

**V.N. Axmedov**

# **ORGANIK KIMYO**

60720100 – Oziq -ovqat texnologiyasi(mahsulot turlari bo'yicha),

60720200 –Yog'lar, efir moylar va porfimeriya kasmetika mahsulotlari  
texnologiyasi,

60720300 –Vinochilik texnologiyasi, bijg'ish mahsulotlari va alkogolsiz  
ichimliklar texnologiyasi,

60720400 –Konservalash texnologiyasi,

60720500 –Funksional ovqatlanish va bolalar mahsulotlari texnologiyasi,

61010200 –Aholi va turistlarning ovqatlanishini tashkil etish servisi

**Toshkent 2021**

**Axmedov, V.N**

Organik kimyo / **Axmedov, V.N**

2021. 574 b.

**Taqrizchilar:** BuxMTI professori, kimyo fanlari doktori **H.B. Do'stov.**

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

## **ANNOTATSIYA**

Mazkur qo'llanma 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.

Qo'llanma oliy o'quv yurtlari 60720100 – Oziq -ovqat texnologiyasi(mahsulot turlari bo'yicha), 60720200 –Yog'lar, efir moylar va porfimeriya kasmetika mahsulotlari texnologiyasi, 60720300 –Vinochilik texnologiyasi, bijg'ish mahsulotlari va alkogolsiz ichimliklar texnologiyasi, 60720400 –Konservalash texnologiyasi, 60720500 –Funksional ovqatlanish va bolalar mahsulotlari texnologiyasi, 61010200 – Aholi va turistlarning ovqatlanishini tashkil etish servisi yo'nalishida tahsil olayotgan talabalar, magistrantlar shuningdek, organik kimyo sohasida zavodlarda ishlaydigan texnik-muhandis xodimlar foydalanishi mumkin.

## **АННОТАЦИЯ**

Данное учебное пособие полностью охватывает курс органической химии и позволяет сделать полный вывод о структуре, получении, физических свойствах, химических свойствах и использовании органических веществ. Учебное пособие для инженеров-техников заводских предприятий работающих в области органической химии и студентам и магистрантам по направлению 60720100 –Технология пищевых продуктов(по видам продукции), 60720200 – Технология масел, эфирных масел и парфюмерное – косметических продуктов, 60720300 – Технология виноделия, продуктов брожение и безалкогольных напитков, 60720400 –Технология консервирования, 60720500 – Технология функционального питания и детских продуктов, 61010200 - Сервис по организации питания населения и туристов.

## **ANNOTATION**

This textbook fully covers the course of organic chemistry and allows you to make a complete conclusion about the structure, preparation, physical properties, chemical properties and use of organic substances. Textbook for engineers and technicians of factory enterprises working in the field of organic chemistry and students and undergraduates in the direction 60720100-Food technology(by product type), 60720200 - Technology of oils, essential oils and perfumery-cosmetic products, 60720300 - Technology of winemaking, fermentation products and soft drinks, 60720400-Canning technology, 60720500 - Technology of functional nutrition and children's products, 61010200-Catering service for the population and tourists.

## SO‘Z BOSHI

Organik kimyo 60720100 – Oziq -ovqat texnologiyasi(mahsulot turlari bo'yicha), 60720200 –Yog'lar, efir moylar va porfimeriya kasmetika mahsulotlari texnologiyasi, 60720300 –Vinochilik texnologiyasi, bijg'ish mahsulotlari va alkogolsiz ichimliklar texnologiyasi, 60720400 –Konservalash texnologiyasi, 60720500 –Funksional ovqatlanish va bolalar mahsulotlari texnologiyasi, 61010200 –Aholi va turistlarning ovqatlanishini tashkil etish servisi 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.

Qo'llanmaning 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.

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

Qo'llanma 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.

Muallif.



## 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.

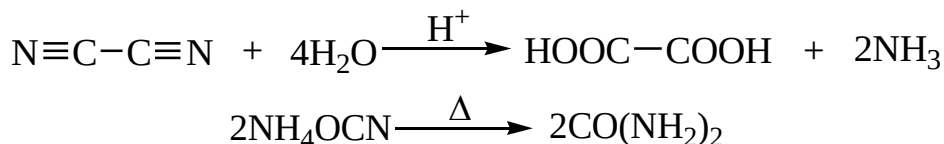
Organik kimyo yosh tabiiy fanlar jumlasiga kiradi. Uning mustaqil fan sifatida shakllanishi XIX asrning birinchi yarmidan, ya’ni F.Vyoler ammoniy sianatni qizdirib mochevinani sintez qilgan vaqtdan boshlandi desa bo‘ladi. Bu tarixiy qisqa vaqt ichida organik kimyo taraqqiy etgan va juda tez sur’atlar 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.

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

## 1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi

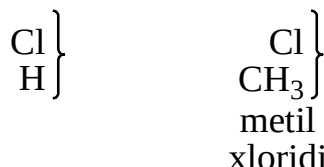
Organik kimyoning rivojlanishida dastlabki nazariya sifatida radikallar nazariyasi (Dyuma, Libix, Berselius) vujudga keldi. Radikal deb erkin valent elektronga ega zarrachaga aytiladi. Bu nazariyaga muvofiq noorganik moddalar atomlardan tuzilgani singari organik moddalar radikallar (bir yoki bir necha 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  $\text{CH}_3$ -metil,  $\text{C}_6\text{H}_5$ -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.

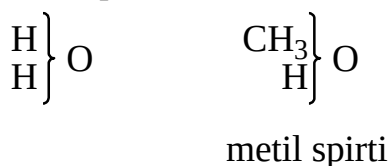
Vodorod tipi:



Vodorod xlorid tipi:



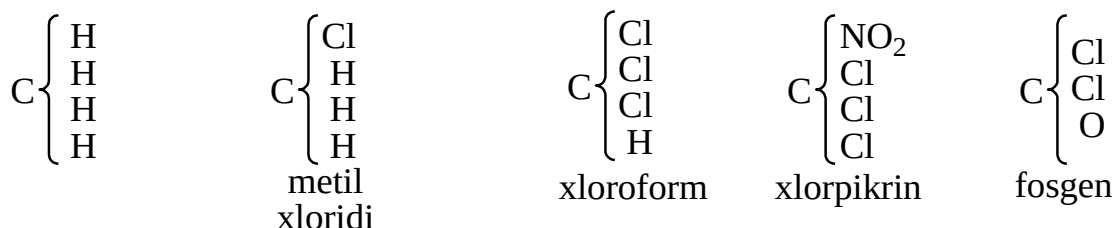
Suv tipi:



Ammiak tipi:



1858-yilda A. Kekule metan tipini taklif qildi:



Tiplarga asoslanib, 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 molekularining 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 alkillash 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 moddalari 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, xinozolin, 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 *A. aphylla*" 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 sellyuloza 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.

