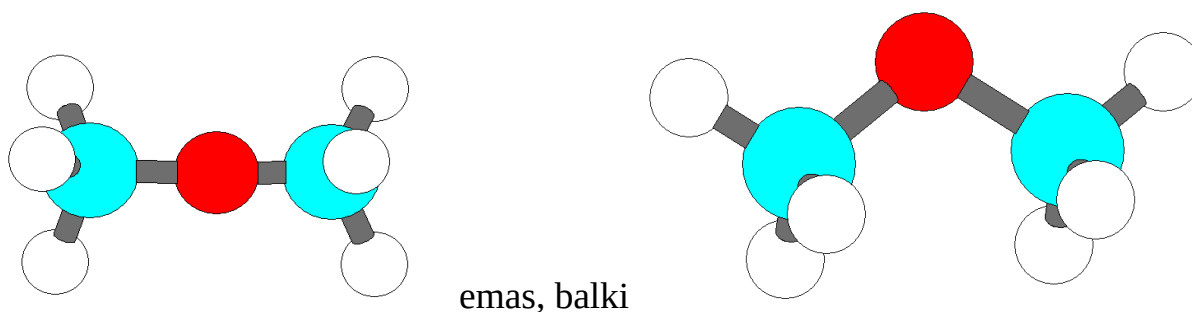
M -molekulyar massa, d -moddaning zichligi.

Molekulyar yoki solishtirma refraksiya molekuladagi hamma elektronlarning qutblanishini ko'rsatadi. Uning qiymati bosim, harorat va moddaning holatiga bog'liq emas, ya'ni K_M elektronlarning sindirish ko'rsatkichi moddalar tozaligini belgilaydi. Sindirish ko'rsatkichi – n tajriba yo'li bilan aniqlanib, modda formulasi to'g'riligini tekshirish uchun katta yordam beradi. Sindirish ko'rsatkichi n_D bilan belgilanadi va moddaning natriy alangasidagi sariq spektr chizig'i tomoniga qo'yiladi.

Odatda molekulyar refraksiyani aniqlash moddalarning eritmaları uchun oson amalga oshiriladi.

38.2. Dipol momentlarini aniqlash

Dipol momentlarini o'lchash molekula konfiguratsiyasi haqida ma'lumot beradi. Eng oddiy misol: suv molekulasidek oddiy efirlar ham sezilarli dipol momentiga ega, bu molekula to'g'ri chiziqli tuzilishga ega emasligini ko'rsatadi:



Elektromagnit to‘lqinlar haqida asosiy tushunchalar

Refraksiya hodisasidan ma’lumki, har qanday modda, faqat muayyan tebranish chastotalari to‘g‘ri kelganda, yorug‘lik nuri yoki elektromagnit to‘lqinlarni yutadi. Elektromagnit nurlanish yoki yorug‘lik ikki xil xossaga ega:

- to‘lqinsimon, ya’ni har qanday nur suv betidagi to‘lqindek tarqaladi,
- korpuskulyar, ya’ni zarracha xususiyatiga ega.

To‘lqin odatda to‘lqin uzunligi – λ , to‘lqin balandligi – A va uning tarqalish tezligi – C bilan xarakterlanadi. To‘lqin uzunligi (λ), tezligi (C) va chastotasi (ν) orasida bog‘liqlik mavjud bo‘lib, uning matematik ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (3) \quad \text{yoki} \quad C = \lambda \nu \quad (4)$$

Nurlanish va yutilish energiyasi kvantlar bilan belgilanadi:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (5)$$

h – Plank doimiysi, $6,5 \cdot 10^{-27}$ erg.sek, ν – tebranish chastotasi, birligi Gts yoki s^{-1} , C – yorug‘lik tezligi, $30 \cdot 10^9$ sm/cek, λ – to‘lqin uzunligi, birligi sm, mkm (10^{-6} m), nm (10^{-9} m), Å (10^{-10} m).

Demak, elektromagnit nurlanishlarning energiyasi tebranish chastotalariga to‘g‘ri va to‘lqin uzunligiga teskari proporsional ekan. Nurlanishni matematik ifodalash uchun ba’zan to‘lqin sonidan (ν^1) ham foydalaniladi:

$$\nu^1 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{C \nu}$$

uning birligi – sm^{-1} , ya’ni 1 sm. masofadan o‘tgan yorug‘lik nurining to‘lqinlar soni.

Shunday moslamalar borki, ular yordamida to‘lqin uzunliklari va shunga muvofiq kvant energiyalari ham bir xil bo‘lgan nurlar olinadi va bu moslamaga **monoxromator** deyiladi. Elektromagnit to‘lqin nurlanishning yana bir muhim

xarakteristik kattaligi ularning **intensivligidir**. Bu kattalik ma'lum birlik yuzadan vaqt birligida o'tgan kvantlar soni bilan belgilanadi.

Nurlarning turlari elektromagnit to'liqlar deb aytiladi va ana shunday monoxromatik nurlar biror modda eritmasiga tushirilsa, uning ma'lum qismi yutilib, eritmadan o'tgan nurning intensivligi kamayadi. Moddalarning eritmasidan o'tgan nurning yutilish intensivligi Buger-Lambert-Ber qonuni bilan aniqlanadi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = Ck = D \text{ yoki } \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = kn \quad (6)$$

I_0 —eritmaga tushayotgan nur intensivligi, I —eritmadan o'tgan nur intensivligi, C —yoruglik yo'lidagi nur yutadigan moddaning konsentratsiyasi, n —yoruglik yo'lidagi nur yutadigan moddaning mollar soni, k – shu modda tabiatiga bog'liq doimiylik, D —eritmaning optik zichligi.

Eritmadan o'tgan nur chastotasi oraliq'ida nur yutmaydigan (tiniq) erituvchidagi modda eritmasi uchun bu tenglama ko'rinishi quyidagicha o'zgaradi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \text{ yoki } \lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon \times C \times l \quad (7)$$

l —eritma qalinligi yoki yorug'lik nuri uzunligi, sm, C —modda konsentratsiyasi, mol/ l, ε —ekstinksiya yoki molyar yutilish koeffitsienti, birligi (l/ molsm).

Ya'ni ekstinksiya koeffitsienti (ε) qalinligi bir santimetrli kyuvetadagi konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lgan eritmadan o'tgan nurning yutilish kattaligi bilan ifodalanadi, boshqacha qilib aytganda, agar $C = 1$ mol va $l = 1$ sm bo'lsa, eritmaning optik zichligi va ekstinksiya koeffitsienti o'zaro teng bo'ladi:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon = D$$

UB va ko'zga ko'rinadigan spektrlar uchun asosan optik zichlikni (D) qayd qilish qabul qilingan, ammo ayrim hollarda ekstinksiya koeffitsienti – ε yoki uning o'nli logarifmi qiymati—lg ε dan ham foydalaniladi. Bunda spektrning tashqi ko'rinishi ordinata o'qiga qo'yilgan kattalikka mos ravishda o'zgarishi mumkin. Ekstinksiya koeffitsienti kattaligi modda tabiati va yutiladigan nurning to'liq uzunligiga bog'liq. Yutilish intensivligining birligi sifatida nurning eritmadan o'tish foizi qabul qilingan:

$$\frac{I}{I_0} \times 100$$

IQ spektroskopiyada esa elektromagnit to'liq yutilishining foizlari hisobga olinadi:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (8)$$

Eritmadagi moddalar yutilish spektrini o'rganish jarayonida Buger-Lambert-Ber qonunidan og'ishlar ham kuzatiladi:

- modda har xil tautomer shakllarda bo'lganda (keto-yenol tautomeriya),
- erigan modda va erituvchi molekulari bilan o'zaro ta'sirlashganda.

Elektromagnit tebranishlar to'liq uzunliklari juda katta oraliqni o'z ichiga oladi. Elektromagnit nurlanishning yutilishi modda molekulasidagi ayrim o'zgarishlar bilan belgilanadi, aniqrog'i nurlanishning yutilishi oqibatida uning energetik darajasi yuqoriroq holatga o'tadi. Molekulalarning ichki energiyasi kvantlangan bo'lib, ularga nurlar bilan ta'sir etilganda har qaysi modda ayrim to'liq uzunlikdagi (chastotadagi) nurni yutadi. Pirovard natijada nurlanish yutilishi, binobarin, molekuladagi ichki energiyaning ortishi faqat kvant nurlanishi bilan moddaning ikki energetik darajasi orasidagi farq to'g'ri kelganda sodir bo'ladi. Demak, moddaga tushirilgan nur ta'sirida uning o'zgarishlari nurning tabiatiga va ayni shu modda tuzilishiga bog'liq.

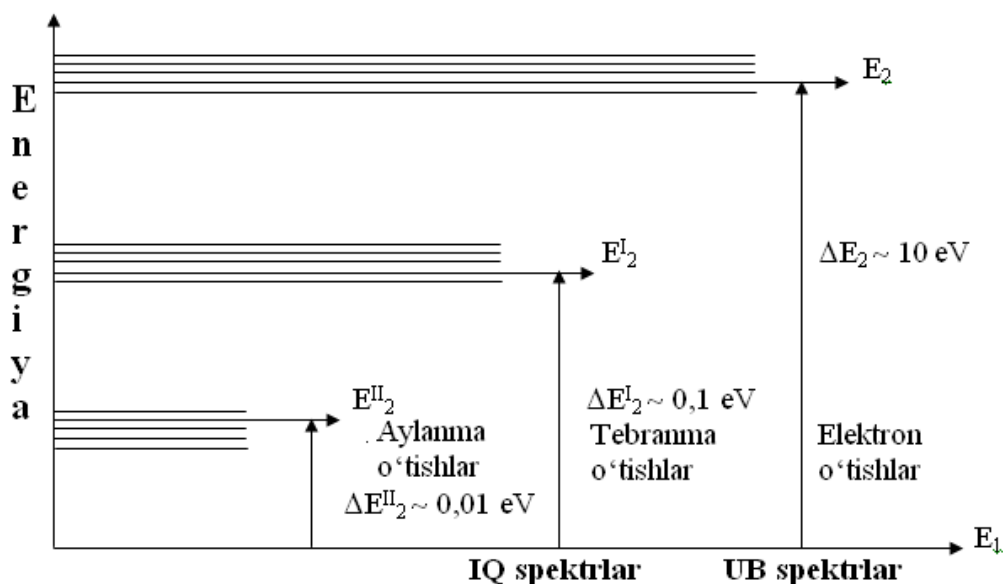
Ultrabinafsha (UB) va ko'zga ko'rinadigan nurlar ta'sirida molekula va atomlar valent elektronlarining energetik holatlari o'zgaradi, ya'ni ular bir energetik pog'onachadan yuqorisiga o'tadi. Molekulaning energiya yutgandan keyingi bunday holati qo'zg'algan holat deb aytiladi. Odatda UB nurlarning to'liq uzunligi 120-800 nm atrofida bo'lib, 190 nm.dan quyi to'liqlar sohasiga uzoq UB spektrlari yoki vakuum sohasi deyiladi. Amalda moddalarning UB spektrlari yaqin UB va ko'rish sohasi (200-800 nm) oralig'ida olinadi. Infraqizil (IQ) nurlar ta'sir ettirilganda, yutilgan energiya molekuladagi atomlar orasidagi bog'lar uzunligining va atomlar orasidagi valent burchaklarining o'zgarishiga olib keladi. Ba'zan IQ spektroskopik usul tebranma spektrlar usuli ham deyiladi.

UB spektroskopiya

Organik modda molekulari ultrabinafsha va ko'zga ko'rinadigan sohada elektromagnit to'liqlarni yutganda energiya elektronlarni quyi energetik pog'onadan yuqori energetik darajaga ko'tarish uchun sarflanadi. Bu energiya miqdor jihatdan elektronlarni aylanma, tebranma va qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun sarflanadigan energiyadan katta ekanligi ma'lum. Shuning uchun ham molekulaga UB nurlar ta'sir ettirilganda elektronning har uchala: aylanma, tebranma va energetik darajalari o'zgaradi. Elektronlarning yutilish spektri yoki boshqacha, UB spektroskopiyada elektromagnit to'liqlar (yorug'lik) energiyasi ta'sirida elektronlarning bog'lovchi orbitallardan ajratuvchi orbitallarga o'tishi

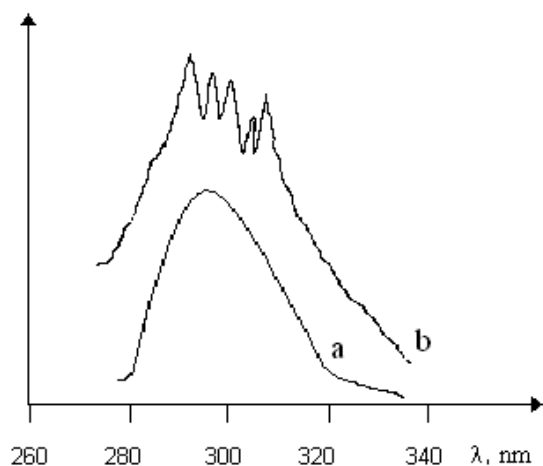
kuzatiladi. Molekulaning bu holati, ilgari qayd qilganimizdek, qo'zg'algan holat deyiladi.

Elektronlar yorug'lik kvanti ($h\nu$) bilan o'zaro ta'sirlashganda energiyani yutib, egallab turgan yuqori orbitallaridan quyi vakant orbitallarga ham o'tishi mumkin. Elektronlar yadro bilan kuchli tortishib turganligi sababli ularni qo'zg'atish uchun katta energiyaga ega bo'lgan nur ($\lambda=120-800$ nm) bilan ta'sir ettirishimiz lozim. Bunda aylanma va tebranma spektrlar ham kuzatiladi, bu yutilish cho'qqilariga UB spektrlarining nozik strukturasi deyiladi. Nozik strukturalar UB spektrlar talqinini qiyinlashtiradi, shuning uchun modda spektrlari eritmada olinadi (38.1,2 -rasmlar).



38.1-rasm. Organik moddaga yorug'lik nuri energiyasining ta'siri natijasidagi aylanma, tebranma va elektron o'tishlar.

Barcha organik moddalar optik spektroskopiyaning UB sohasida yutilish spektriga ega. Uzoq UB va uning vakuumli sohasida ($\lambda = 120-190$ nm) havoning tarkibidagi kislorod va azot molekulalari ham yutilish spektrlariga egadir, shuning uchun bu sohada spektr olish uchun mutaxassislar ancha murakkab uskunali spektroskoplarni (vakuum-moslamalari bilan jihozlangan) tavsiya qiladilar. Bu usulning qulayligi shundaki, tadqiqot uchun bor-yo'g'i 0,1 mg modda kerak bo'ladi.



38.2-rasm. Sirka aldegidining spirtidagi (a) va gaz faza dagi (b) UB spektrlari (eritmadagi modda spektrida nozik strukturalar kuzatilmaydi).

Bizga ma'lumki, atom va molekulalarda elektronlar faqat muayyan energetik qiymatli orbitallardagina joylashganlar. Atom orbitallarining energiya darajasi ma'lum tartibdagi kvant sonlari yig'indisi bilan ifodalanadi. Organik moddalar molekulalaridagi molekulyar orbitallari atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi deb qabul qilingan. Bundan kelib chiqadigan xulosaga binoan elektronlar ikki xil holatlarda (asosiy va qo'zg'algan, odatda qo'zg'algan holat yulduzcha * bilan ifodalanadi) bo'lishi mumkin:

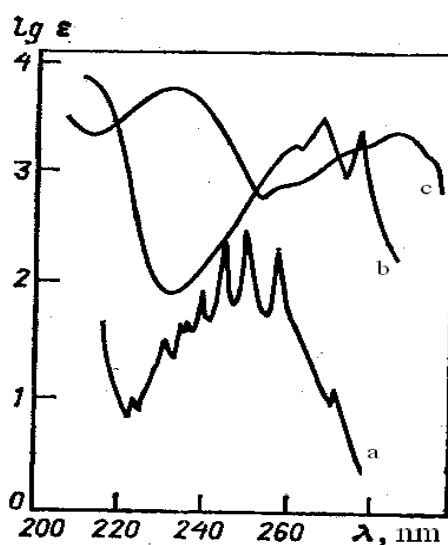
- bog'lovchi orbitallarda $\uparrow\downarrow$ (asosiy holat),
- ajratuvchi orbitallarda $\uparrow\uparrow$ (qo'zg'algan holat).