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, kotozor, 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 sellyuloza ishlab chiqariladi. “Farg‘onaazot” OAJda sellyuloza 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'zfarm sanoat" korxonalarida ishlab chiqariladi. Tarmoqdagi bir necha korxonalarida 1993-yildan g'ozapoyadan 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 qoshma korxonalar ("Gufik Avitsenna", "Adjantafarm", "Lauer", "Surxon Adjantafarm", "Jo'rabekfarm") tuzish va dorivorlar turlarini ko'paytirish va ehtiyojlarni ta'minlash vazifalari qo'yilgan.

"O'zkimyosanoat" 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 CO<sub>2</sub> ajralib chiqib havoni ifloslamoqda. Neft va gaz resurslari cheklangan, ko‘mir zahiralarini 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 CO<sub>2</sub>, 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<br>(stereoizomeriya) | Dinamik izomeriya<br>(tautomeriya) |
| uglerod skeletining izomeriyasi | optik izomeriya                        |                                    |
| holat izomeriyasi               | diastereomeriya                        |                                    |
| o‘zaro holat izomeriyasi        | aylanma izomeriya<br>(konformatsiya)   |                                    |
| metameriya                      |                                        |                                    |
| valent izomeriya                |                                        |                                    |

Izomeriyaning turlari tegishli mavzularda yoritib beriladi.

### 1.6. Organik birikmalarning nomenklaturasi

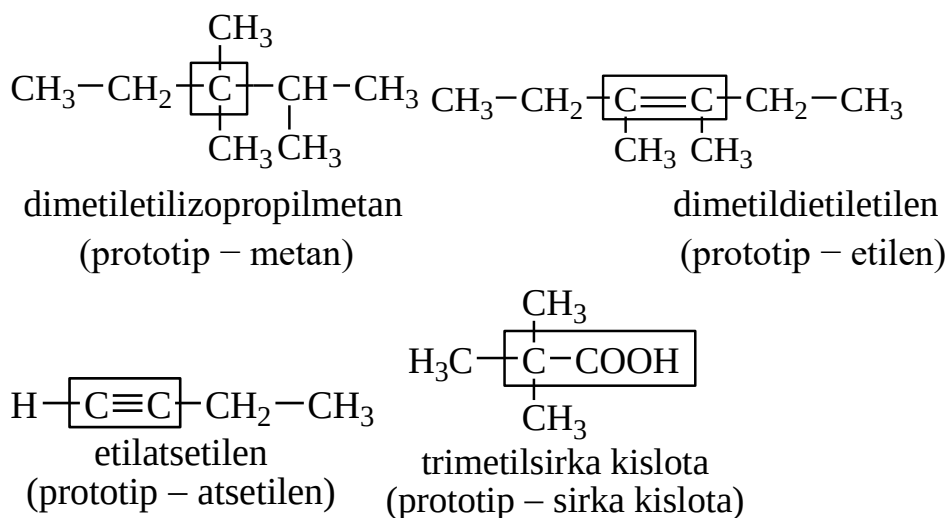
Organik birikmalar tarixiy (trivial), ratsional va IUPAC nomenklaturalariga binoan nomlanadi.

**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 kislotasi, vino spirti), sintez qilgan va uning xossalari o‘rgangan olimlar sharafiga (Chichibabin uglevodorodi, Mixler ketoni) yoki moddalarning xarakterli xossalari qarang 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”, “fikr” 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 guruhleri, atomlar yoki funksional guruhlariga almashinishidan hosil bo‘lgan hosilalari deb qaraladi. Masalan:

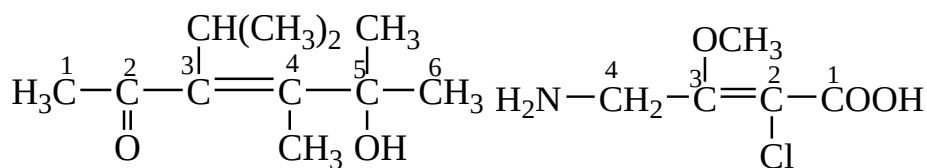


**IUPAC sistemik nomenklaturasi.** XX asrning ikkinchi yarmidan boshlab organik birikmalarning nomenklaturasini takomillashtirish ustida sof va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi – IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ish olib bordi. 1957 va 1965-yillarda o‘tkazilgan IUPAC syezdlari, maxsus komissiya ishlab chiqqan yangi nomenklaturani tavsiya qildi. IUPAC nomenklaturasi, odatda xalqaro yoki sistemik 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 guruhleri<sup>1</sup> (–COOH > –SO<sub>3</sub>H > –C≡N >>> –OH > –SH > –NH<sub>2</sub> > –NO<sub>2</sub> > –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.

<sup>1</sup> Guruhlar mavqei (kattaligi)ning kamayib borishi tartibida berilgan.



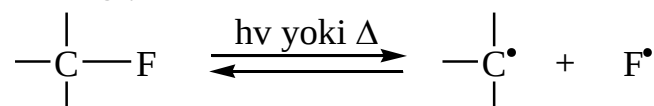
5-gidroksi-4,5-dimetil-3-izopropil-  
geksen-3-on-2

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

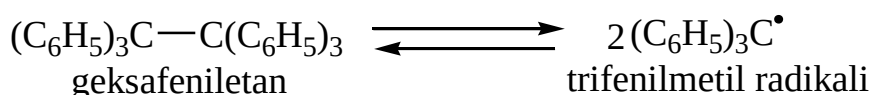
Organik birikmalarning turli sinflarini o'rganish jarayonida IUPAC nomenklaturasi misollar bilan batafsil tushuntiriladi.

### 1.7. Organik birikmalarda kimyoviy bog' tabiati

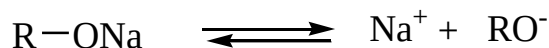
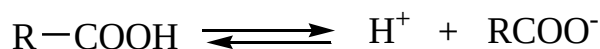
Organik moddalardagi aksariyat kimyoviy bog'lar (C–C, C–H, C–F, bunda F-funksional guruhlar) o'zining qutbsizligi yoki kuchsiz qutblanganligi bilan ajralib turadi. Organik molekulalarda bog'ning gomolitik uzilishi faqat gaz holatda yoki yuqori energiyali nur ta'sirida kuzatiladi:



Ayrim hollardagina (oksidlanish-qaytarilish, elektroliz reaksiyalari, mexanik ta'sir) bu parchalanish eritmada ham kuzatiladi. Masalan, 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 guruhlarining tabiatiga bog'liq.

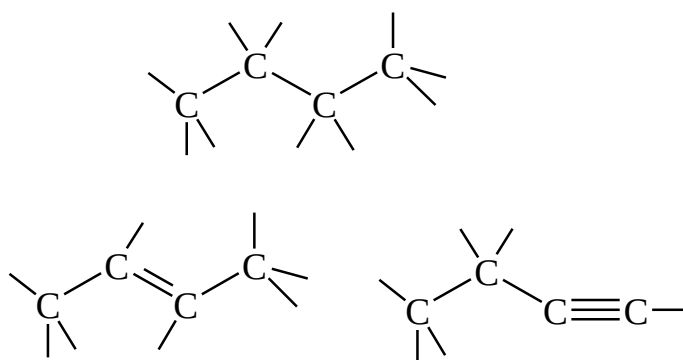
## 1.8. Organik birikmalarning sinflanishi

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:

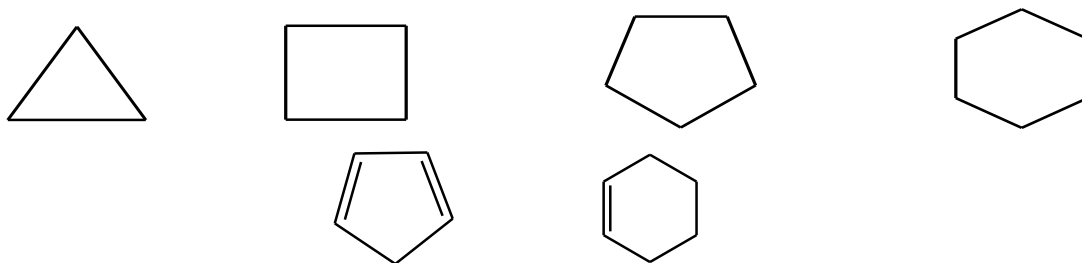
### 1. *Ochiq zanjirli (atsiklik yoki alifatik) birikmalar*

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

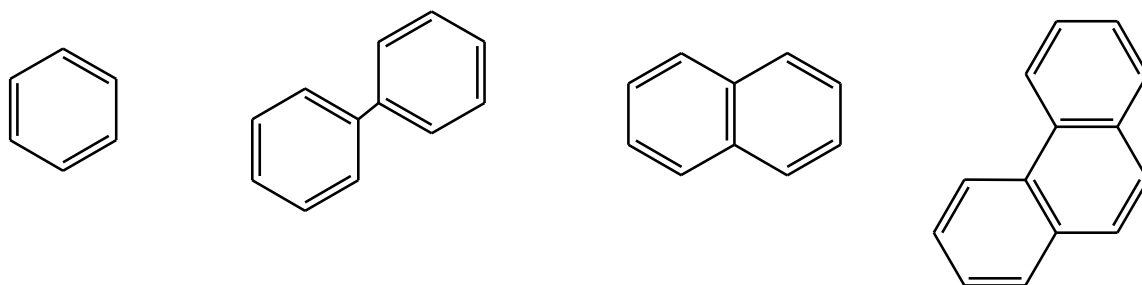


**2. *Karbotsiklik (izotsiklik) birikmalar*** molekulasida faqat uglerod atomlaridan iborat bitta yoki bir nechta halqa tutgan birikmalardir. Bular o'z navbatida alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi.