Organik molekulalardagi bog' hosil qilishda qatnashgan elektronlar asosan ikki xil: σ - va π -bog'lar hosil qiladi, agar ularning tarkibida geteroatomlar bo'lsa, geteroatomlarning bir yoki bir nechta umumlashmagan erkin elektron juftlari (n-elektronlar) ham uchraydi. Elektronlarning $\sigma \rightarrow \sigma^*$ o'tishlari uchun, ya'ni eng mustahkam σ -bog' elektronlarini asosiy holatdan qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun juda katta energiyali kvantlar (qisqa to'lqin uzunlikdagi nur) lozim bo'ladi, $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlari uchun kichikroq energiyaga ega bo'lgan (yoki kattaroq to'lqin uzunlikdagi) nurlar ham kifoyadir. Erkin n-elektronlarning energetik darajasi π -energetik darajadan yuqori, shuning uchun $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron ko'chishdan ko'ra $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishlari oson amalga oshadi. UB spektrlarini yozib oluvchi spektroskoplarning ishchi diapazoni asosan $n \rightarrow \sigma^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishlarini belgilovchi to'lqin uzunlikdagi nurlarni yutishga moslashtirilgan. Organik moddalar asosan 200 nm.dan 1000 nm.gacha sohada yutilish maksimumlariga ega. Yutilish maksimumlarini belgilovchi bu xildagi guruhlar xromoforlar deyiladi.

Yutilish egri chizig'ining shakli va intensivligi xromofor guruhlar soni, ularning molekuladagi holati va o'rinbosarlarga bog'liq. Molekulada qo'sh bog'lar sonining ortib borishi yutilish maksimumini to'liq uzunligi ortib borish tartibida o'zgartiradi va ularning intensivligini ham oshiradi:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\lambda_{\text{max}}=185 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}}=217 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{max}}=265 \text{ nm}$
$\varepsilon = 10\,000$	$\varepsilon = 21\,000$	$\varepsilon = 34\,600$

Alifatik uglevodorodlar yutilish spektriga nisbatan benzol va uning hosilalari butunlay boshqacha shakldagi spektrlar namoyish qiladi. Bunday halqalarga geteroatomning kiritilishi oqibatida spektrning chiziqli ko'rinishi soddalashadi (38.3-rasm).



38.3-rasm. Benzol (a), fenol (b) va anilinning (c) UB spektrlari.

1.14.5. IQ spektroskopiya

Optik spektroskopiyaning ikkinchi eng ko'p tarqalgan turi infraqizil (IQ) spektroskopiya. Bu usul moddalarning tuzilishini o'rganishda eng kerakli ma'lumotlarni beradigan fizik usullardan biri hisoblanadi. Moddaning gaz, suyuq va qattiq agregat holatida ham IQ spektrlarini olish mumkin. Har qanday moddaga ma'lum kvant energiyali ($h\nu$) nur ta'sir ettirilganda uning ichki energiyasi ortib, aylanma, tebranma harakatlari va valent elektronlarining energiyalarini oshiradi. Aylanma va tebranma harakatlar molekulaning normal harakati bo'lib, uning kinetik energiyasini oshiradi. Faqat nurlar energiyasi ($E=h\nu$) elektronlar kvant pog'onalariga o'tish energiyasiga (ΔE) mos kelsa, energiya yutiladi va spektr kuzatiladi. IQ-spektroskopiya ingliz olimi U. Gershel tomonidan 1800-yilda kashf qilindi. Taxminan yuz yildan keyin amerikalik olim Koblens IQ-spektroskopiya bag'ishlangan monografiya chop etib, moddalarning tuzilishi va ularning spektrlari orasidagi bog'lanishni bayon qildi. Atomlarning tebranishi bilan bog'liq ilmiy ishlar olib borilgan, ammo olingan natijalarning amalda

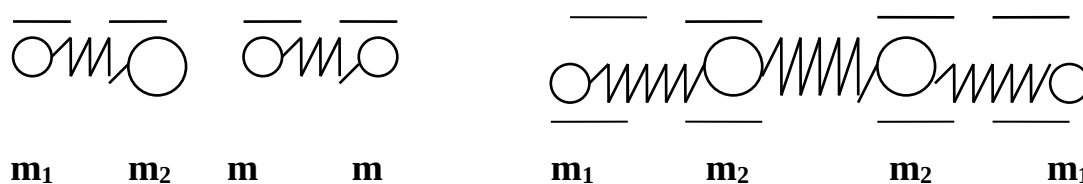
qo'llanilishiga hech kim e'tibor bermagan edi. IQ-spektroskopiyani amalda qo'llanishi ikkinchi jahon urushi yillari davrida kimyo sanoati uchun har xil rezina mahsulotlari, neftdan olinadigan moddalar sifatini tekshirishda, antibiotiklardan–penitsillin tuzilishini aniqlashda keng qo'llanildi. Hozirgi davrda bu usul boshqa fizikaviy tadqiqot usullarining ajralmas bir qismi bo'lib qoldi.

Ma'lumki, molekulada atomlar kimyoviy bog'lar orqali bog'langan va ularning harakatini prujina orqali bog'langan sharchalar harakatiga o'xshatish mumkin. Odatda molekula tebranishlarini qayd qilish uchun kvant energiyalari to'lqin uzunligi $\lambda = 1-15$ mkm yoki to'lqin soni $\nu = 400-4000$ sm^{-1} oralig'ida bo'lgan nurlar energiyalariga mos tushadi. Ko'p atomli molekuladagi tebranishlarning matematik modelini ikki katta guruhga ajratish mumkin:

1. Valent tebranishlar. Molekuladagi normal tebranishlar natijasida kimyoviy bog'larning uzunligi o'zgaradi va bu xildagi tebranishlar $\nu(\text{nyu})$ harfi bilan ifodalanadi. Ular simmetrik (ν_s) yoki asimmetrik (ν_{as}) tebranish chastotalariga bo'linadi.

2. Deformatsion tebranishlar. Modda molekulasidagi tebranishlar oqibatida valent bog'lari orasidagi burchaklar o'zgarganda deformatsion tebranishlar qayd etiladi [molekuladagi deformatsion tebranishlar bir tekislikda sodir bo'lsa δ (delta) va bu tebranishlar bir tekislik chegarasidan chiqsa π (pi) harflari bilan belgilanadi].

Agar molekuladagi atomlar soni n ta bo'lsa, uning umumiy tebranishlar soni $3n+6$ ga tengligi isbotlangan. Bu tebranishlardan $n-1$ soni valent tebranishlari (ya'ni molekuladagi atom yadrolarining bog' chiziqlari bo'ylab tebranishlaridir: $\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=N}$, $\nu_{C\equiv N}$ va hokazo)ga to'g'ri keladi.



Garmonik tebranish taxminan quyidagi mexanik formula bilan ifodalanadi:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_r}} \quad (9)$$

F – bog' mustahkamligini ifodalovchi kuch doimiysi yoki boshlang'ich holatga qaytaruvchi kuch,

m_r – atomlarning keltirilgan massasi, ya'ni ayrim massalarning o'rtacha miqdori

$$m_r = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \text{ yoki } m_r = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (10)$$

Valent tebranishlari chastotasi atom massasi va bog' energiyasi bilan xarakterlanadi. Molekuladagi atomlarning massasi oshgan sari valent tebranish chastotalari pasayadi:

$$\nu_{C-H} \approx 1000 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-H} \approx 2950-3000 \text{ sm}^{-1}$$

Bog'larning karraligi ortganda ham ularning tebranish chastotasi ortadi:

$$\nu_{C-C} \approx 1000 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-N} \approx 1050 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C-O} \approx 1100 \text{ sm}^{-1}$$

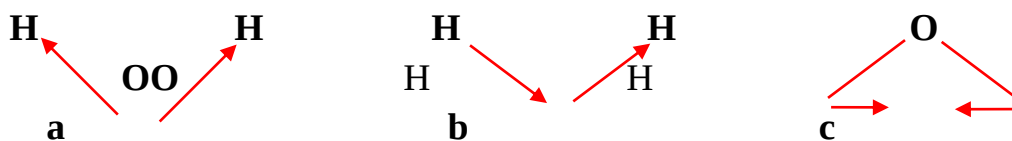
$$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C=N} \approx 1650 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C=O} \approx 1700 \text{ sm}^{-1}$$

$$\nu_{C\equiv C} \approx 2200 \text{ sm}^{-1} \quad \nu_{C\equiv N} \approx 2250 \text{ sm}^{-1}$$

IQ spektrlarida valent tebranishlarini kuzatish uchun ikkita tanlash qoidasi bor:

1. IQ-nurlanish energiyasini yutilishi uchun molekula tebranish paytida o'zining dipol momentini o'zgartirishi lozim.

2. Nurlanishning yutilishi paytida faqat $\Delta v = +1$ qiymatga teng energetik o'tishlar sodir bo'ladi.



a –OH guruhining simmetrik valent tebranishi ($\nu_s = 3655 \text{ sm}^{-1}$), **b** –OH guruhining asimmetrik valent tebranishi ($\nu_{as} = 3765 \text{ sm}^{-1}$), **c** – suvdagi O–H bog'larining deformatsion tebranishi ($\delta = 1600 \text{ sm}^{-1}$).

2-jadval.

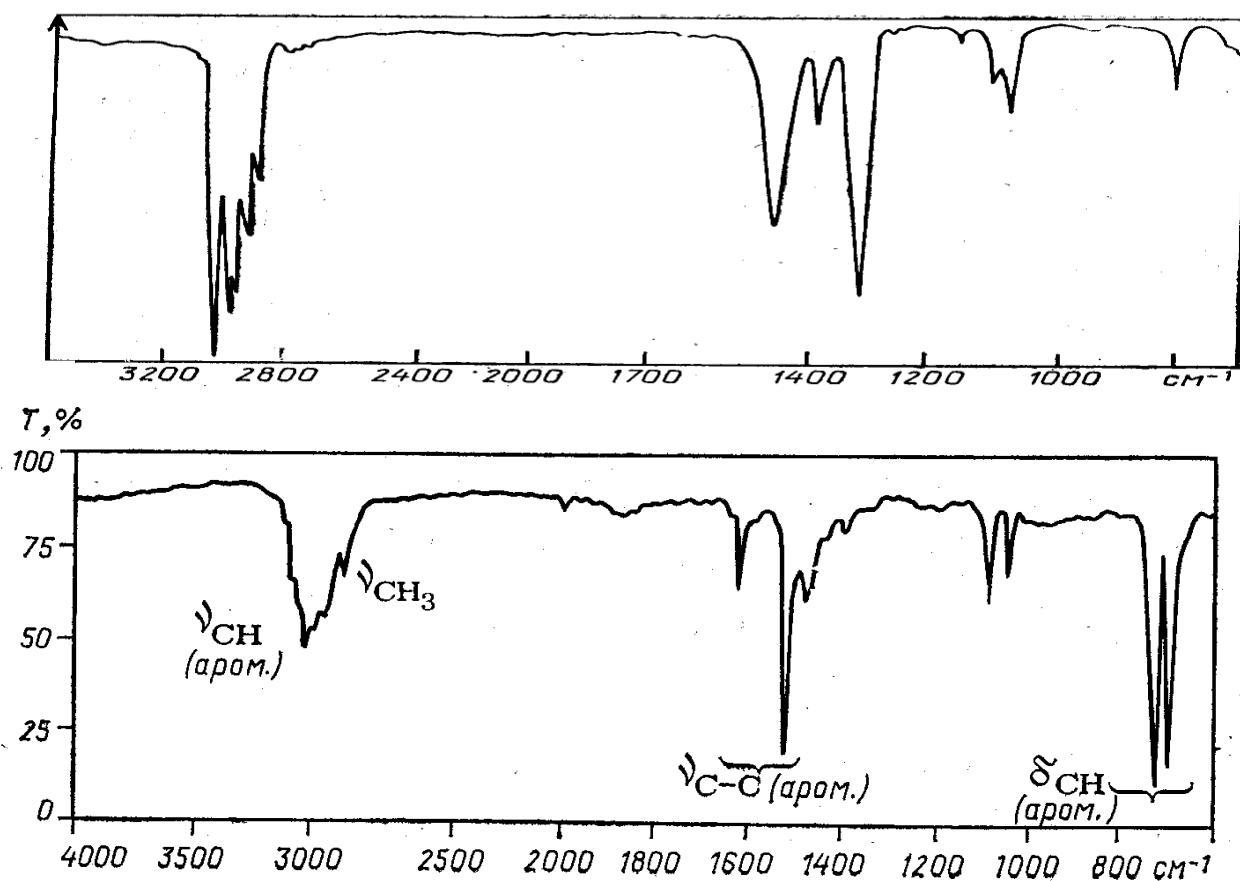
IQ spektrlaridagi asosiy valent tebranish chastotalari (ν , sm^{-1}).

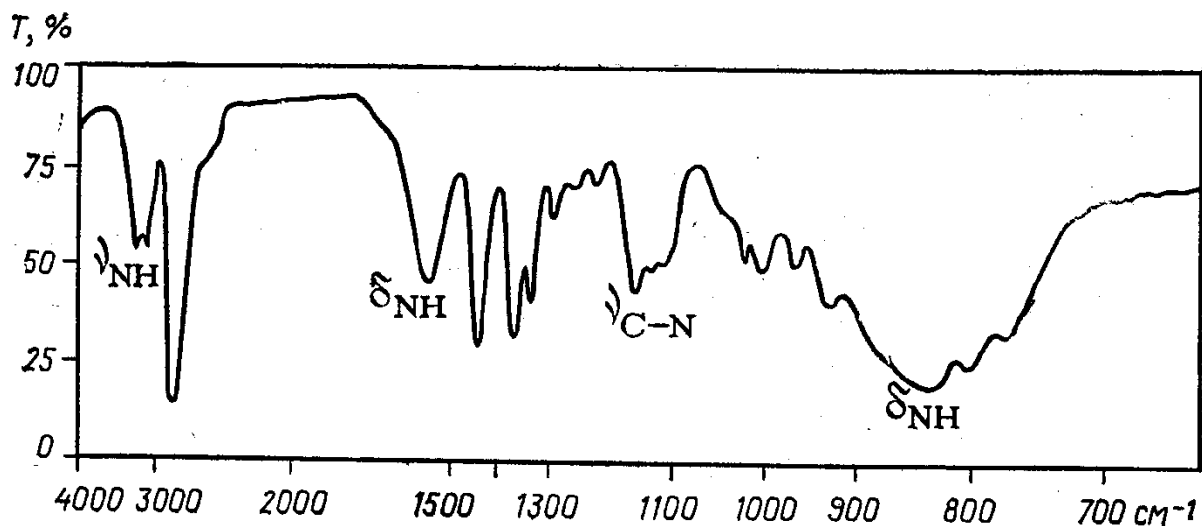
Chastota, sm^{-1}	Intensivligi	Tebranish tabiati	Moddalar
1	2	3	4
3620-3600	kuchli, o'r.	ν_{OH} , (erkin)	Spirt eritmalari
3600-3500	kuchli, o'r.	ν_{OH} , (bog'langan)	Spirtdagi ichki molekulyar bog'
3500	kuchli, o'r.	ν_{NH_2} , (erkin)	Birlamchi amidlarning eritmasi
3400-3350	o'r.	ν_{NH} , (erkin)	Ikkilamchi amin, N-almashingan amidlar

3550-3520	kuchli, oʻr.	ν_{OH} , (erkin)	Kislotalarning suyultir.eritmasi
3500-3400	kuchli, oʻr.	ν_{NH_2} , (erkin)	Birlamchi aminlar, amidlar
3400	kuchli	ν_{NH_2} , (erkin)	Amidlarning eritmalari
3330-3260	oʻr.	$\nu_{RC\equiv CH}$	Bir almashingan atsetilenlar
3300-3280	oʻr.	ν_{NH} , (bogʻlangan)	N-monoalmashingan amidlar
3200-2500	oʻr.	ν_{OH} , (bogʻlangan)	Kislota dimerlari
3100-3020	oʻr., kuchsiz	ν_{CH}	Arenlar
2960	oʻr.	ν_{CH_3}	Alkenlar
2930-2910	oʻr.	ν_{CH_3}	Benzol halqasidagi CH_3
2925	Kuchsiz	ν_{CH_2}	Alkanlar
2890	kuchsiz	ν_{C-H}	Alkanlar
2860-2850	oʻr.	ν_{CH_2}	Alkanlar
2830-2695	kuchsiz	$\nu_{C(O)-H}$	Aldegidlar
2260-2240	oʻr.	$\nu_{C\equiv N}$	Nitrillar
2250-2100	oʻr.	$\nu_{C\equiv C}$	Alkinlar
1850-1650	juda kuchli	$\nu_{C=O}$	Kislota karbonillar
1600-1585, 1500-1400	k., oʻr., k- siz	ν_{C-C} , (arom)	Arenlar
1580-1550	oʻr., k-siz	ν_{NO_2}	Nitrobirikmalar
1390-1370	oʻr., k-siz	ν_{NO_2}	Nitrobirikmalar
1280-1230	kuchsiz	ν_{C-N}	ArNHR
1280-1200	kuchli	ν_{COC}	Murakkab efirlar
1250-1180	oʻr.	ν_{C-N}	ArNR ₂ , (RCH ₂) ₃ N
1220-1125	kuchli	ν_{C-O}	Ikkilamchi, spirtlar

1200-1160, 1145-1105	kuchli, o'r.	ν_{C-O}	Ketallar, atsetallar
1150-1050	kuchli	ν_{COC}	Efirlar
1085-1050	kuchli, o'r.	ν_{C-O}	Spirtlar
850-550	o'r.	ν_{C-Cl}	Alkilxloridlar
700-500	o'r.	ν_{C-Br}	Alkilbromidlar
600-500	o'r.	ν_{C-I}	Alkiliodidlar
Izoh: o'r. – o'rtacha kuchli intensivlik, k-siz – kuchsiz intensivlik, jadvalni soddalashtirish uchun deformatsion tebranish chastotalari keltirilmadi.			