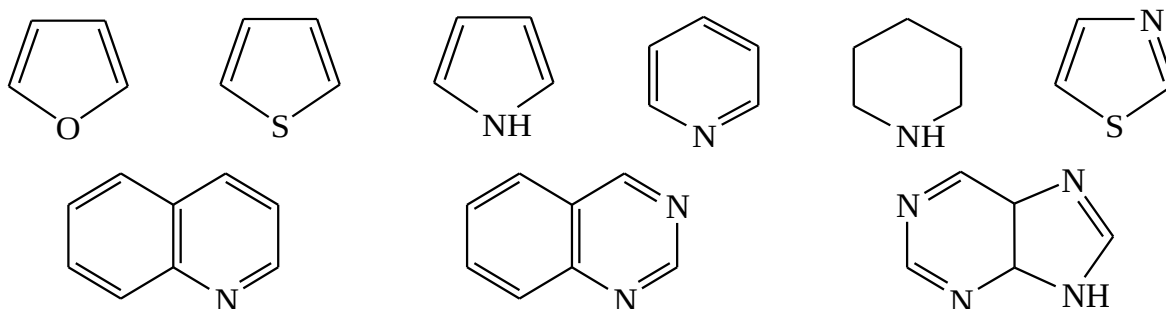
#### a) *Alitsiklik birikmalar:*



#### 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).

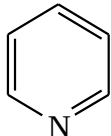
Organik kimyo kursini chuqur o'rganish va ilmiy-tadqiqot ishlarini amalga oshirishda har qanday talaba va tadqiqotchi yangi ma'lumotlar yig'ish borasida katta qiyinchiliklarga duch keladi. Bu yangiliklar ilmiy va referativ jurnallarda, referativ jurnal ko'rsatkichlarida, shuningdek, bibliografik asarlarda 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 tilga 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 <sub>3</sub> Cl xlorometan<br>C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F ftorbenzol                                                                   |
| –OH                                                                                       | Gidroksi -          | Spirtlar                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH etanol                                                                                                       |
|                                                                                           |                     | Fenollar                      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH fenol                                                                                                        |
| –O–                                                                                       | Oksi-               | Oddiy efirlar                 | CH <sub>3</sub> –O–CH <sub>3</sub><br>dimetil efiri                                                                                           |
|                                                                                           |                     | Oksidlar                      | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ etilen oksid                       |
| –SH                                                                                       | Sulfgidril          | Tiospirtlar<br>(merkaptanlar) | CH <sub>3</sub> SH tiometanol<br>(metilmerkaptan)                                                                                             |
| –S–                                                                                       | Sulfidli            | Sulfidlar                     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –S–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>Dietilsulfid                                                                |
| –SO <sub>2</sub> OH                                                                       | Sulfo -             | Sulfokislotalar               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> OH benzol<br>sulfokislota                                                                       |
| –NO                                                                                       | Nitrozo             | Nitrozobirikmalar             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –NO<br>nitrozobenzol                                                                                            |
| –NO <sub>2</sub>                                                                          | Nitro-              | Nitrobirikmalar               | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> nitrometan                                                                                                    |
| –NH <sub>2</sub> , –NH, –N–                                                               | Amino –             | Aminobirikmalar               | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> metilamin<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH dimetilamin<br>(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N trimetilamin |
| –NH–NH–                                                                                   | Gidrazo –           | Gidrazobirikmalar             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –NH–NH–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>gidrazobenzol                                                           |
| –N=N–                                                                                     | Azo –               | Azobirikmalar                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –N=N–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub><br>azobenzol                                                                 |
| –N≡N                                                                                      | Diazo –             | Diazobirikmalar               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Cl fenil<br>diazoniy xloridi                                                                     |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ | Formil              | Aldegidlar                    | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C—} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ chumoli aldegidi                                   |
| >C=O                                                                                      | Keto-<br>(karbonil) | Ketonlar                      | CH <sub>3</sub> –CO–C <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br>metiletilketon                                                                           |

|                                                                                                                     |                                          |                           |                                                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $-\text{COOH}$                                                                                                      | Karboksil                                | Karbon kislotalar         | $\text{CH}_3\text{-COOH}$ sirka kislota<br>$\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ malon kislota                                                             |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{Hal} \end{array}$                       | Galogen-angidrid                         | Kislota galogen-angidridi | $\text{CH}_3\text{-COCl}$ atsetil xloridi                                                                                                           |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$                      | Amid                                     | Kislota amidlari          | $\text{H}_3\text{C}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$<br>Sirka kislota amidi (atsetamid) |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OR} \end{array}$                        | Murakkab efir                            | Kislotalar murakkab efiri | $\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$ etilatsetat                                                                                                   |
| $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ | Karbo-angidrid                           | Kislota angidridlari      | $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$ sirka angidridi                                                                                                 |
| $-\text{C}-\text{M}$<br>(M–metall)                                                                                  | Metallo-                                 | Metalloorganik birikmalar | $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ dimetilrux<br>$\text{CH}_3\text{-Mg-I}$ metilmagniy iodid                                                                |
| $-\text{C}-\text{E}$<br>(E–metallmas )                                                                              | Elemento-                                | Elementorganik birikmalar | $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ trifenilfosfin<br>$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ tetraetilsilan                                             |
| $=\text{N-}, -\text{S-}, -\text{NH-},$<br>$-\text{O-}$ halqada                                                      | Aza- , tio-, imino- , okso- va boshqalar | Geterohalqali birikmalar  | <br>piridin                                                    |

## 2-BOB. ALKANLAR

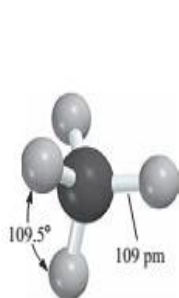
Molekulasidagi uglerod atomlari o‘zaro oddiy bog‘ bilan bog‘langan, qolgan valentliklari vodorod atomlari bilan bog‘langan birikmalar to‘yingan uglevodorodlar **alkanlar** deyiladi. Ularning umumiy formulasi  $C_nH_{2n+2}$ .

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| $CH_4$                | metan  |
| $CH_3-CH_3$           | etan   |
| $CH_3-CH_2-CH_3$      | propan |
| $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ | butan  |

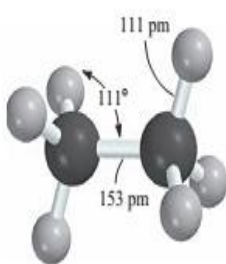
### 2.1. Gomologik qatori va izomeriyasi

Alkanlarning dastlabki oddiy vakillaridan ko‘rinib turibdiki, ularning har bir a‘zosi o‘zidan oldingi va keyingi a‘zodan metilen ( $-CH_2-$ ) guruhi bilan farq qiladi (5-jadval). Tuzilishi o‘zaro o‘xshash, kimyoviy xossalari esa bir-biriga yaqin bo‘lib, bir yoki bir nechta  $-CH_2-$  guruhi bilan farq qiluvchi moddalar qatoriga **gomologik qator** deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa gomologlar deb ataladi. Gomologik qatordagi a‘zolarning fizikaviy xossalari biridan boshqasiga o‘tganda asta-sekin o‘zgarib boradi, kimyoviy xossalari esa o‘xshashdir. Qatordagi ayrim a‘zolarning xossalarini o‘rganish bilan quyi va yuqori gomologlarning xossalari haqida fikr yuritish mumkin.

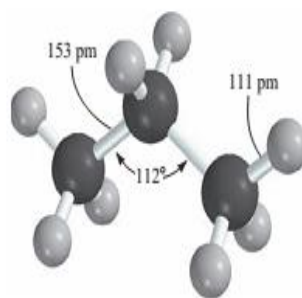
Alkanlarning gomologik qatorida uglerod skeletining izomeriyasi butandan boshlanadi. Butanning ikkita, pentanning esa uchta tuzilish izomeri bor:



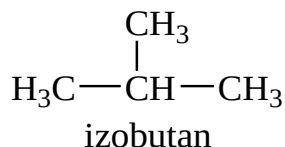
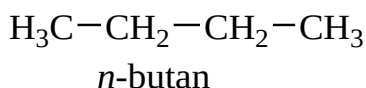
Metan

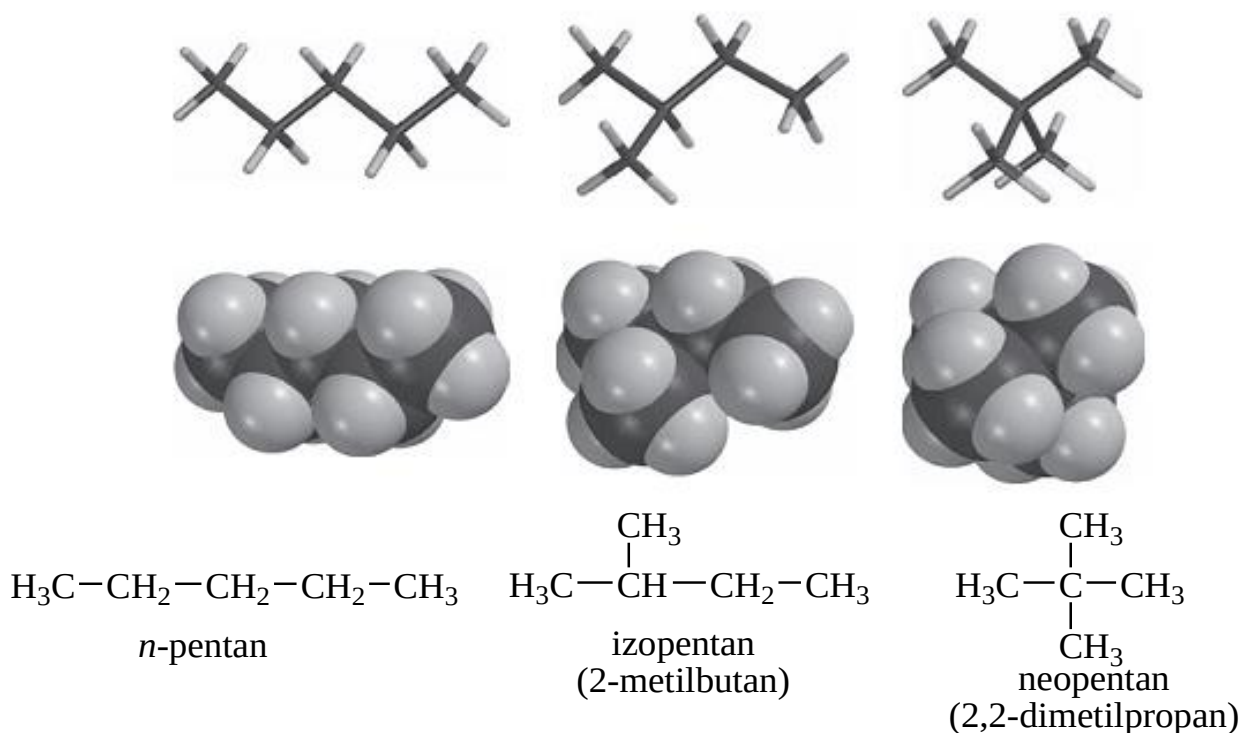


Etan



Propan





*n*-Butanvan-pentandagiuglerodatamlario‘zarobog‘lanib, to‘g‘rizanjirnihosilqilgan.

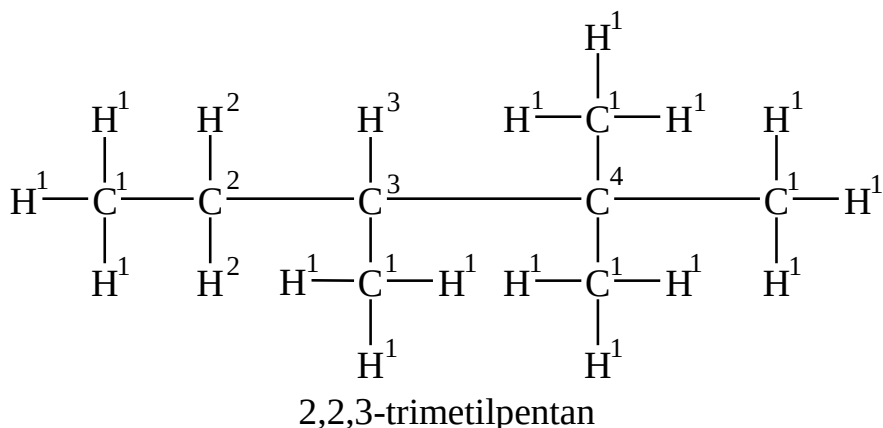
Bundaytuzilishgaegabo‘lganalkanlarnormalzanjiribirikmalardeyiladivaularn-harfibilanbelgilanadi. Izobutan, izopentanvaneopentanmolekulalaridauglerodzanjiri (skeleti) esatarmoqlanganbo‘lib, bundaybirikmalarizo-birikmalardeyiladi. Alkanlarmolekulasidauglerodatamlariningsoniortibborishibilanizomerlariningsonih amortadi. Masalan,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ -pentanning 3 ta,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ -geksanning 5 ta,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ -geptanning 9 ta,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ -oktanning 18 ta,  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ -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 molekulasidag har bi ruglerod atomi o‘z ibilan bevosita bog‘langan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to‘rtlamchi uglerod atomlariga bo‘linadi. Agar C atomi bitta qo‘sh ni 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  $\text{C}^1$ , ikkilamchilari  $\text{C}^2$ ,



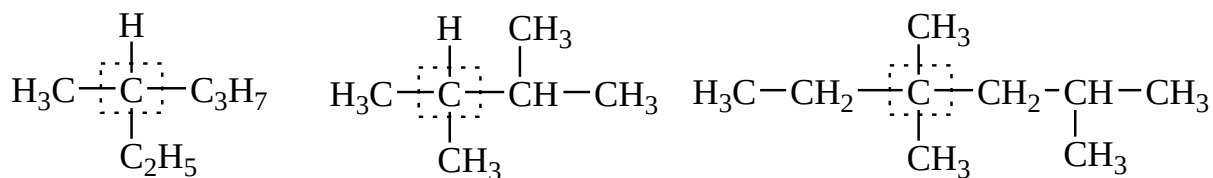
uchlamchilari  $C^3$ , to'rtlamchilari  $C^4$ , birlamchi H atomlari –  $H^1$ , ikkilamchilari –  $H^2$ , uchlamchilari –  $H^3$  belgilari bilan tasvirlangan:



### 2.3. Nomenklaturasi

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-, geks-, hept- va hokazo)-*an* qo'sh imchasi qo'sh ib hosil qilinadi (pentan, geksan, heptan).