Namuna sifatida bir necha organik moddalarning IQ spektrlarini keltiramiz:





38.4- rasm. 3-geksinning – (a), toluolning – (b), ikkilamchi butilamining – (c), IQ spektrlari.

38.6. Mass-spektrometriya

Kimyoviy elementlar atom massalarining kasr sonlar bilan ifodalanish sabablarini bilasizmi? 1910-yilda ingliz olimi F. Soddi massasi farq qiluvchi har xil atomlar mavjudligini taxmin etdi. Bizga ma'lumki, bular izotoplar deb aytiladi. Bu gipotezaning isbotlash uchun ingliz fizigi F. Aston elektr va magnit maydonida neon elementining atom massalarini aniqlab, 20 va 22 atom massali izotoplar borligini isbotladi. Aston elementlarning atom massasini o'lchashda ular parchalanganda hosil bo'ladigan ionlarning magnit maydonida og'ishini o'lchaydigan asbob mass-spektrometr yordamidan foydalandi.

Barcha moddalar qatori organik moddalarni mass-spektrometriya usulida o'rganish 1950-yillar o'rtalarida boshlanib, uning asosiy tadbig'i 1960-yillarda to'la shakllandi. Mass-spektrometriya spektroskopik tadqiqot usuli emas, optik spektroskopiyada modda nurlanishi to'xtatilgandan keyin shu molekula boshlang'ich holatiga o'zgarmasdan qaytadi. Ammo mass-spektrometriyada molekula qo'zg'aladi va molekulyar ionlarga parchalanadi, o'z-o'zidan tushunarliki, bu parchalangan ion bo'laklaridan boshlang'ich molekulaning qayta hosil bo'lishi mumkin emas.

Mass-spektrometriya usulining boshqa usullardan farqi shundaki, bu usulda tadqiqot olib borish uchun o'rganiladigan modda namunasi juda kam miqdorda (pikogramm, ya'ni 10^{-12} g) kerak bo'ladi. Ayniqsa, biologik faol moddalar, dorivor moddalar, gormonal preparatlarni aniqlash uchun ko'p modda sarflab bo'lmaydi, chunki ularni ajratib olishning o'zi juda mushkul. Mass-spektrometrik usullar

bilan moddalarni o'rganish, ayniqsa, quyidagi sohalarda juda qo'l keldi: tabiiy gazlar, havo, sanoat chiqindilari, yonish natijasida hosil bo'lgan gazlar, aerozollar.

Mass-spektrometriya yordamida birinchi marta DDT ning o'ttizga yaqin metabolitlar hosil qilishi aniqlangan. Mass-spektrometriyada molekulada bo'ladigan ionlanish va dissotsilanish hodisalari elektronlar, fotonlar oqimi va kuchli elektr maydoni ta'sirida ro'y beradi.

Ionlanish hodisasi

Modda molekulasi elektronlar bilan to'qnashganda ionlarning parchalanishi boshlanadi. Elektronlarning energiyasi $E=100$ ev, ularning tezligi $V= 5,9 \cdot 10^6$ m/sek bo'lib, molekula bilan elektronning to'qnashish vaqti taxminan 10^{-7} sekundga teng bo'ladi. Katta energiyali elektronlar oqimi modda molekulasining elektron qavatiga ta'sir etib, uni qo'zg'algan holatga o'tkazadi. Bu jarayon quyidagicha ifodalanadi:

$$\tau = \frac{h}{\varepsilon} \quad (11)$$

h – Plank doimiysi, ε –qo'zg'algan holat energiyasi.

Oddiy tadqiqot ishlarini amalga oshiruvchi mass-spektrometrlarning ishchi energiyasi $E= 15 \text{ eV}$, to'qnashuv vaqti $\tau = 4 \cdot 10^{-17} \text{ sek}$.

Atom yoki molekula ionlantiruvchi elektronlar bilan to'qnashganda elektronlar ma'lum miqdor (ΔE) energiyasini yo'qotadi, molekulalar esa qo'zg'algan holatga o'tadi. Energiyaning saqlanish qonuniga ko'ra:

$$E_0 = E_1 + \Delta E_0 \text{ yoki } E_0 = I + E_2 + E \quad (12)$$

E – ta'sir etayotgan elektronning energiyasi, ΔE – elektronning yo'qotgan energiyasi, E_1 – tarqalgan elektronning energiyasi, I – ionlanish energiyasi, E_2 – molekuladan ajralib chiqqan elektronning energiyasi, $E + I$ – ko'pincha ionlanish potentsiali deyiladi, ya'ni molekulyar ion hosil bo'lish energiyasining eng kichik miqdori.

Tajriba yo'li bilan aniqlanadigan moddalarni mass-spektrometrlarga kiritish usullari:

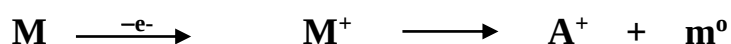
1. Sovuq holda kiritish, bu usul gazlar uchun qo'llaniladi va xona haroratida amalga oshiriladi ($P = 10^{-12}$ mm. simob ustuni),
2. Issiq holda namunalarni kiritish (harorat 300°C),
3. To'g'ridan-to'g'ri namunani kiritish ($P=10^{-6}$ mm. simob ustuni), keyin sekinlik bilan isitish. Bu usulda molekulyar massasi $M = 2000$ gacha bo'lgan birikmalarni o'rganish mumkin.
4. Xromatograf yordamida kiritish.

Zamonaviy mass-spektrometrlarida yadro massalarining o'n milliondan bir atom birligigacha aniqlikda o'lchash mumkin.

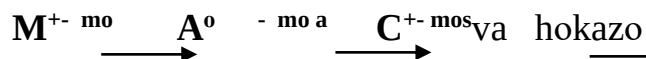
Demak, mass-spektrometriya gaz holdagi moddaning kuchli vakuum ($P=10^{-7}$ - 10^{-9} mm simob ustuni)da elektronlar oqimi bilan bombardimon qilib parchalash va hosil bo'lgan ion "bo'lak"larini tahlil qilishga asoslangan.

Fragmentli ionlar

Molekulyar ionlar dissotsilanganda doimo fragmentli ionlar hosil bo'ladi. Neytral molekuladan parchalanganda hosil bo'lgan molekulyar ion kation-radikal bo'lib, undan keyin hosil bo'lgan bo'lak ionlar yoki kation, yoki kation-radikal bo'lishi, molekulyar iondan ajralib chiqayotgan zarracha m^0 radikal yoki neytral molekula bo'lishi mumkin:

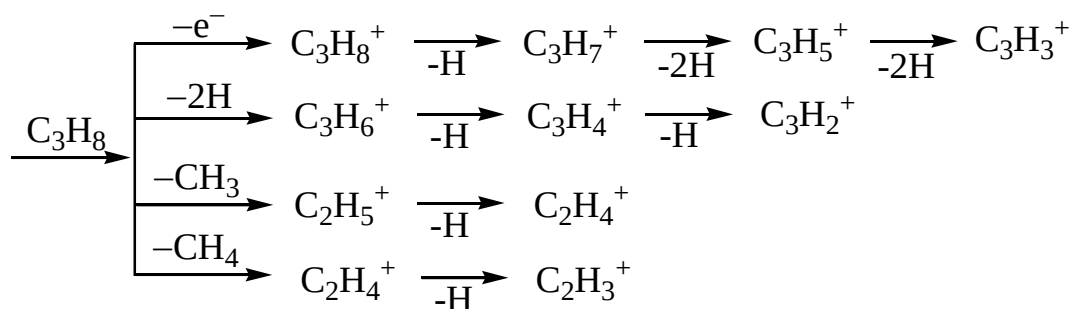


Agar hosil bo'lgan A^+ ionning ichki energiyasi yetarli bo'lsa, u o'z navbatida parchalanadi va turli xildagi ion fragmentlarini hosil qiladi:



Mass-spektrometriyada bunday ketma-ketlikdagi parchalanishni o'rganish fragmentlarni hosil bo'lish yo'llari deyiladi. Molekulyar ionlar va istalgan bo'lakli ionlar (A^+ , B^+ , C^+ ...) bir necha yo'nalishlar bo'yicha parchalanishi mumkin. Bir yo'nalish bo'yicha fragmentlarning hosil bo'lish chegarasi molekulyar kationning dastlabki ichki energiyasiga bog'liq bo'lib, ionning hosil bo'lishi va spektrlarda yozib olish vaqti bilan belgilanadi.

Mass-spektrometriyada neytral molekula o'rganilmaydi, shuning uchun ham mass-spektrlarni tahlil qilishda eng avval qaysi bog' uzilishini va qaysi fragment musbat zaryadni o'zida saqlab qolishini bilishimiz kerak. Ionlanish jarayonida barcha bog'lar ham zaiflashadi, bunda bir bog' boshqasiga nisbatan ozmi-ko'pmi, har xil darajada kuchsizlanishi mumkin. Ionlarning parchalanishi bosqichma-bosqich ro'y beradi. Ular asosan boshlang'ich bo'lakli ionlardan dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladi:



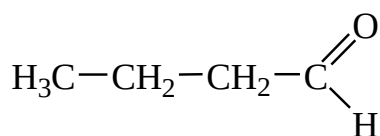
Odatda mass-spektrometrdagi elektronlarning energiyasi 50-70 eV atrofida bo'ladi. Bombardimon qilayotgan elektronlar ta'sirida modda molekulasidan bitta elektron ajraladi, natijada molekulyar-ion deb ataluvchi kation (M^+) hosil bo'ladi:



So'ngra molekulyar ion qisman yoki to'liq parchalanadi. Hosil bo'lgan ionlar asosan musbat bir zaryadlidir. Modda bombardimon qilinishidan avval bug' holatiga o'tkaziladi. Harorat ta'sirida modda molekulasini barqaror bo'lishi va parchalanmasligi lozim. Aks holda ular o'rniga yuqori termik ta'sirga chidaydigan hosilalari olinadi. Hosil bo'lgan ionlar massasiga qarab tashqi magnit maydoni ta'sirida ajraladi, chunki har qanday zaryadlangan zarra magnit maydonida o'zining harakat yo'nalishi (trayektoriyasi)ga ega. Oqimdagi barcha molekulyar-ionlarga o'rtacha bir xil energiya ta'sir etgani uchun ionlarning magnit maydonidagi og'ishida uning massasi muhim rol o'ynaydi.

Mass-spektrlardagi har bir signal (cho'qqi) muayyan (m/z) ionga mos keladi. Qaysi ionning miqdori ko'p bo'lsa, unga muvofiq keladigan signal shuncha intensiv bo'ladi. Nisbiy intensivlikni ordinata (y) o'qiga, massa sonlarini abssissa (x) o'qiga qo'yib, mass-spektrning grafik tasviri olinadi. Bunda eng baland cho'qqi 100 % deb hisoblanadi. Bu fikrimiz tushunarli bo'lishi uchun moy aldegidining mass-spektrini (12-rasm) tahlil qilamiz:

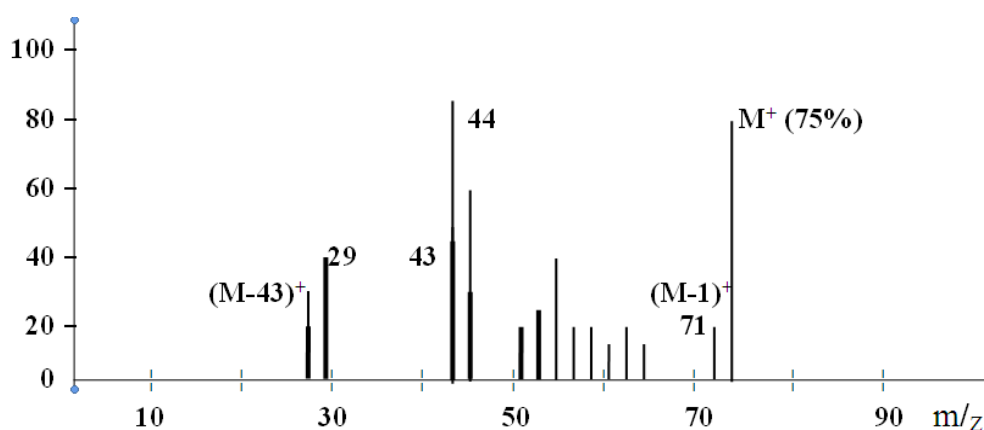
Spektr tahlil qilinganda, $m/z = 44$ (100 %) signal eng intensiv, ikkinchi $m/z = 29$ ($M-43$) signalning intensivligi 55 % ekanligi rasmdan ma'lum bo'ladi. Uchinchi intensiv signallardan biri $m/z = 72$ (M^+)ga mos kelib, uning miqdori 75% ga to'g'ri kelishi ko'rinib turibdi. Demak, moy aldegidining umumiy miqdoridan 75 foiz o'zgarmaydi, qolgan qismi C-C va C-H bog'larining uzilishi bilan parchalanadi.



$$M = 72$$

$$(M-1) \cdot m/z = 71$$

$$(M-43) \cdot m/z = 29$$



38.5-rasm. Moy aldegidining mass-spektri.

Ba'zan mass-spektrlarda $M+1$ va $M+2$ kabi ionlarga tegishli signallar ham qayd etiladi. Benzolning mass-spektrida $m/z = 78$ (M^+) signali bilan birga $m/z = 79$ ($M+1$)⁺ va hattoki $m/z = 80$ ($M+2$)⁺ signallari ham kuzatiladi. Bu holat benzol tarkibida ^{13}C yoki **D** izotoplari borligi bilan izohlanadi. Og'ir izotoplarning miqdoriga mos ravishda signallarning intensivligi katta yoki kichik bo'ladi. Molekuladagi og'ir izotoplarning miqdori uning tabiatda tarqalganligi bilan mos tushadi.

38.2-jadval yordamida signallar intensivligining foizlarini aniqlab, izotoplar signallarini ajratish mumkin. Benzolning mass-spektridagi $m/z = 78$ (M^+) signali 100 %, $m/z = 79$ ($M+1$)⁺ ga tegishli signal 6,58 % va $m/z = 80$ ($M+2$)⁺ signali 0,18 % gacha qayd qilinadi. Bu signallarning $m/z = 78$ (M^+) qismi C_6H_6 -benzolga taalluqli bo'lsa, $m/z = 79$ ($M+1$)⁺ signali $^{13}\text{C}_5\text{H}_6^+$ yoki $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^+$ birikmasiga tegishlidir, $m/z = 80$ ($M+2$)⁺ signali esa $^{13}\text{C}_2\text{C}_4\text{H}_6^+$ yoki $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2^+$ kabi molekulalar borligini bildiradi.

Demak, o'rganiladigan modda tarkibidagi elementlardan birining tabiatda uchraydigan barqaror izotopi bo'lsa, shu izotoplarga mos keluvchi fragmentdan hamisha birdan ortiq signal qayd etiladi. $\text{CH}_3\text{-Br}$ spektrida intensivligi bir xil bo'lgan ikkita $m/z = 94$ va $m/z = 96$ kabi signallar qayd etiladi. Bu signallar $(\text{CH}_3^{79}\text{Br})^+$ va $(\text{CH}_3^{81}\text{Br})^+$ molekulyar ionlarga tegishli ekanligi 38.3-jadvaldan ko'rinib turibdi.

38.3-jadval

Og'ir izotoplarning tabiatda tarqalishi

Og'ir izotop	$^2\text{H}(\text{D})$	^{13}C	^{15}N	^{18}O	^{33}S	^{34}S	^{37}Cl	^{79}Br	^{81}Br
Yengil izotopga nisbati, %	0,015	1,11	0,37	0,20	0,78	4,4	32,5	50,5	49,5

Mass-spektrlar olishda izotoplarni almashtirish (nishonlash) yo‘li bilan ham ishlanadi. Ko‘p hollarda molekulaning qaysi qismidan ayni signal intensivligiga muvofiq keluvchi bo‘lagini bilish maqsadida ayrim izotoplar [^2H yoki (D), ^{13}C , ^{33}S , ^{34}S] molekula tarkibiga aynan kiritiladi. Bu ishlar natijasida spektrdagi m_1 ionga muvofiq keluvchi signal bir birlik miqdorida o‘ngga siljigan bo‘lsa [ya‘ni $(m_1 - H) + D$], qilingan taxminning to‘g‘riligi tajriba yordamida tasdiqlanadi. Nishonlash yo‘li bilan benzoy kislota va metil spirtining o‘zaro reaksiyasi o‘rganilganda, e‘fir hosil qiluvchi kislorod atomi metanol molekulasiga tegishli ekanligi va suv hosil qilishda benzoy kislotaning karboksilidan OH-guruhining ajralishi aniqlangan:



38.7. YaMR spektroskopiya

YaMR spektroskopiyasi diamagnit zarrachalar, kompleks va organik birikmalarning tadqiqotini amalga oshirish imkoniyatini beruvchi, jadal rivojlanib borayotgan zamonaviy yuqori samarali fizik-kimyoviy tadqiqot usullaridan biridir. YaMR hodisasi 1945-yilda nazariy fizika asoslari bilan shug‘ullanuvchi Parsell va Blox rahbarligidagi ikki guruh AQSh olimlari va ingliz olimi Rollin tomonidan tajriba paytida kashf qilingan. Ammo uning kimyo fani uchun naqadar ahamiyatli ekanligi 1949-1951-yillar davomida to‘la anglandi. 1960-yillardan boshlab YaMR kimyoviy moddalarni o‘rganuvchi asosiy fizik usullarning biriga aylandi. YaMR spektroskopik usul bilan xossalari tadqiqot qilinadigan modda atomlarining yadrosi magnit xususiyatiga ega bo‘lishi kerak, ya‘ni yadro spini noldan farq qilishi ($I \neq 0$) lozim. Spin deganda o‘z magnit maydoniga ega bo‘lgan, harakatdagi zaryadli zarrachani tushunamiz.