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:

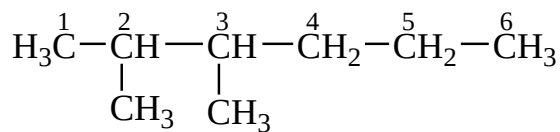


etilmetilpropilmetan      dimetilizopropilmetan      dimetiletilizobutilmetan

Alkanlarning ratsional nomenklaturasi modda molekularining tuzilishini aks ettiradi va oddiyligi uchun qulaydir. Lekin molekulasi murakkab zanjirli, katta yoki tarmoqlangan tuzilishga ega vakillarni bu nomenklaturaga asosan nomlab bo'lmaydi.

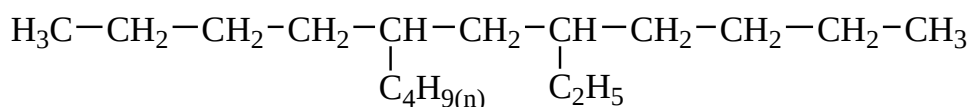
Sistematik nomenklaturaga binoan to'yingan uglevodorodlar nomi **-an** qo'sh imchasiga ega bo'lib, alkanlar deb yuritiladi. Normal tuzilishli alkanlarning trivial nomlari sistematik nomenklaturada asos qilib olinadi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlar esa normal tuzilishli alkanlarning hosilalari deb qaraladi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

so'ngra bosh zanjirdagi uglerod atomlari o'rinbosar yaqin turgan tomondan boshlab raqamlanadi:



2,3-dimetilgeksan

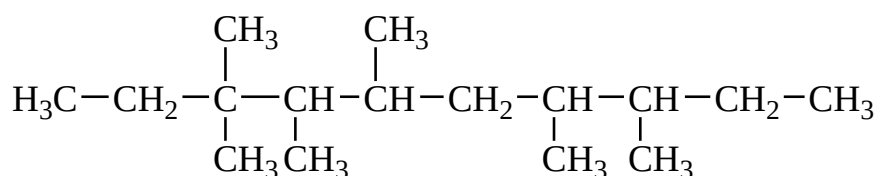
Ikki yoki undan ortiq o'rinbosar uzun zanjir chetlaridan bir xil uzoqlikda bo'lsa, raqamlash alifbo bo'yicha birinchi aytiladigan yoki oddiy radikal tutgan tomondan, ya'ni radikalning katta-kichikligiga qarab boshlanadi:



5-butil-7-etilundekan (alifbo tartibida)

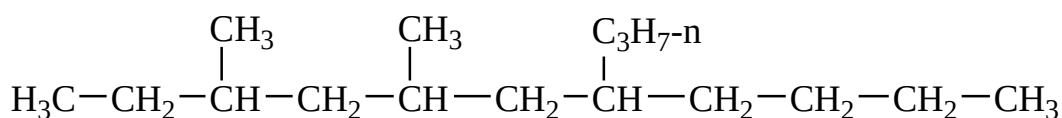
5-etil-7-butilundekan (radikalning katta-kichikligiga qarab)

Asosiy zanjirni Shunday raqamlash kerakki, o'rinbosarlarning holatini ko'rsatuvchi arab raqamlari (lokantlarning tartib raqamlari)ning yig'indisi eng kichik bo'lsin. Asosiy zanjirning bir chetidan yoki boshqa chetidan boshlab raqamlaganda, raqamlarning bir-biridan farq qiladigan qatorlari hosil bo'ldi deylik. Raqamlarning oshib borish tartibida qatorlarga joylash tirib, so'ngra 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 e'tiborga olinadi:



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

(3,4,6,7,8,8-geksametildekan deyish noto'g'ri)

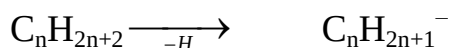


3,5-dimetil-7-propilundekan

(5-propil-7,9-dimetilundekan deyish to'g'ri emas)

Alkanlar (umuman organik birikmalar)ni ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha to'g'ri nomlash uchun, o'rinbosarlarning nomlarini yaxshi bilish kerak.

Alkan molekulasidan bitta vodorod atomini ajratib olinishidan hosil bo'ladigan alkan qoldig'iga alkil radikali (alkil guruhi yoki alkil o'rinbosari) deb aytiladi:



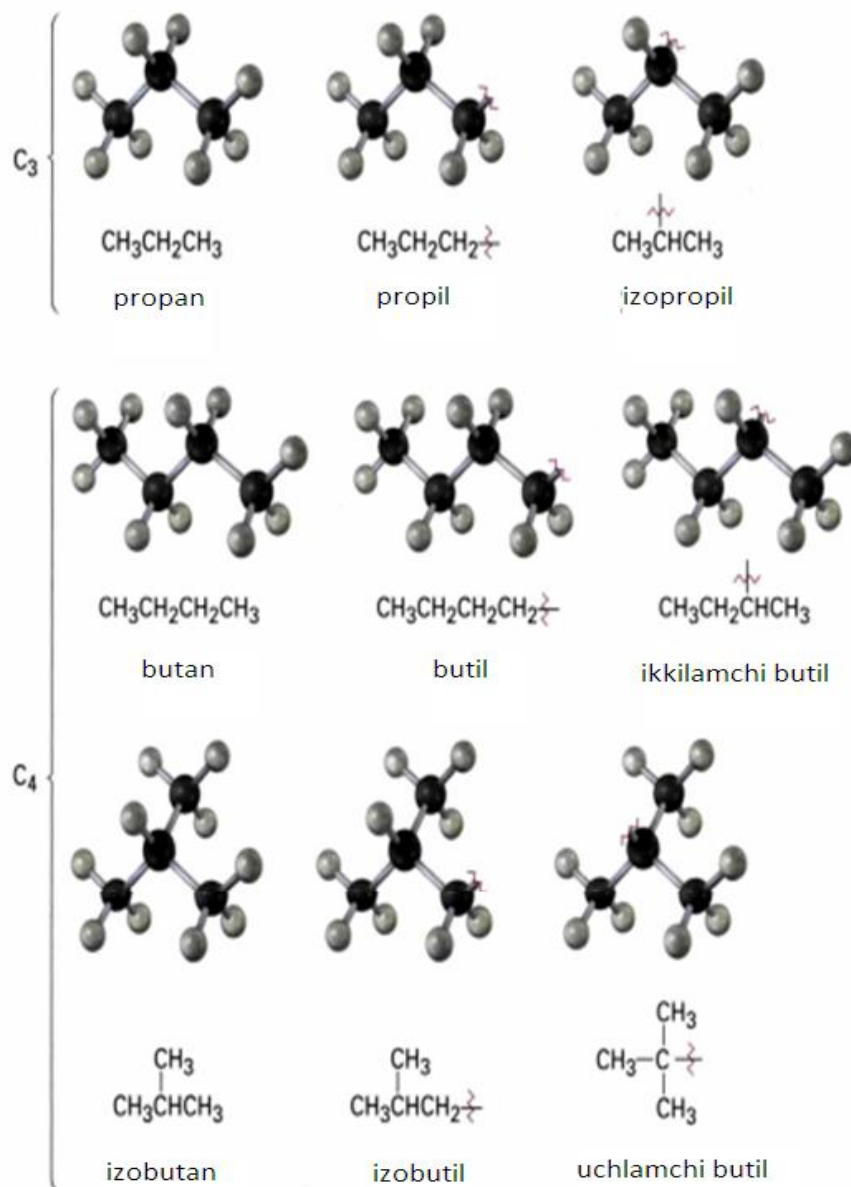
alkan

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

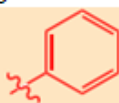
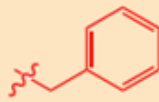
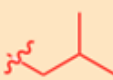
| Zanjirdagi uglerod soni | Radikalning nomlanishi | Formulasi                            | Ifodalanishi | Tegishli alkan nomi |
|-------------------------|------------------------|--------------------------------------|--------------|---------------------|
| 1                       | Metil                  | $-\text{CH}_3$                       | Me           | Metan               |
| 2                       | Etil                   | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$            | Et           | Etan                |
| 3                       | Propil                 | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | Pr           | Propan              |
| 4                       | Butil                  | $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$        | Bu           | Butan               |
| 5                       | Pentil                 | $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$        |              | Pentan              |
| 6                       | Geksil                 | $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$        |              | Geksan              |
| 7                       | Geptil                 | $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$        |              | Geptan              |
| 8                       | Oktil                  | $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$        |              | Oktan               |
| 9                       | Nonil                  | $-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$        |              | Nonan               |
| 10                      | Dekil                  | $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$        |              | Dekan               |

2.3-jadval

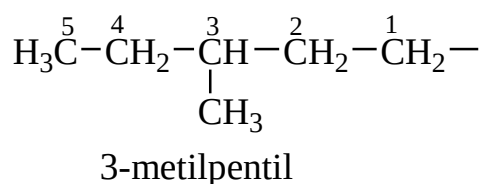
## Zanjirdagi uglerod atomlar soni ortishi bilan alkanlarning nomlanishi va formulasi

|          |        |                                                                                                               |
|----------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| birta    | metan  | $\text{CH}_4$                                                                                                 |
| ikkita   | etan   | $\text{CH}_3-\text{CH}_3$                                                                                     |
| uchta    | propan | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                                                         |
| to'rta   | butan  | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                                             |
| beshta   | pentan | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                                 |
| oltita   | geksan | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                     |
| yettita  | geptan | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                         |
| sakkizta | oktan  | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$             |
| to'qizta | nonan  | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ |

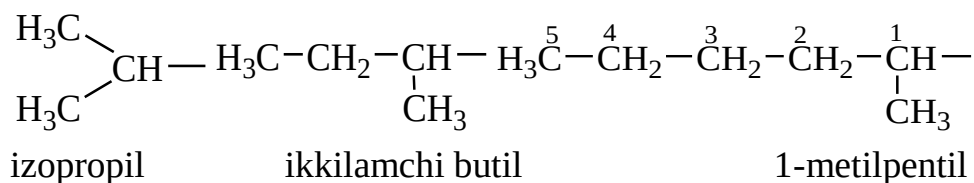
2.4-jadval

|              |                 |                                                                                   |      |                         |                                                                                     |
|--------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 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                                                                     |

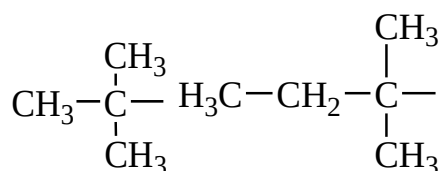
Tarmoqlangan alkil radikallarni nomlashda zanjirni raqamlash bo'sh valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:



Ikkilamchi alkil radikallari:



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.

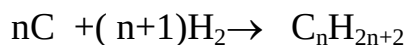
## 2.5. Olinish usullari

### A. Sanoat usullari

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

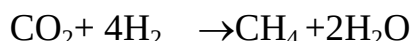
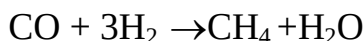
### 2. Ko'mirni katalitik gidrogenlash

Toshko'mir yoki qo'ng'ir ko'mirni  $450-470^{\circ}C$  harorat va 250 atm bosimda temir katalizatori ishtirokida vodorod bilan gidrogenlaganda suyuq alkanlar aralash masi hosil bo'ladi.

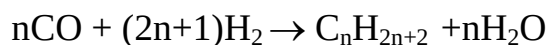


3. CO va  $CO_2$  ni katalitik gidrogenlash .

CO va  $CO_2$   $250-400^{\circ}C$  da Ni yoki Co katalizatori ishtirokida vodorod bilan reaksiyaga kirishganda  $CH_4$  hosil bo'ladi (Sabate va Sanderan, 1902-yil).



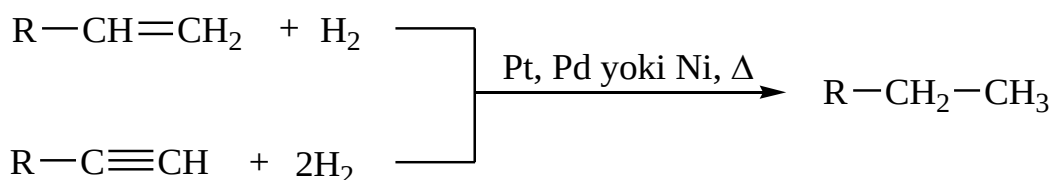
4. CO va  $H_2$  aralash masi (sintez gaz)dan temir-kobalt katalizatori ishtirokida yuqori alkanlar olinadi (F.Fisher va X.TropSh, 1923-yil).