YaMR spektroskopiyasi radioto‘lqinlarning yutilishiga asoslangan. Uning yordamida bir xil magnit xossali yadrolarning turli kimyoviy qurshovlarda har xil chastotalardagi radio to‘lqinlarini yutib, signallar berishi qayd qilinadi. Oqibatda kimyoviy jihatdan ekvivalent, ammo fazoviy va magnit qurshovi turlicha bo‘lgan noekvivalent yadrolarning signallari molekula tarkibidagi boshqa magnit xususiyatli yadrolar soni va tabiatiga muvofiq o‘ta nozik strukturani hosil qiladi. Ya‘ni molekuladagi yadrolarning o‘zaro bevosita va bilvosita spin-spin ta’siri oqibatida signallar yig‘indisi – YaMR spektrlari olinadi. Hosil bo‘lgan spektrdagi signallarning intensivligi (signal cho‘qqilarining yuzasi) molekula tarkibidagi har qaysi guruh magnitli yadrolari soniga to‘g‘ri proporsionaldir. Bu natija murakkab aralashmalarning (reaksiya mahsulotlari, oraliq moddalar, izomerlar, konfiguratsion shakllar va hokazo) miqdoriy tarkibini aniqlash uchun imkoniyat beradi. Bu spektrlar yordamida molekulalarning fazoviy tuzilishi, organik modda

molekulalarining reaksiya jarayonidagi yoki eritmadagi dinamikasi haqidagi muhim ma'lumotlar ham hisoblab topiladi.

YaMR spektroskopiyasi molekulalararo o'zaro ta'sir va molekulyar dinamika, vodorod bog'lari, kompleks hosil bo'lish bosqichlari, suyuq kristallar va mitsellyar sistemalar tuzilishini aniqlash va o'rganishda muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. YaMR usulining dastlabki yutug'i vodorod yadrosi (^1H) spektrlarini statsionar holatda qayd qilish bilan belgilanadi va bu jarayon odatda svip-spektroskopik usul deyiladi. Organik molekulalar tarkibidagi boshqa magnitli yadrolarga nisbatan vodorod izotopining (^1H) yadrosi – proton tabiatda juda katta miqdorda (99,98 %) bo'lib, ular kuchli intensivlikdagi signallar beradi. Shuning uchun vodorod yadrosining spektrlari YaMR spektroskopiyasining xususiy holi va boshqa magnitli yadrolar spektridan farqli ravishda PMR (proton magnit rezonans) spektri deb yuritiladi.

1980-yillar davomida yuqori mukammallikdagi YaMR spektroskopiyasining yuksak rivojlanishi organik moddalar tarkibidagi asosiy element bo'lgan uglerod izotopining (^{13}C) yadrosi spektrlarini olish bilan xarakterlanadi.

Yadrolarning magnit xususiyatlari

Ko'p yadrolar magnit xossalariga egadir, ya'ni ular magnit maydonida o'zini kuchsiz magnit zarrachalaridek tutadi. Ko'z oldimizga yadroni sharsimon model sifatida tasavvur qilib, undagi musbat zaryad shu sferik hajmda bir tekis tarqalgan deb faraz qilaylik. Bilamizki, har qanday yadro o'z o'qi atrofida aylanadi. Zaryadlangan zarracha aylanishi oqibatida uning atrofidagi orbitasiga mos elektr toki paydo bo'lib, elektromagnit maydon hosil qiladi. Demak, atom tuzilishi haqidagi kimyoviy planetar model tushunchasiga ko'ra aylanayotgan zarracha o'zining burchak momentiga (harakat miqdori momenti) ega. Burchak momenti qiymati $h\nu$ birligida kvantlangan bo'ladi:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (13)$$

Burchak momenti maksimal qiymati yadro spini bilan belgilanadi:

$$P = I \cdot \hbar = \frac{I \cdot h}{2\pi} \quad (14)$$

I – butun yoki kasr son bo'lishi mumkin. Yadro spin kvant soni (I) yoki soddaroq qilib aytsak, yadro spini tushunchasi (elektron spini tushunchasi kabi) qabul qilingan. Yadro spini qiymati shu yadro atomining tartib raqami (n), uning massa soni (M) – yadrodagi protonlar va neytronlar soni yig'indisi bilan belgilanadi. Tabiatda eng ko'p tarqalgan izotoplar ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$) juft son tartib raqami va massa soniga ega (I nolga teng yoki undan katta)ligi uchun ularning

magnit xususiyatlari yo‘q va YaMR spektroskopiyasi bilan o‘rganib bo‘lmaydi. Toq massa soni va toq tartib raqamli yadrolarning spin kvant qiymati kasr sonlarga muvofiq keladi: $I=1/2$ (^1_1H , $^{19}_9\text{F}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$); $I=3/2$ ($^{11}_5\text{B}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$).

Bundan keyin faqat $I \neq 0$, yanada aniqrog‘i $I = 1/2$ spinli yadrolarni o‘rganishga e‘tibor qilamiz, chunki ular magnit dipol momentiga (soddaroq qilib aytsak, magnit momentiga) egadir. Yuqoridagi soddalashtirilgan oddiy tushunchalardan spini $I \neq 0$ bo‘lgan yadrolar magnit momentiga ega bo‘lishini aniqladik. Bu mitti magnitchalarning yadro magnit momenti vektori - $\vec{\mu}$ va burchak momenti vektori - $\vec{P}$ o‘zaro kolleniardir (kolleniarlik termini vektorlarning bir chiziqli yoki o‘zaro parallel ekanligini ifodalaydi):

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{P}$$

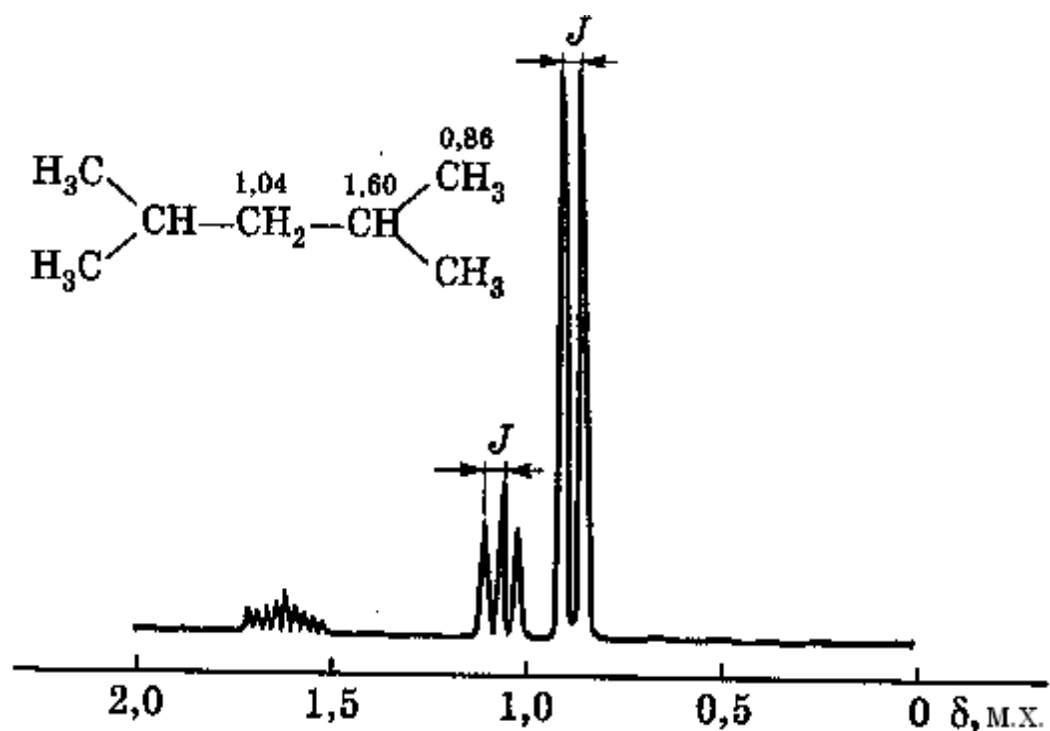
$\vec{\mu}$ - yadro magnit momenti vektori,

$\vec{P}$ - burchak momenti vektori,

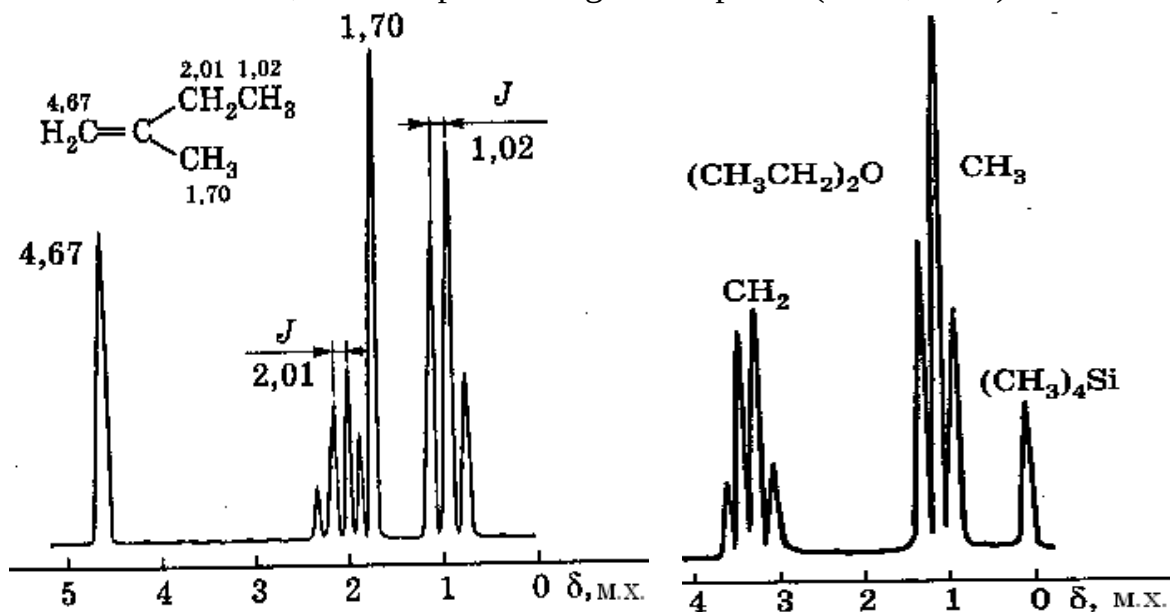
γ - giromagnit nisbat yoki proporsionallik koeffitsienti, rad/gauss·sek.

Giromagnit nisbat yadro magnit momentiga o‘xshab bir xildagi yadrolarning asosiy xossasi bo‘lib, bevosita YaMR tajribasi bilan aniqlanadi.

Organik birikmalarning tarkibi asosan uglerod va vodorod atomlaridan iborat bo‘lgani uchun PMR spektroskopiyasi organik kimyo fanining asosiy tadqiqot usullaridan biri sifatida e‘tirof etiladi. PMR spektri signallarning kimyoviy siljishi, soni, intensivligi, spin-spin ta’sir konstantasi kabi parametrlar bilan xarakterlanadi. Signallarning kimyoviy siljishi differensial egri chiziq, intensivligi esa integral egri chiziq yordamida aniqlanadi va zaruriy ma’lumotlar shu tariqa hisoblab topiladi. Quyida eng oddiy PMR spektrlaridan namunalar keltiramiz (38.6-38.9-rasmlar):



38.6-rasm. 2,4-dimetilpentanning PMR spektri ($J = 7,6$ Gts).



38.7-rasm. 2-metilbuten-1ning PMR spektri ($J = 7,2$ Gts).

38.9-rasm. Dietil efirining PMR spektri

38.3-jadval.

Har xil protonlarning PMR spektridagi kimyoviy siljishlari (δ , m.h.)

Molekuladagi oʻrni	δ , m.h.	Molekuladagi oʻrni	δ , m.h.
R-CH ₃	0,9–1,0	R-CH ₂ -I	3,0–3,4
siklo-C ₆ H ₁₂	1,42	R-CH ₂ -Br	3,4–3,6

$R-CH_2-R$	1,3–1,5	$R-O-CH_3$	3,3–3,7
$Cl-CH_2-CH_3$	1,5	$-S-CH_2-R$	3,5
$Cl-CH_2-CH_2-R$	1,7	$R-CH_2-OH$	3,4–4,0
$Cl-CH_2-CHR_2$	1,6–1,7	$C_6H_5-O-CH_3$	3,7–3,9
$R_2C=C-CH_3$ R	1,7–2,0	$R-CH_2-Cl$	3,4–3,8
$R-C\equiv C-CH_3$	2,0	$R-O-CH_2-R$	3,7–4,1
R_3CH	1,5–2,5	$R-COO-CH_3$	3,7
$R-CO-CH_3$	2,1	$R-COO-CH_2-R$	3,6–4,1
$R-CH_2-COOH$	2,3	R_2-CHCl (Br, I)	4,0–4,6
$R-CH_2-COOR$	2,0–2,3	$R-CH_2-NO_2$	4,2–4,5
$R-COOH$	10,0–13,0	$C_6H_5-CH_2-Cl$	4,5
$R_2C=C-CH_2-R$	1,9–2,4	$R-NH_2$	1,0–5,0
$C_6H_5-CH_3$	2,2–2,4	$R-OH$	1,0–5,5
$R-C\equiv CH$	2,3–3,0	$R-C(O)-H$	8,5–11,0
$C_6H_5-CO-CH_3$	2,6	C_6H_5-H	6,5–8,6
$C_6H_5-CH_2-R$	2,5–3,0	C_6H_5-OH	4,0–12,0
$-N-CH_3$	2,2	$I-CH_3$	2,2
$-N-CH_2-R$	2,5	$Br-CH_3$	2,7
$-S-CH_3$	3,1	$Cl-CH_3$	3,1
$-S-CH_2-R$	3,3	$R-CH=CH-OH$	15,0–18,0

Alkanlarning spektral tavsifi. Alkanlarning IQ spektrlarida C-H og‘larning valent tebranishlari $3000-2840\text{ sm}^{-1}$, deformatsion tebranishlari esa $1460-1300\text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

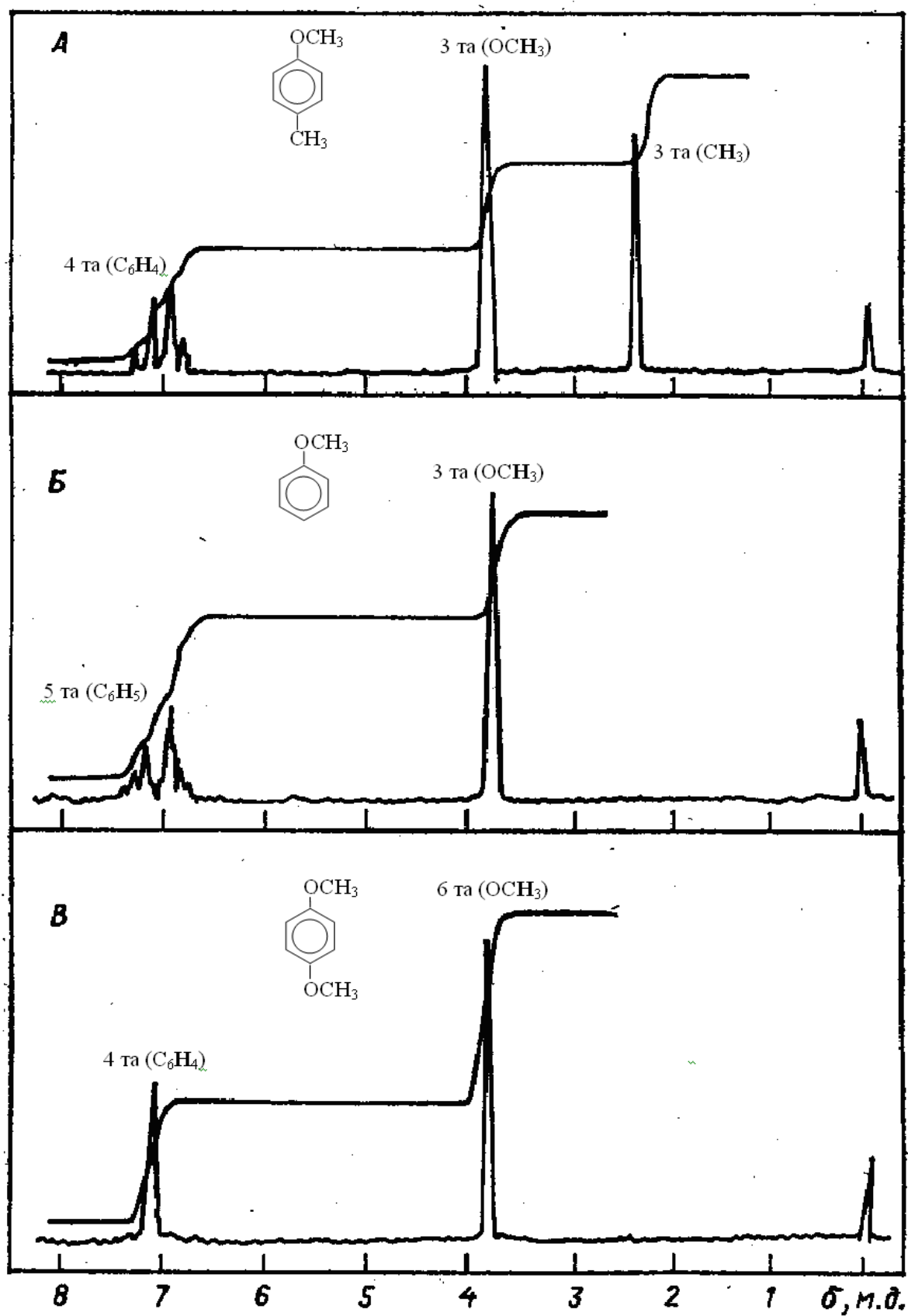
Alkanlarning mass-spektrlarida umumiy formulasi $C_nH_{2n+1}(M-1)$, $C_nH_{2n}(M-2)$ va $C_nH_{2n-1}(M-3)$ bo‘lgan ionlar guruhining cho‘qqilari kuzatiladi. Bu guruhlar o‘zaro 14 massa birligiga farq qiladi. Fragmentlanish asosan zanjirning tarmoqlangan joylarida boradi.

Alkenlarning spektral tavsifi. UB spektrlarda alkenlarga xos yutilish maksimumlari 165-200 nm.da qayd etiladi. IQ spektrlarda C=C qo'sh bogning valent tebranishlari 1680-1640 sm^{-1} (monoalmashingan alkenlar uchun 1640 sm^{-1} , dialmashingan trans-alkenlar, uch- va to'rt almashingan alkenlar uchun 1670 sm^{-1} , dialmashingan sis-alkenlar uchun 1650 sm^{-1}), =C-H valent tebranishlar 3000-3100 sm^{-1} sohalarda kuzatiladi. PMR spektrlarida =C-H protonining signallari δ 4,5-6 m.h. maydonida rezonanslashadi.

Alkinlarning spektral tavsifi. Alkinlar UB nurlarni 200 nm dan past sohada intensiv yutadi.

Alkinlarning IQ spektrlarida C $\equiv$ C uch bog'ning valent tebranishlari 2080-2280 sm^{-1} , C_(sp)-H bog'iniki esa 3300 sm^{-1} ga yaqin sohada kuzatiladi.

Ularning PMR spektrlarda $\equiv$ C-H vodorod atomi protonining kimyoviy siljishi δ = 2-3 m.h. ga teng.



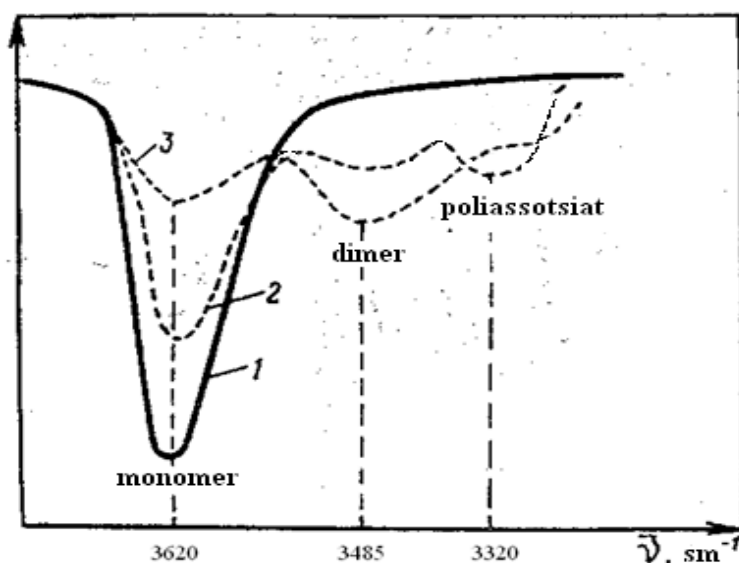
38.8-rasm. 1-metoksi-4-metilbenzol (A), metoksibenzol (B) va 1,4-dime-toksibenzol (V) ning PMR spektrlari.

Alkadienlarning spektral tavsifi. 1,3-butadiyenning UB spektridagi yutilish maksimumi 217 nm sohada yotadi.

1,3-alkadiyenlarning IQ spektrlarida C=C qo'sh bog'larning valent tebranishlari $1580-1660\text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi.

Galogenalkanlarning spektral tavsifi. Galogenalkanlarning UB spektrida yutilish 150-200 nm sohada, IQ spektrlarida esa uglerod-ftor bog'ining valent tebranishlari chastotasi $1450-1000\text{ sm}^{-1}$, C-Cl bog'iniki – $800-600\text{ sm}^{-1}$, C-Br va C-I bog'lariniki esa $600-500\text{ sm}^{-1}$ sohasida kuzatiladi.

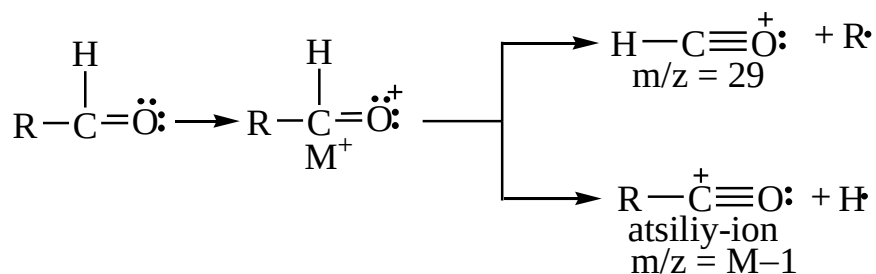
Bir atomli to'yingan spirtlarning spektral tavsifi. Spirtlar molekulyar massalarining oshib borishi bilan suvda eruvchanligining kamayishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Spirt molekulalari ikki qismdan - gidrofil gidroksil guruhdan va gidrofob uglevodorod radikalidan tuzilgan. Uglevodorod radikali kichik bo'lsa, spirt gidroksil guruhining suv molekulalari bilan hosil qilgan vodorod bog'lari spirt molekulasini eritmada saqlab tura oladi. Agar spirt molekulasining uglevodorod zanjiri uzun bo'lsa, uglevodorod radikalining ta'siri oshib boradi. Natijada gidroksilning spirt xossalariga ta'siri kamayadi va spirt suvda erimaydi. Buning natijasida molekulyar massalari juda yuqori bo'lgan alkanollarning fizikaviy xossalari tegishli uglevodorodlarning xossalariga juda yaqin bo'ladi. Qutbsiz erituvchilarda vodorod bog'lari hosil bo'lish ehtimolligi spirt konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Konsentratsiya oshgan sari dimer va poliassotsiatlar hosil bo'ladi. Bu jarayonni IQ-spektroskopiya yordamida kuzatish mumkin. Assotsiatlarning hosil bo'lishi va ularning murakkablashib borishi bilan OH-guruhi valent tebranishlarining ($\nu_{\text{O-H}}$) chastotasi kamayib boradi. Masalan, propil spirtining CCl_4 da olingan IQ-spektrida monomer uchun 3620 sm^{-1} , dimer uchun 3485 sm^{-1} , poliassotsiatlar uchun esa $3320\text{ sm}^{-1}\nu_{\text{O-H}}$ tebranish chastotalari to'g'ri keladi (38.9-rasm).



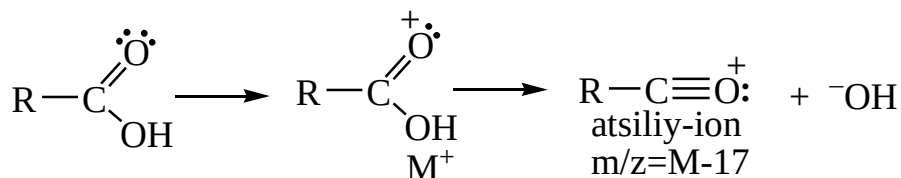
38.9-rasm. Propil spirtining CCl_4 dagi 0,01 mol/l (1), 0,015 mol/l (2) va 0,1 mol/l (3) konsentratsiyada olingan IQ spektrlari.

PMR-spektrlarida R-O-H -guruhi protonlarining rezonans signali δ 2-5 m.h.da, radikalning C-H bog'i protonlarining xarakterli signallari δ 3,5-3,8 m.h. oralig'ida kuzatiladi.

Aldegid va ketonlarning spektral tavsifi. IQ spektrlarda karbonil guruhining valent tebranishlari $1720\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ (aldegidlar uchun) va $1700\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ (ketonlar uchun), aldegid guruhidagi C-H bog'ning valent tebranishlari esa 2665 va 2880 cm^{-1} sohalarda kuzatiladi. Aldegid va ketonlarning UB-spektrlarida 280 nm sohada yutilish bo'ladi. PMR-spektrlarda aldegid guruh protoni kuchsiz maydonda δ 9–10 m.h. signal beradi. Mass-spektrlarida aldegid va ketonlar barqaror atsiliy-ionlar hosil bo'lishi bilan parchalanadi:



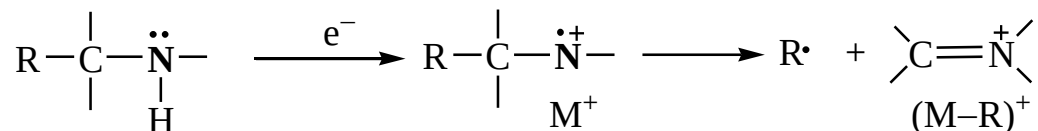
To'yingan monokarbon kislotalarning spektral tavsifi. To'yingan monokarbon kislotalarning IQ spektrlarida C=O valent tebranishlari $1700\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$, assotsilangan, ya'ni vodorod bog'i hosil qilgan OH -guruhlarining valent tebranishlari $2500\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, erkin O-H valent tebranishlari $3500\text{--}3560\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. To'yingan monokarbon kislotalarning PMR spektrlarida karboksil protoni kuchsiz maydonda (δ 10,5-12 m.h.) rezonanslashadi. To'yingan monokarbon kislota eritmalarining UB spektrlaridagi yutilish maksimumi $\approx 200\text{ nm}$ sohada qayd qilinadi. Mass-spektrlarda karbon kislotalarning o'ziga nisbatan barqaror bo'lgan atsiliy-ionlarning hosil bo'lishi kuzatiladi:



Nitroalkanlarning spektral tavsifi. Nitroalkanlarning UB-spektrlarida $270\text{--}280\text{ nm}$ ($\epsilon = 10\text{--}15$) va 200 nm ($\epsilon = 5000$) sohalarda xarakterli yutilish bor. Ularning IQ-spektrlarida ikkita N-O bog'ning simmetrik va antisimmetrik valent tebranish chastotalari 1370 cm^{-1} va 1550 cm^{-1} sohalarda kuzatiladi.

Aminlarning spektral tavsifi. Alkilaminlarning IQ-spektrlarida C-N valent tebranishlari $1020-1220\text{ sm}^{-1}$, N-H bog'larga xos valent tebranishlar birlamchi alkilaminlar uchun $3380-3400\text{ sm}^{-1}$ va $3320-3360\text{ sm}^{-1}$ sohalarida kuzatiladi. PMR-spektrlarida aminlar N-H protonlarining kimyoviy siljishi δ 1-5 m.h. ni tashkil etadi.

Aminlar mass-spektrda spirtlardek parchalanishga moyil:



Anilinning IQ spektrida C-N bog'ining valent tebranishlari $1180-1360\text{ sm}^{-1}$, N-H bog'ining valent tebranishlari esa $3200-3500\text{ sm}^{-1}$ sohalarida kuzatiladi. PMR spektrida N-H protonining signallari $\delta = 1-5$ m.h. maydonida rezonanslashadi.

Aromatik birikmalarning spektral tavsifi. Benzol va alkilbenzollarning ultrabinafsha spektrlarida $170-210\text{ nm}$ sohada intensiv, $240-270\text{ nm}$ sohada esa intensivligi kam yutilish bo'ladi. Benzol va uning gomologlar IQ spektrida C=C bog'larning aromatik valent tebranishlari $1500-1600\text{ sm}^{-1}$, C-H bog'larning valent tebranishlari $3000-3050\text{ sm}^{-1}$, deformatsion tebranishlari esa $700-900\text{ sm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. PMR spektrlarida benzol halqasi protonlarining signallari kuchsiz maydonda ($\delta=6,5-8,5$ m.h.) kuzatiladi. Benzol va uning gomologlari mass-spektrlarida molekulyar ion intensiv cho'qqi beradi. Alkilbenzolning mass-spektrlarida maksimal cho'qqi tropiliy ioni C_7H_7^+ ($m/b=77, 65, 53, 50$ va 39) bo'lgan ionlarning fragmentlari ham xarakterli hisoblanadi.

GLOSSARIY

O'zbekcha nomi	Inglizcha nomi	Ruscha nomi	Ma'nosi

Akril kislota	Acrylic acid	Акриловая кислота	bir asosli toʻyinmagan kislota
Alanin	Alanine	Аланин	aminokislota, koʻpchilik oqsillarning tarkibiy qismi
Aldegidlar	Aldehyde	Алдегиды	Molekulasida atomlarning – guruhi boʻladigan organik birikma
Alkanlar (parafinlar)	Alkanes	Алканы	Toʻyingan uglevodorod
Alkenlar	Alkenes	Алкены	Toʻyinmagan uglevodorod.
Alkillash	Alkylation	Алкилирование	Organik birikma molekulasiga alkil kiritish.
Alkinlar	Alkyne	Алкины	Asetilen uglevodorodlari – toʻyinmagan uglevodorod.
Aminlar	Amines	Амины	Аммиакning molekulasida bitta yoki bir necha vodorod atomlari organik radikallarga almashingan hosilalari.
Aminokislotalar	Amino acids	Аминокислоты	Molekulasida bitta yoki bir nechta aminoguruhlar boʻladigan organik kislota.
Aromatik uglevodorod	Aromatic hydrocarbons	Ароматические углеводороды	Molekulasida benzol yadrosi bor uglevodorod.
Atsetatlar	Acetate	Ацетаты	Sirka kislota tuzlari.
Benzin	Gasoline	Бензин	Uglevodorodlar aralashmasidan iborat.
Benzoy aldegid	Benzole aldehyde	Бензойная альдегид	Aromatik qatordagi aldegid.

Benzoy kislota	Benzole acid	Бензойная кислота	Aromatik qatorga kiradigan organik kislota.
Bog'lanish energiyasi	Bond energo	Энергия связи	1 mol modda tarkibidagi bog'larni uzish uchun sarflanadigan energiya.
Bog'ning uzunligi	Length of bond	Длина связи	Bog'langan atomlarning yadrolari orasidagi masofa.
Bug'lanish	Evaporation	Испарение	Suyuqlikni qaynamasdan gaz holatiga o'tishi.
Butil kauchuk	Butyl rubber	Бутиловый каучук	Oq tusli shaffof elastik massa.
Degidratlash	Dehydration	Дегидратация	Organik birikmalar molekulasidan suvning ajralib chiqish reaksiyasi.
Degidrogenlanis h	Dehydrogenatio n	Дегидрогениза ция	Birikmalardan katalizator ishtirokida vodorodning ajralib chiqish reaksiyasi.
Diazobirikmalar	Diazoconnection s	Диазосоединен ия	Umumiy formulasida 2 ta azot bo'lgan aromatik birikmalar.
Dien uglevodorod	Diene hydrocarbons	Диеновые углеводороды	Ochiq zanjirli to'ynmagan uglevodorod.
Disaxarid	Disaccharides	Дисахариды	Molekulalari monosaxaridlar-ning o'zaro birikkan ikkita molekulasining qoldiqlaridan tuzilgan kristall uglevod.
Fenollar	Phenols	Фенолы	Molekulasida aromatik yadro bilan bevosita bog'langan gidroksil guruhlar bo'ladigan

			aromatik birikmalar.
Geksoza	Hexoses	Гексозы	Molekulasida oltita uglerod atomi bor monosaxarid.
Geptan	Geptan	Гептан	Yogʻ qatoridagi toʻyingan uglevodorod.
Geterosiklik birikmalar	Heterocyclic compounds	Гетероциклические соединения	Geteroatomlar: kislorod, azot va oltingugurt ham kiradi.
Glikol	Glikola	Гликолы	Ikki atomli spirt.
Gliserin	Glycerin	Глицерин	Uch atomli spirt.
Glyukoza	Glucose	Глюкоза	Geksozalar guruhidagi eng koʻp tarqalgan monosaxarid
Izopren	Isoprene	Изопрен Изопрено-вый каучук	Toʻyinmagan uglevodorod, qatorga taalluqli. Izopren Kauchuklar. Izoprenni katalizatorlar-litiy metali, peroksid birikmalar ishtirokida polimerlab olinadigan sintetik kauchuk.
Kapron	Kapron	Капрон	Kaprolaktamdan olinadigan sintetik poliamid tola.
Karbon kislotalar	Carbonic to acid	Карбоновые кислоты	Organik birikmalarning molekulasida karboksil guruh–boʻladigan sinfi.
Kraxmal	Starch	Крахмал	Polisaxarid.
Kremniyorganik birikmalar	Silicon organic compounds	Кремнийорганические соединения	Molekulalarida bevosita kremniy-uglerod bogʻlanishi boʻladigan birikmalar.
Katalizator	Accelerator	Катализатор	Reaksiya tezligini

			oshiradigan, lekin oʻzi reaksiya mahsulotlari tarkibiga kirmaydigan modda.
Kondensatlanish	Condenses	Конденсация	Gazni suyuq modda holatiga oʻtishi.
Laktamlar	Lactams	Лактамы	Organik birikmalar, aminokislotalarning siklik hosilalari.
Malon kislota	Low-new acid	Малоновая кислота	Toʻyingan qatorning ikki asosli kislota.
Maltoza	Maltose	Мальтоза	Disaxarid, ikki molekula glyukozaning qoldiqlaridan tarkib topgan modda.
Metallorganik birikmalar	Metal organic compounds	Металлорганические соединения	Molekulalarida metall atomi uglerod atomlari bilan bevosita birikkan organik birikmalar.
Naylon	Naylon	Найлон	Kapron tipidagi sintetik poliamid tola.
Nitrobenzol	Nitrobenzene	Нитробензол	Eng oddiy aromatik nitrobirikma
Nitrolash	Nitration	Нитрование	Organik birikmalar molekulalarida nitrat kislota, azot (IV) oksid va boshqa nitrolovchi agentlar taʼsirida nitroguruh NO kiritish.
Nuklein kislota	Nucleinic acid	Нуклеиновая кислота	Yuqori molekulyar organik birikmlar (molekulyar massasi yuz minglardan millionlarigacha).
Olein kislota	Olein acid	Олеиновая кислота	Toʻyinmagan yogʻ kislota, oʻsimlik va hayvon yogʻlarida murakkab

			efirlar glitseridlar holida boʻladi.
Olma kislota	Apple acid	Яблочная кислота	Ikki asosli oksikarbon kislota.
Oqsillar	Protein	Белок	Yuqori molekular tabiiy birikmalar, barcha tirik organizmlarning eng muhim tarkibiy qismi.
Pentozalar	Pentoza	Пентозы	Molekulasida besh atom uglerod boʻladigan monosaxarid
Plastik massalar	Plastics	Пластические массы	Plastmassalar, plastiklar - tabiiy yoki sintetik yuqori molekulyar birikmalar asosida olinadigan materiallar
Poliakrilatlar	Polyacrylic esters	Полиакрилаты	Akril kislotaning yoki uning murakkab efiri, nitril, amid hosilalarining polimerlari, shuningdek, akril hosilalarning bir-biri bilan yoki boshqa toʻyinmagan uglevodorodlar bilan sopolimerlanish mahsulotlari.
Poliamidlar	Polyamides	Полиамиды	Asosiy zanjirida amid guruhlar – - boʻladigan sintetik yuqori molekulyar birikmalar asosida olinadigan plastmassalar.
Polimerlanish	Polymerization	Полимеризация	Bir xil molekularlar oʻzaro birikib, katta molekulyar massali murakkab

			massalar hosil qiladigan kimyoviy reaksiya
Polisaxaridlar	Polysaccharides	Полисахариды	Molekulalari ko'p sonli monosaxaridlar molekulalarining qoldiqlaridan tuzilgan murakkab uglevodlar.
Quruq xaydash	Dry distillation	Сухая перегонка	Qattiq yoqilg'ilarni (toshko'mir va qo'ng'ir ko'mirni, yog'ochni) havosiz joyda 500-600 ⁰ C gacha qizdirib (yarim kokslash), shuningdek, 900-1050 ⁰ C gacha qizdirib (kokslash) qayta ishlash usuli.
Spirtlar	Alcohols	Спирты	(Alkagollar) molekulasida biror uglevodorodlar radikali bilan bog'langan gidroksoguruh bo'ladigan organik birikmalar.
To'yingan uglevodorodlar	Saturated hydrocarbons	Предельные углеводороды	Ochiq zanjirli uglevodorodlar, ularda uglerod atomlari o'zaro oddiy bog'lanishlar bilan bog'langan bo'ladi. Umumiy formulasi C_nH_{2n+2}
To'yinma-gan uglevodorodlar	Unsaturated hydrocarbons	Непредельные углеводороды	Molekulalaridagi uglerod atomlari orasida qo'shbog' yoki uchlamchi bog'lanishlar

			boʻladigan ochiq zanjirli uglevodorodlar.
Uglevodlar	Carbohydrates	Углеводы	Glyutsidlar, glitsidlar) – organik birikmalarning tabiatda keng tarqalgan muhim sinfi, umumiy formulasi () kimyoviy tuzilishiga koʻra uglevodlar – aldegid yoki ketonospirt.
Valerian kislota	Valerian acid	Валериано-вая кислота	Bir asosli toʻyingan organik kislota.
Vino Kislotalar	Wine acid	Винная кислота	Ikki asosli oksikislota
Viskoza	Viscose	Вискоза	Polimer tolasi

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Shoymardonov R.A., Ergashov M.Y. Organik kimyo.- T.: Muharrir, 2013. 502 b.
2. Хамидов Б.Н., Саидахмедов Ш.М., Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А. Нефть ва газ кимёси - Т.: Муҳаррир, 2014. – 582 б.
3. Н.М. Shohidoyatob, Н.О'Хо'janiyozov, Н.С. Tojimuhamedov. Organik kimyo.- T.: "Fan va texnologiya", 2014, 800 b.
4. Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. Complete Chemistry. OXFORD University Press USA, 2011, 320 p.
5. Brown W.Y., Foote Ch.S., Iverson B.L., Anslyn E.V. "Organik Chemistry", 2011, 1252 p.
6. Lawrence S. Brown., Thomas A. Holme. Chemistry for Engineering Students, 2011, 618 p.
7. Francis A. Carey., Robert M. Giuliano. Organic Chemistry, 2017, 1250 p.
8. Z.S. Sobirov "Organik kimyo". Darslik. T.: 2010. "Aloqachi".
9. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия, в 4-х частях.- М.: Бином. Лаборатория знаний, ч. 1 3-е изд., 2007. 567 с.; ч. 2 3-е изд. 2007. 623 с.; ч. 3 2004. 544 с.; ч. 4 2004, 726 с.
10. Травень В.Ф. Органическая химия.- М.: ИКЦ Академкнига, 2008. Том 1. 727 с.; Том 2. 582 с.
11. Нейланд О.Я. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1990. 751 с.
12. Химическая энциклопедия в пяти томах.- М.: Научная издательство "Большая Российская энциклопедия". Том 1. 1988. 623 с.; Том 2. 1990. 671 с.; Том 3. 1992. 639 с.
- 13.
14. Solomons, T.W. Graham, Fundamentals of Organik chemistry, 4 th editon, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994
15. Шоймардонов Р.А., Умаров Б.Б. Органик кимё, I қисм.- Бухоро: 2005. 442 б.
16. Shoymardonov R.A. Organik kimyo. II qism.- T.: Yangiyulpoligraf servise, 2008. 347 b.
17. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Пер. с англ.-М.: Мир, 1974. 1132 с.
18. Гауптман Х., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химияю Пер. с нем.- М.: Химия, 1979. 832 с.
19. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Пер. с англ.-М.: Мир, 1978, 1, 842 с., 2, 888 с.
20. Потапов В.М. Стереохимия.- М.: Химия, 1988. 463 с.
21. Васильева Н.В., Смолина Т.А., Тимофеева В.К. и др. Органический синтез.- М.: Просвещение, 1986. 367 с.

22. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии.- М.: Химия, 1969. книга первая 664 с.
23. Зурабян С.Э., Колесников Ю.А., Кост А.А. и др. Органическая химия.- М.: Медицина, 1989. 432 с.
24. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1981. 592 с.
25. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия.- М.: Просвещение, 1982. 575 с.
26. Артеменко А.И. Органическая химия, 2-е изд., Москва, Высшая школа, 2005, 605с.
27. Нечаев А.П., Еременко Т.В. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1985. 463 с.
28. Нифантьев Э.Е., Миллиареси Е.Е. Курс органической химии. часть 1.- М.: Прометей, 1993. 312 с.
29. Искандаров С.И., Абдусаматов А.А., Шоймардонов Р.А. Органик химия.- Т.: Ўқитувчи, 1979. 616 б.
30. Искандаров С., Содиков Б. Органик химия назарий асослари.- Т.: Мехнат, 1987. 640 б.
31. Ахмедов Қ.Н., Йўлдошев Ҳ.Й. Органик кимё усуллари, биринчи қисм.- Т.: Университет, 1998. 240 б.
32. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии.- М.: Высшая школа, 1999. 768 с.
33. Гранберг И.И. Органическая химия.- М.: Дрофа, 2002. 672 с.
34. Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак Х. и др. Химия. Справочник. Пер. с нем.- М.: Химия, 1989. 648 с.
35. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. Пер. с англ.- М.: Мир, 1973. 158 с.
36. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию.- М.: Высшая школа, 1974. 446 с.
37. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. Пер. с англ.- М.: Химия, 1991. 447 с.
38. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. 2-е изд.- Л.: Химия, 1991. 559 с.
39. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях, Изд-во “Химия”, Ленинградское отделение, 1971. 496 с.
40. Umarov V.B. Organik kimyo.- Т.: “Iqtisod-Moliya”, 2007. 400 b.
41. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии, Изд-во СП(б)ГУ, Санкт-Петербург, 1995. 264 с.
42. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Сборник задач.- М.: Химия, 1985. 232 с.
43. Аскаров И. Ўзбекистон кимёгар олимлари.- Т.: “Fan va texnologiya”, 2014. 328 б.

Оглавление

KIRISH.....	5
1-BOB.ORGANIK KIMYO TARIXI VA RIVOJLANISHI.....	5
1.1. Organik kimyo fani va uning qisqacha rivojlanish tarixi.....	5
1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi.....	6
1.3. O'zbekistonda "Organik kimyo" fani va organik mahsulotlar ishlab chiqarish.....	8
1.4. Organik moddalarning xomashyo manbalari.....	14
1.5. Organik moddalar izomeriyasi.....	14
1.6. Organik birikmalarning nomenklaturasi.....	15
1.7. Organik birikmalarda kimyoviy bog' tabiati.....	16
1.8. Organik birikmalarning sinflanishi.....	17
1.9. Kovalent bog' va uning xossalari.....	21
1.10. Atom orbitallarning gibridlanishi.....	22
1.12. Organik reaksiyalarning sinflanishi.....	27
2-BOB. ALKANLAR.....	31
2.1. Gomologik qatori va izomeriyasi.....	32
2.2. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari.....	33
2.3. Nomenklaturasi.....	34
2.4. Tabiiy manbalari va olinish usullari.....	39
2.5. Olinish usullari.....	51
2.5. Fizikaviy xossalari, tuzilishi.....	53
2.6. Kimyoviy xossalari.....	55
3-BOB. ALKENLAR.....	72
3.1. Nomenklaturasi.....	72
3.2. Izomeriyasi.....	73
3.3. Olinish usullari.....	75
3.4. Fizikaviy xossalari, tuzilishi.....	77
3.5. Kimyoviy xossalari.....	78
4-BOB. ALKINLAR.....	98
4.1. Nomlanishi va izomeriyasi.....	98
4.2. Olinish usullari.....	99
4.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi.....	102
4.4. Kimyoviy xossalari.....	103
5-BOB. ALKADIYENLAR.....	113
5.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi.....	113
5.2. Olinish usullari.....	114
5.3. 1,3-Alkadiyenlarning fizikaviy xossalari va tuzilishi.....	115
5.4. 1,3-Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari.....	118
5.5. Tabiiy va sintetik kauchuklar.....	122
6-BOB. STEREOIZOMERIYA (FAZOVIY IZOMERIYA).....	125
6.1. Optik (enantiomer yoki ko'zgu) izomeriyasi.....	126
6.2. Fisherning proyeksion formulalari.....	128
7-BOB. ALKANLARNING MONOGALOGENLI HOSILALARI (MONOGALOGENALKANLAR).....	130
7.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi.....	130
7.2. Olinish usullari.....	131
7.3. Fizikaviy xossalari, uglerod-galogen bog'ining tabiati.....	132
7.4. Kimyoviy xossalari.....	134
8-BOB. DI- VA POLIGALOGENALKANLAR, PERFTORALKANLAR VATO'YINMAGAN UGLEVODORODLARNING GALOGENLIHOSILALARI.....	140
8.1. Di- va poligalogenalkanlar.....	140
8.1.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi.....	140

8.1.2. Olinish usullari	140
8.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	141
8.2. Perftoralkanlar	143
8.2.1. Nomenklaturasi	143
8.2.2. Olinish usullari	144
8.2.3. Xossalari, ishlatilishi	144
8.3. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari	147
8.3.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi	147
8.3.2. Olinish usullari	147
8.3.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	148
9. BOB. BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR	153
9.1. Sinflanishi	153
9.2. Nomlanishi va izomeriyasi	153
9.3. Olinish usullari	154
9.4. Fizikaviy xossalari	156
9.5. Kimyoviy xossalari	158
10-BOB. KO'P ATOMLI SPIRTLAR. TO'YINMAGAN SPIRTLAR.ODDIY EFIRLAR	168
10.1. Glikollar (alkandiollar)	168
10.1.1. Nomlanishi va izomeriyasi	168
10.1.2. Olinish usullari	169
10.1.3. Xossalari	171
10.2. Glitserin	175
10.3. Ko'p atomli spirtlar	176
10.4. To'yinmagan spirtlar	177
10.5. Oddiy efirlar	179
10.5.1. Nomlanishi va izomeriyasi	179
10.5.2. Olinishi	179
10.5.3. Xossalari	180
10.6. Halqali oddiy efirlar	182
10.6.1. Nomlanishi	182
10.6.2. Olinishi	182
10.6.3. Xossalari	183
11-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR	185
11.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi	185
11.2. Olinish usullari	187
11.3. Karbonil guruhining elektron tuzilishi	192
11.4. Kimyoviy xossalari	194
12-BOB. DIKARBONIL BIRIKMALAR. α , β -TO'YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR. KETENLAR	209
12.1. Dikarbonil birikmalar	209
12.1.1. Sinflanishi va nomlanishi	209
12.1.2. Olinish usullari	209
12.1.3. Kimyoviy xossalari	210
12.2. To'yinmagan aldegid va ketonlar	212
12.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi	212
12.2.2. Olinish usullari	214
12.2.3. To'yinmagan karbonil birikmalarning elektron tuzilishi	214
12.2.4. Kimyoviy xossalari	215
12.3. Ketlenlar	218
13-BOB. TO'YINGAN MONOKARBON KISLOTALAR	220
13.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi	220
13.2. Olinish usullari	221
13.3. Fizikaviy xossalari	223
13.4. Kimyoviy xossalari	224
14-BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI	232
14.1. Karbon kislotalarning tuzlari	233
14.2. Karbon kislotalarning xlorangidridlari	234
14.2.1. Olinishi	234
14.3. Karbon kislotalarning angidridlari	236
14.3.1. Kimyoviy xossalari	236
14.4. Karbon kislotalarning murakkab efirlari	237

14.4.1. Kimyoviy xossalari	237
14.5. Yog'lar.....	240
14.6. Karbon kislotalarning amidlari	241
14.7. Nitrillar (sianidlar)	245
14.7.1. Olinish usullari.....	245
14.7.2. Xossalari	246
15-BOB. TO'YINGAN DIKARBON KISLOTALAR.....	248
15.1. Nomlanishi va izomeriyasi	248
15.2. Olinish usullari.....	249
15.3. Fizikaviy xossalari	251
15.4. Kimyoviy xossalari.....	251
16-BOB. TO'YINMAGAN MONO- VA DIKARBON KISLOTALAR	260
16.1. To'yinmagan monokarbon kislotalar	260
16.1.1. Nomlanishi.....	260
16.1.2. Izomeriyasi	260
16.1.3. Olinish usullari.....	261
16.1.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi.....	262
16.1.5. Kimyoviy xossalari	263
16.2. To'yinmagan dikarbon kislotalar	267
16.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi	267
16.2.2. Olinish usullari.....	268
16.2.3. Xossalari, muhimvakillari.....	268
17-BOB. NITROBIRIKMALAR	271
17.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi.....	271
17.2. Olinish usullari.....	272
17.3. Fizikaviy xossalari	273
17.4. Kimyoviy xossalari.....	273
18-BOB. AMINLAR	278
18.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi.....	278
18.2. Olinish usullari.....	280
18.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi	282
18.4. Kimyoviy xossalari.....	284
18.5. To'rtlamchi ammoniy tuzlari va asoslari	288
18.6. Aminlarning N-oksidlari	290
19-BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR.....	291
19.1. Elementorganik birikmalar haqida tushuncha.....	291
19.2. Litiyorganik birikmalar	292
19.3. Magniyorganik birikmalar	293
19.4. Alyuminiyorganik birikmalar	296
19.5. Kremniyorganik birikmalar	297
19.6. Fosfororganik birikmalar	299
20-BOB. OLTINGUGURTLI ORGANIK BIRIKMALAR	301
20.1. Tiospirtlar (tiollar)	301
20.2. Tioefirlar yoki sulfidlar.....	303
20.3. Sulfoksid va sulfonlar	304
21-BOB. GIDROKSI- VA OKSOKISLOTALAR.....	305
21.1. Gidroksikislotalar	305
21.1.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi.....	305
21.1.2. Olinish usullari.....	306
21.1.3. Xossalari	307
21.2. Oksokislotalar	312
21.2.1. Sinflanishi, nomlanishi	312
21.2.2. Olinish usullari.....	312
21.2.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	314
22-BOB. UGLEVODLAR.....	321
22.1. Monosaxaridlar	323
22.1.1. Tuzilishi, stereokimyosi, tautomeriyasi	323
22.1.2. Xarakterli xossalari	328
22.2. Disaxaridlar.....	335
22.3. Polisaxaridlar	340

23-BOB. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR	344
23.1. Aminokislotalar.....	344
23.1.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi	345
23.1.2. Olinish usullari.....	347
23.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	350
23.2. Oqsillar.....	361
23.2.1. Sinflanishi	361
23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi	362
23.2.3. Oqsillarning ikkilamchi tuzilishi	365
23.2.4. Oqsillarning uchlamchi strukturasi	367
23.2.5. Oqsillarning to'rtlamchi strukturasi	369
23.2.6. Oqsillar denaturatsiyasi	370
23.2.7. Biologik muhim vakillari	370
24-BOB. ALISIKLIK BIRIKMALAR	373
24.1. Tabiiy manbalari, sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi.....	373
24.2. Olinish usullari.....	381
24.3. Fizikaviy xossalari	384
24.4. Tuzilishi	384
24.5. Kimyoviy xossalari	389
25-BOB. AROMATIK BIRIKMALAR	393
25.1. Benzol	393
25.1.1. Benzolning tuzilishi	393
25.1.2. Xyukkelning aromatiklik qoidasi	399
25.2. Benzol qatori uglevodorodlari.....	405
25.2.1. Nomlanishi	405
25.2.2. Izomeriyasi.....	406
25.2.3. Olinish usullari.....	408
25.2.4. Fizikaviy xossalari	413
25.2.5. Kimyoviy xossalari	415
25.3.6. Elektrofil aromatik almashinish mexanizmi.....	420
25.2.7. Elektrofil almashinish reaksiyalari uchun yo'naltirish(orientatsiya) qoidalari.....	421
26-BOB. KONDENSIRLANMAGAN (TUTASHMAS) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR	431
26.1. Difenil. Difenil hosilalarining atropoizomeriyasi.....	432
26.2. Trifenilmetan.....	435
27-BOB. KONDENSIRLANGAN (TUTASH) BENZOL HALQALI KO'P YADROLI AROMATIK BIRIKMALAR	440
27.1. Nomlanishi.....	440
27.2. Naftalin	441
27.3. Antratsen	446
27.4. Fenantren.....	449
28-BOB. AROMATIK GALOIDBIRIKMALAR	451
28.1. Nomlanishi.....	451
28.2. Olinish usullari	451
28.2.1. Arilgalogenidlarning olinishi	451
28.2.2. Alkilarenlar yon zanjirini galogenlash	453
28.3. Fizikaviy xossalari	455
28.4. Kimyoviy xossalari	455
29-BOB.AROMATIK NITROBIRIKMALAR	463
29.1. Nomlanishi.....	463
29.2. Olinish usullari	463
29.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari	464
30-BOB. AROMATIK SULFOKISLOTALAR (SULFON KISLOTALAR)	469
30.1. Tuzilishi	469
30.2. Nomlanishi.....	469
30.3. Olinish usullari.....	470
30.4. Xossalari.....	472
31-BOB. AROMATIK UGLEVODORODLARNING GIDROKSILLI HOSILALARI	474
31.1. Fenollar	474
31.1.1. Nomlanishi	474

31.1.2. Olinish usullari.....	475
31.1.3. Fizikaviy xossalari va spektral tavsifi.....	476
31.1.4. Kimyoviy xossalari.....	477
32-BOB. AROMATIK ALDEGID VA KETONLAR.....	485
32.1. Nomlanishi.....	485
32.2. Olinish usullari.....	486
32.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	487
33-BOB. AROMATIK KARBON KISLOTALAR.....	492
33.1. Sinflanishi va nomlanishi.....	492
33.2. Arenmonokarbon kislotalar.....	493
33.2.1. Olinish usullari.....	493
33.2.2. Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	493
33.3. Almashingan arenmonokarbon kislotalar (Aromatik aminokislotalar).....	497
33.4. Arendikarbon kislotalar.....	498
34-BOB.AROMATIK AMINLAR (ARILAMINLAR).....	500
34.1. Sinflanishi.....	500
34.2. Nomlanishi va izomeriyasi.....	501
34.3. Olinish usullari.....	501
34.4. Fizikaviy xossalari.....	502
34.5. Kimyoviy xossalari.....	502
35-BOB. AROMATIK DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR.....	509
35.1. Aromatik diazobirikmalar.....	509
35.1.1. Nomlanishi.....	509
35.1.2. Tuzilishi.....	509
35.1.3. Olinishi.....	511
35.1.4. Xossalari.....	512
35.2. Azobirikmalar.....	517
35.2.1. Nomlanishi.....	517
35.2.2. Olinishi.....	517
35.2.3. Xossalari.....	518
35.2.4. Azobo‘yoqlar.....	518
36-BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR.....	520
36.1. Sinflanishi.....	521
36.2. Nomlanishi.....	522
36.3. Bir geteroatomli besh a‘zoli geterotsikllar.....	523
36.3.1. Tuzilishi.....	523
36.3.2. Furan va uning hosilalari.....	526
36.3.3. Tiofen va uning hosilalari.....	528
36.3.4. Pirrol va uning hosilalari.....	530
36.4. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a‘zoli geterotsikllar (azollar).....	533
36.4.1. Pirazol va imidazolning tuzilishi.....	533
36.4.2. Pirazol va uning hosilalari.....	534
36.4.3. Imidazol va uning hosilalari.....	535
36.4.4. Triazollar.....	536
36.4.5. Tetrazollar.....	537
36.4.6. Oksazol va uning hosilalari.....	538
36.4.7. Tiazol va uning hosilalari.....	538
36.5. Bir geteroatomli olti a‘zoli geterosikllar.....	539
36.5.1. Piridin va uning hosilalarining olinish usullari.....	540
36.5.2. Tuzilishi va kimyoviy xossalari.....	540
36.5.3. Xinolin va uning hosilalari.....	544
36.6. Bir necha geteroatomli olti a‘zoli geterotsikllar.....	546
38-BOB. ORGANIK BIRIKMALAR TADQIQININGNING FIZIK-KIMYOVIIY USULLARI.....	569
38.1.Moddalarning sindirish ko‘rsatkichi va molekulyar refraksiya.....	570
38.2. Dipol momentlarini aniqlash.....	570
1.14.5. IQ spektroskopiya.....	576
38.6.Mass-spektrometriya.....	581
38.7. YaMR spektroskopiya.....	586
Foydalanilgan adabiyotlar.....	603

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1: ИСТОРИЯ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
1.1. Органическая химия и ее краткая история развития	5
1.2. Теория строения органических соединений	6
1.3. Органическая химия и производство органических веществ в Узбекистане	8
1.4. Источники сырья органических веществ	14
1.5. Изомерия органических веществ	14
1.6. Номенклатура органических соединений	15
1.7. Природа химической связи органических соединений	16
1.8. Классификация органических соединений	17
1.9. Ковалентная связь и ее свойства	21
1.10. Гибридизация атомных орбиталей	22
1.12. Классификация органических реакций	27
ГЛАВА 2. АЛКАНЫ	32
2.1. Гомологический ряд и изомерия	32
2.2. Первичный, вторичный, третичный и четвертичные атомы углерода	33
2.3. Номенклатура	34
2.4. Природные источники и способы извлечения	39
2.5. Способы получения	51
2.5. Физические свойства, структура	53
2.6. Химические свойства	55
ГЛАВА 3. АЛКЕНЫ	72
3.1. Номенклатура	72
3.2. Изомерия	73
3.3. Способы получения	75
3.4. Физические свойства, структура	77
3.5. Химические свойства	79
ГЛАВА 4. АЛКИНЫ	98
4.1. Номенклатура и изомерия	99
4.2. Способы получения	100
4.3. Физические свойства и структура	102
4.4. Химические свойства	104
ГЛАВА 5. АЛКАДИЕНЫ	113
5.1. Классификация, номенклатура и изомеризация	113
5.2. Способы получения	115
5.3. Физические свойства и структура алкадиенов - 1,3	116
5.4.. Химические свойства алкадиенов - 1,3	119
5.5. Натуральные и синтетические каучуки	123
ГЛАВА 6. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ (ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ)	126
6.1. Оптическая (энантиомерная или зеркальная) изомерия	127
6.2. Формула проекции Фишера	129
ГЛАВА 7. МОНОГАЛОГЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ	131
7.1. Номенклатура и изомерия	132

7.2. Способы получения	132
7.3. Физические свойства, природа углерод-галогеновой связи	134
7.4. Химические свойства	136
ГЛАВА 8. ДИ- И ПОЛИГАЛОГЕНАЛКАНЫ, ПЕРФТОРАЛКАНЫ И ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	141
8.1. Ди- и полигалогеналканы	141
8.1.1. Номенклатура и изомерия	141
8.1.2. Способы получения	142
8.1.3. Физические и химические свойства	143
8.2. Перфторалканы	145
8.2.1. Номенклатура	145
8.2.2. Методы получения	145
8.2.3. Свойства, применение	146
8.3. Галогенопроизводные ненасыщенных углеводородов	148
8.3.1. Номенклатура и изомерия	149
8.3.2. Способы получения	149
8.3.3. Физические и химические свойства	150
ГЛАВА 9. ОДНОАТОМНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ	155
9.1. Классификация	155
9.2. Номенклатура и изомерия	155
9.3. Способы получения	156
9.4. Физические свойства	158
9.5. Химические свойства	160
ГЛАВА 10. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	170
10.1. Гликоли (алкандиолы)	170
10.1.1. Номенклатура и изомерия	171
10.1.2. Способы получения	171
10.1.3. Свойства	173
10.2. Глицерин	177
10.3. Многоатомные спирты	178
10.4. Ненасыщенные спирты	179
10.5. Простые эфиры	181
10.5.1. Номенклатура и изомера	181
10.5.2. Получение	181
10.5.3. Свойства	182
10.6. Циклические простые эфиры	184
10.6.1. Номенклатура	184
10.6.2. Получение	185
10.6.3. Свойства	185
ГЛАВА 11. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	187
11.1. Классификация, номенклатура и изомеризация	187
11.2. Способы получения	189
11.3. Электронная структура карбонильной группы	194
11.4. Химические свойства	196

ГЛАВА 12. ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. α , β - НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. КЕТЕНЫ	211
12.1. Дикарбонильные соединения	211
12.1.1. Классификация и номенклатура	211
12.1.2. Способы получения	212
12.1.3. Химические свойства	213
12.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны	215
12.2.1. Номенклатура и изомерия	215
12.2.2. Способы получения	216
12.2.3. Электронная структура ненасыщенных карбонильных соединений	217
12.2.4. Химические свойства	217
12.3. Кетены	220
ГЛАВА 13. НАСЫЩЕННЫЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	222
13,1. Номенклатура и изомерия	222
13,2. Способы получения	223
13.3. Физические свойства	225
13.4. Химические свойства	226
ГЛАВА 14. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	235
14.1. Соли карбоновых кислот	235
14.2. Хлоранидrides карбоновых кислот	236
14.2.1. Получение	237
14.3. Ангидриды карбоновых кислот	238
14.3.1. Химические свойства	239
14.4. Сложные эфиры карбоновых кислот	239
14.4.1. Химические свойства	240
14,5. Жиры	243
14,6. Амиды карбоновых кислот	243
14,7. Нитрилы (цианиды)	248
14.7.1. Способы получения	248
14.7.2. Свойства	249
ГЛАВА 15. НАСЫЩЕННЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	251
15,1. Номенклатура и изомерия	251
15,2. Способы получения	253
15,3. Физические свойства	254
15,4. Химические свойства	254
ГЛАВА 16. НЕНАСЫЩЕННЫЕ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	263
16,1. Ненасыщенные монокарбоновые кислоты	263
16.1.1. Номенклатура	263
16.1.2. Изомерия	264
16.1.3. Способы получения	265
16.1.4. Физические свойства и структура	266
16.1.5. Химические свойства	266
16.2 Ненасыщенные дикарбоновые кислоты	271
16.2.1 Номенклатура и изомера	271
16.2.2. Способы получения	271
16.2.3. Свойства, важнейшие представители	271

ГЛАВА 17. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	274
17.1 Классификация, номенклатура, изомерия	274
17.2. Методы получения	275
17.3. Физические свойства	276
17.4. Химические свойства	277
ГЛАВА 18. АМИНЫ	281
18.1. Классификация, номенклатура, изомеризация	281
18.2. Способы получения	283
18.3. Физические свойства, структура	286
18.4. Химические свойства	287
18.5. Четвертичные аммониевые соли и основания	292
18.6. N-оксиды аминов	293
ГЛАВА 19. ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	294
19.1. Понятие об элементарганических соединениях	294
19.2. Литийорганические соединения	295
19.3. Магнийорганические соединения	296
19.4. Алюминийорганические соединения	300
19.5. Кремнийорганические соединения	301
19.6. Фосфорорганические соединения	303
ГЛАВА 20. СЕРАСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	305
20.1. Тиоспирты (тиолы)	305
20.2. Тиоэфиры или сульфиды	307
20.3. Сульфоксиды и сульфоны	308
ГЛАВА 21. ГИДРОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ	308
21.1. Гидроксикислоты	308
21.1.1. Классификация, номенклатура, изомеризация	308
21.1.2. Способы получения	310
21.1.3. Свойства	311
21.2. Оксокислоты	316
21.2.1. Классификация, номенклатура	316
21.2.2. Способы получения	316
21.2.3. Физические и химические свойства	318
ГЛАВА 22. УГЛЕВОДЫ	325
22.1. Моносахариды	327
22.1.1. Строение, стереохимия, таутомерия	327
22.1.2. Характерные свойства	332
22.2. Дисахариды	339
22.3. Полисахариды	344
ГЛАВА 23. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ	349
23.1. Аминокислоты	349
23.1.1. Классификация, номенклатура и изомеризация	349
23.1.2. Способы получения	351
23.1.3. Физические и химические свойства	355
23.2. Белки	365
23.2.1. Классификация	365
23.2.2. Строение пептидов и белков	366

23.2.3. Вторичная структура белков	369
23.2.4. Третичная структура белков	372
23.2.5. Четвертичная структура белков	374
23.2.6. Денатурация белков	374
23.2.7. Биологически значимые представители	375
ГЛАВА 24. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	378
24,1. Природные источники, классификация, номенклатура и изомерия	378
24,2. Способы получения	386
24,3. Физические свойства	389
24,4. Строение	389
24,5. Химические свойства	394
ГЛАВА 25. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	398
25,1. Бензол	398
25.1.1. Строение бензола	398
25.1.2. Правило Хюккеля	404
25,2. Углеводороды бензольной группы	410
25.2.1. Номенклатура	410
25.2.2. Изомерия	411
25.2.3. Способы получения	413
25.2.4. Физические свойства	418
25.2.5. Химические свойства	421
25.3.6. Механизм ароматического электрофильного обмена	425
25.2.7. Правило ориентации для реакций электрофильного обмена	426
ГЛАВА 26. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ КОЛЬЦАМИ	С 437
26,1. Дифенил. Атропоизомерия дифенильных соединений	437
26,2. Трифенилметан	440
ГЛАВА 27. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛЬНЫМИ КОЛЬЦАМИ	С 445
27,1. Номенклатура	446
27,2. Нафталин	447
27,3. Антрацен	452
27,4. Фенантрен	455
ГЛАВА 28. АРОМАТИЧЕСКИЕ ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	457
28,1. Номенклатура	457
28,2. Способы получения	457
28.2.1. Получение арилгалогенидов	457
28.2.2. Галогенирование боковой цепи алкиларена	459
28,3. Физические свойства	461
28,4. Химические свойства	461
ГЛАВА 29. АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	469
29,1. Номенклатура	469
29,2. Способы получения	469
29,3. Физические и химические свойства	470
ГЛАВА 30. АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ (СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ)	475
30,1. Строение	475

30,2. Номенклатура	476
30,3. Способы получения	476
30,4. Свойства	478
ГЛАВА 31. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	480
31,1. Фенолы	480
31.1.1. Номенклатура	480
31.1.2. Способы получения	481
31.1.3. Физические свойства и спектральные характеристики	482
31.1.4. Химические свойства	483
ГЛАВА 32. АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	491
32,1. Номенклатура	491
32,2. Способы получения	492
32,3. Физические и химические свойства	493
ГЛАВА 33. АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	498
33,1. Классификация и номенклатура	498
33,2. Аренмонокрбонoвые кислоты	499
33.2.1. Способы получения	499
33.2.2. Физические и химические свойства	500
33,3. Замещенные аренмонокрбонoвые кислоты (ароматические аминокислоты)	503
33,4. Арендикрбонoвые кислоты	504
ГЛАВА 34. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ (АРИЛАМИНЫ)	507
34,1. Классификация	507
34,2. Номенклатура и изомерия	507
34,3. Способы получения	507
34,4. Физические свойства	508
34,5. Химические свойства	508
ГЛАВА 35. АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗО - И АЗОСОЕДИНЕНИЯ	515
35,1. Ароматические диазосоединения	515
35.1.1. Номенклатура	516
35.1.2. Строение	516
35.1.3. Получение	518
35.1.4. Свойства	519
35,2. Азосоединения	524
35.2.1. Номенклатура	524
35.2.2. Получение	525
35.2.3. Свойства	525
35.2.4. Азокрасители	526
ГЛАВА 36. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	528
36,1. Классификация	528
36,2. Номенклатура	530
36,3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	531
36.3.1. Строение	531
36.3.2. Фуран и его производные	534
36.3.3. Тиофен и его производные	536
36.3.4. Пиррол и его производные	
36,4. Пятичленные гетероциклы с двумя и более гетероатомами (азолы)	541

36.4.1. Строение пиразола и имидазола	541
36.4.2. Пиразол и его производные	542
36.4.3. Имидазол и его производные	543
36.4.4. Триазолы	544
36.4.5. Тетразолы	545
36.4.6. Оксазол и его производные	546
36.4.7. Тиазол и его производные	547
36.5. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом	548
36.5.1. Способы получения пиридина и его производных	548
36.5.2. Структура и химические свойства	549
36.5.3. Хинолин и его производные	552
36.6. Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами	554
ГЛАВА 38. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	577
38.1 Показатель преломления веществ и молекулярная рефракция	578
38,2. Определение дипольных моментов	579
1.14.5. ИК-спектроскопия	585
38,6 Масс-спектрометрия	590
38.7. ПМР-спектроскопия	594
Использованная литература	611

INTRODUCTION	5
CHAPTER 1: HISTORY AND DEVELOPMENT OF ORGANIC CHEMISTRY	5
1.1. Organic chemistry and its brief history of development	5
1.2. Theory of the structure of organic compounds	6
1.3. Organic chemistry and organic matter production in Uzbekistan	8
1.4. Sources of organic raw materials	14
1.5. Isomerism of organic compounds	14
1.6. Nomenclature of organic compounds	15
1.7. The nature of the chemical bond of organic compounds	16
1.8. Classification of organic compounds	17
1.9. Covalent bond and its properties	21
1.10. Atomic orbital's hybridization	22
1.12. Classification of organic reactions	27
CHAPTER 2. ALKANES	32
2.1. Homologous series and isomerism	32
2.2. Primary, secondary, tertiary and quaternary carbon atoms	33
2.3 Nomenclature	34
2.4. Natural sources and methods of extraction	39
2.5. Methods of obtaining	51
2.5. Physical properties, structure	53
2.6. Chemical Properties	55
CHAPTER 3. ALKENES	72
3.1. Nomenclature	72
3.2. Isomerism	73
3.3. Methods of obtaining	75
3.4. Physical properties, structure	77
3.5. Chemical properties	79
CHAPTER 4. ALKINS	98
4.1. Nomenclature and isomerism	99
4.2. Methods for obtaining	100
4.3. Physical properties and structure	102
4.4. Chemical properties	104
CHAPTER 5. ALKADIENES	113
5.1. Classification, nomenclature and isomerism	113
5.2. Methods of obtaining	115
5.3. Physical properties and structure of alkadiens - 1.3	116
5.4 . Chemical properties of alkadiens - 1.3	119
5.5. Natural and synthetic rubbers	123
CHAPTER 6. STEREOISOMERIA (SPATIAL ISOMERIA)	126
6.1. Optical (enantiomeric or mirror) isomerism	127
6.2. Fisher projection formula	129
CHAPTER 7. MONOHALOGEN DERIVATIVES OF ALKANES (MONOGALOGENALKANES)	131

7.1. Nomenclature and isomerism	132
7.2. Methods of obtaining	132
7.3. Physical properties, nature of carbon-halogen bond	134
7.4. Chemical properties	136
CHAPTER 8. DI- AND POLYHALOGENALKANES, PERFLUOROALKANES AND HALOGEN DERIVATIVES OF UNSATURATED HYDROCARBON	141
8.1. Di- and polyhalogenalkanes	141
8.1.1. Nomenclature and isomerism	141
8.1.2. Methods of obtaining	142
8.1.3. Physical and chemical properties	143
8.2. Perfluoroalkanes	145
8.2.1. Nomenclature	145
8.2.2. Methods for obtaining	145
8.2.3. Properties, application	146
8.3. Halogen derivatives of unsaturated hydrocarbons	148
8.3.1. Nomenclature and isomerism	149
8.3.2. Methods of obtaining	149
8.3.3. Physical and chemical properties	150
CHAPTER 9. SINGLE ATOMIC ALCOHOLS	155
9.1. Classification	155
9.2. Nomenclature and isomerism	155
9.3. Methods for obtaining	156
9.4. Physical properties	158
9.5. Chemical properties	160
CHAPTER 10. MULTI-ATOMIC ALCOHOLS. UNSATURATED ALCOHOLS. SIMPLE ETHERS	170
10.1. Glycols (alkanediols)	170
10.1.1. Nomenclature and isomerism	171
10.1.2. Methods of obtaining	171
10.1.3. Properties	173
10.2. Glycerol	177
10.3. Polyhydric alcohols	178
10.4. Unsaturated alcohols	179
10.5. Ethers	181
10.5.1. Nomenclature and isomers	181
10.5.2. Obtaining	181
10.5.3. Properties	182
10.6. Cyclic ethers	184
10.6.1. Nomenclature	184
10.6.2. Obtaining	185
10.6.3. Properties	185
CHAPTER 11. CARBONYL CONNECTIONS	187
11.1. Classification, nomenclature and isomerism	187

11.2. Methods of obtaining	189
11.3. Electronic structure of the carbonyl group	194
11.4. Chemical properties	196
CHAPTER 12. DICARBONYL COMPOUNDS. α , β - UNSATURATED ALDEHYDES AND KETONS. KETENES	211
12.1. Dicarbonyl compounds	211
12.1.1. Classification and nomenclature	211
12.1.2. Methods of obtaining	212
12.1.3. Chemical properties	213
12.2. Unsaturated aldehydes and ketones	215
12.2.1. Nomenclature and isomerism	215
12.2.2. Methods of obtaining	216
12.2.3. Electronic structure of unsaturated carbonyl compounds	217
12.2.4. Chemical properties	217
12.3. Ketenes	220
CHAPTER 13. SATURATED MONOCARBONIC ACIDS	222
13.1. Nomenclature and isomerism	222
13.2. Methods for obtaining	223
13.3. Physical properties	225
13.4. Chemical Properties	226
CHAPTER 14. FUNCTIONAL DERIVATIVES OF CARBONIC ACIDS	235
14.1. Salts of carboxylic acids	235
14.2. Carboxylic acid chlorides	236
14.2.1. Obtaining	237
14.3. Carboxylic anhydrides	238
14.3.1. Chemical properties	239
14.4. Carboxylic esters	239
14.4.1. Chemical properties	240
14.5. Fats	243
14.6. Carboxylic acid amides	243
14.7. Nitriles (cyanides)	248
14.7.1. Methods for obtaining	248
14.7.2. Properties	249
CHAPTER 15. SATURATED DICARBONIC ACIDS	251
15.1. Nomenclature and isomerism	251
15.2. Methods for obtaining	253
15.3. Physical properties	254
15.4. Chemical Properties	254
CHAPTER 16. UNSATURATED MONO- AND DICARBOXYLIC ACIDS	263
16.1. Unsaturated monocarboxylic acids	263
16.1.1. Nomenclature	263
16.1.2. Isomerism	264

16.1.3. Methods of obtaining	265
16.1.4. Physical properties and structure	266
16.1.5. Chemical properties	266
16.2 Unsaturated dicarboxylic acids	271
16.2.1 Nomenclature and isomers	271
16.2.2. Methods of obtaining	271
16.2.3. Properties, the most important representatives of	271
CHAPTER 17. NITRO COMPOUNDS	274
17.1 Classification, nomenclature, isomerism	274
17.2. Methods of obtaining	275
17.3. Physical properties	276
17.4. Chemical properties	277
CHAPTER 18. AMINES	281
18.1. Classification, nomenclature, isomerism	281
18.2. Methods of obtaining	283
18.3. Physical properties, structure	286
18.4. Chemical properties	287
18.5. Quaternary ammonium salts and bases	292
18.6. Amine N-oxides	293
CHAPTER 19. ORGANOMETALLIC COMPOUNDS	294
19.1. The concept of organometallic compounds	294
19.2. Organolithium compounds	295
19.3. Organomagnesium compounds	296
19.4. Organoaluminum compounds	300
19.5. Organosilicon compounds	301
19.6. Organophosphates	303
CHAPTER 20. SULFURCONTAINING ORGANIC COMPOUNDS	305
20.1. Thiopires (thiols)	305
20.2. Thioesters or sulphides	307
20.3. Sulfoxides and sulfones	308
CHAPTER 21. HYDROXY- AND OXOACID	308
21.1. Hydroxy acids	308
21.1.1. Classification, nomenclature, isomerism	308
21.1.2. Methods of obtaining	310
21.1.3. Properties	311
21.2. Oxoacids	316
21.2.1. Classification, nomenclature	316
21.2.2. Methods of obtaining	316
21.2.3. Physical and chemical properties	318
CHAPTER 22. CARBOHYDRATES	325
22.1. Monosaccharides	327
22.1.1. Structure, stereochemistry, tautomerism	327

22.1.2. Characteristic properties	332
22.2. Disaccharides	339
22.3. Polysaccharides	344
CHAPTER 23. AMINO ACIDS AND PROTEINS	349
23.1. Amino Acids	349
23.1.1. Classification, nomenclature and isomerism	349
23.1.2. Methods of obtaining	351
23.1.3. Physical and chemical properties	355
23.2. Proteins	365
23.2.1. Classification	365
23.2.2. The structure of peptides and proteins	366
23.2.3. Secondary protein structure	369
23.2.4. Tertiary protein structure	372
23.2.5. Quaternary protein structure	374
23.2.6. Protein denaturation	374
23.2.7. Biologically significant representatives	375
CHAPTER 24. ALICYCLIC COMPOUNDS	378
24.1. Natural sources, classification, nomenclature and isomerism	378
24.2. Methods of obtaining	386
24.3. Physical properties	389
24.4. Structure	389
24.5. Chemical properties	394
CHAPTER 25. AROMATIC COMPOUNDS	398
25.1. Benzene	398
25.1.1. The structure of benzene	398
25.1.2. Hückel Rule	404
25.2. Hydrocarbons of the benzene group	410
25.2.1. Nomenclature	410
25.2.2. Isomerism	411
25.2.3. Methods of obtaining	413
25.2.4. Physical properties	418
25.2.5. Chemical properties	421
25.3.6. The mechanism of aromatic electrophilic exchange	425
25.2.7. Orientation rule for electrophilic exchange reactions	426
CHAPTER 26. MULTI-NUCLEAR AROMATIC COMPOUNDS WITH NON-CONDENSED BENZEN RINGS	437
26.1. Diphenyl. Atropisomerism of diphenyl compounds	437
26.2. Triphenylmethane	440
CHAPTER 27. MULTI-NUCLEAR AROMATIC COMPOUNDS WITH CONDENSED BENZEN RINGS	445
27.1. Nomenclature	446
27.2. Naphthalene	447
27.3. Anthracene	452

27.4. Phenanthren	455
CHAPTER 28. AROMATIC HALOID COMPOUNDS	457
28.1. Nomenclature	457
28.2. Methods of obtaining	457
28.2.1. Obtaining of aryl halides	457
28.2.2. Alkylarene side chain halogenation	459
28.3. Physical properties	461
28.4. Chemical properties	461
CHAPTER 29. AROMATIC NITRO COMPOUNDS	469
29.1. Nomenclature	469
29.2. Methods of obtaining	469
29.3. Physical and chemical properties	470
CHAPTER 30. AROMATIC SULFUR ACIDS (SULPHONIC ACIDS)	475
30.1. Structure	475
30.2. Nomenclature	476
30.3. Methods of obtaining	476
30.4. Properties	478
CHAPTER 31. HYDROXYLIC DERIVATIVES OF AROMATIC HYDROCARBONS	480
31.1. Phenols	480
31.1.1. Nomenclature	480
31.1.2. Methods of obtaining	481
31.1.3. Physical properties and spectral characteristics	482
31.1.4. Chemical properties	483
CHAPTER 32. AROMATIC ALDEHYDES AND KETONES	491
32.1. Nomenclature	491
32.2. Methods of obtaining	492
32.3. Physical and chemical properties	493
CHAPTER 33. AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS	498
33.1. Classification and nomenclature	498
33.2. Arenmonocarboxylic acids	499
33.2.1. Methods of obtaining	499
33.2.2. Physical and chemical properties	500
33.3. Substituted aremonocarboxylic acids (aromatic amino acids)	503
33.4. Arendicarboxylic acids	504
CHAPTER 34. AROMATIC AMINES (ARYLAMINES)	507
34.1. Classification	507
34.2. Nomenclature and isomerism	507
34.3. Methods of obtaining	507
34.4. Physical properties	508
34.5. Chemical properties	508
CHAPTER 35. AROMATIC DIAZO - AND AZOCOMPOUNDS	515
35.1. Aromatic diazocompounds	515

35.1.1. Nomenclature	516
35.1.2. Structure	516
35.1.3. Obtaining	518
35.1.4. Properties	519
35.2. Azocompounds	524
35.2.1. Nomenclature	524
35.2.2. Obtaining	525
35.2.3. Properties	525
35.2.4. Azodyes	526
CHAPTER 36. HETEROCYCLIC COMPOUNDS	528
36.1. Classification	528
36.2. Nomenclature	530
36.3. Five-membered heterocycles with one heteroatom	531
36.3.1. Structure	531
36.3.2. Furan and its derivatives	534
36.3.3. Thiophene and its derivatives	536
36.3.4. Pyrrole and its derivatives	540
36.4. Five-membered heterocycles with two or more heteroatoms (azoles)	541
36.4.1. The structure of pyrazole and imidazole	541
36.4.2. Pyrazole and its derivatives	542
36.4.3. Imidazole and its derivatives	543
36.4.4. Triazoles	544
36.4.5. Tetrazole	545
36.4.6. Oxazole and its derivatives	546
36.4.7. Thiazole and its derivatives	547
36.5. Six-membered heterocycles with one heteroatom	548
36.5.1. Methods of producing pyridine and its derivatives	548
36.5.2. Structure and chemical properties	549
36.5.3. Quinoline and its derivatives	552
36.6. Six-membered heterocycles with several heteroatoms	554
CHAPTER 38. PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF RESEARCH OF ORGANIC COMPOUNDS	577
38.1 The refractive index of substances and molecular refraction	578
38.2. Determination of dipole moments	579
1.14.5. IR spectroscopy	585
38.6 Mass spectrometry	590
38.7. PMR spectroscopy	594
References	611