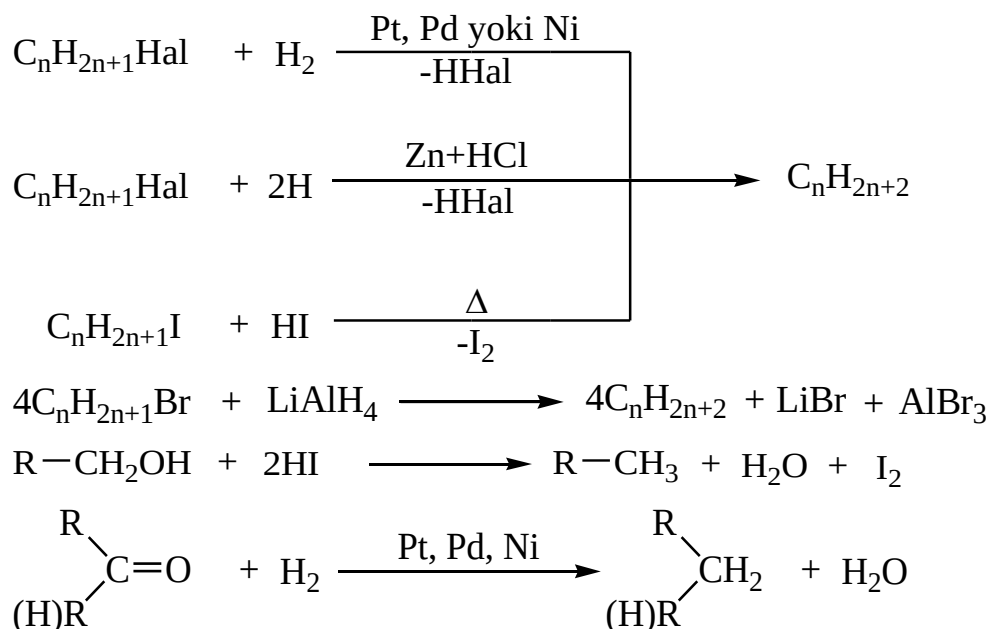
5. O'simlik va hayvon organizmlari qoldiqlarining havo kirmaydigan sharoitda chirishidan metan hosil bo'ladi. Bu mikrobiologik usul yordamida biosferani ifloslantiruvchi turli chiqindilarni qimmatli yoqilg'iga oson aylantirish mumkin.

### B. Laboratoriya usullari

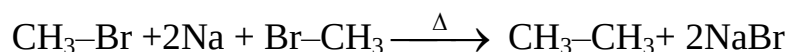
1. To'yinmagan uglevodorodlarni katalizatorlar (nikel, palladiy, platina) ishtirokida molekul Yar vodorod bilan gidrogenlash :



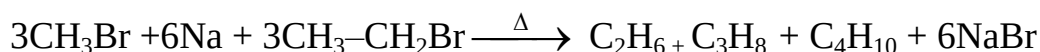
2. Turli sinf organik birikmalarini qaytarish:



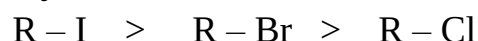
3. Monogalogenalkanlarni natriy bilan qizdirish (A. Vyurs reaksiyasi, 1855-yil). Galogenalkanlar natriy bilan oson (kaliy bilan yanada oson) reaksiyaga kirishib alkanlarni hosil qiladi:



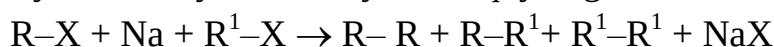
Agar reaksiyaga 2 xil galogenalkan kiritilsa, uch xil alkan aralash masi hosil bo'ladi:



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-R<sup>1</sup> (R≠R<sup>1</sup>) turdagi nosimmetrik alkanlarni olishda bu usul deyarli qo'llanilmaydi. Galogenalkanlarning Vyurs reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi:

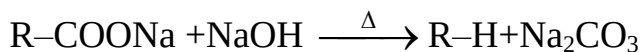


Vyurs reaksiyasiumumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



4. Karbon kislotalar va ularning tuzlarini dekarboksillash .

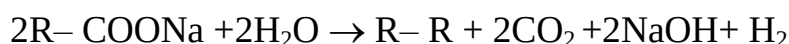
To‘yingan monokarbon kislotalarning suvsiz natriy tuzlari o‘yuvchi natriy, natron ohak yoki bariy gidroksid bilan aralash tirib qizdirilsa, alkanlar hosil bo‘ladi (Dyuma):



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):

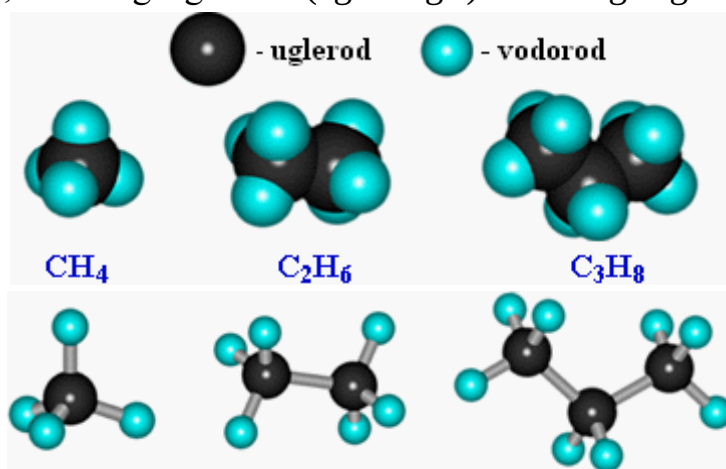


## 2.6. Fizikaviy xossalari, tuzilishi

Normal alkanlarning dastlabki to‘rttasi odatdagi sharoitda gaz, keyingilari  $\text{C}_5\text{-C}_{17}$  suyuqlik,  $\text{C}_{18}$  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  $\text{sp}^3$ -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.

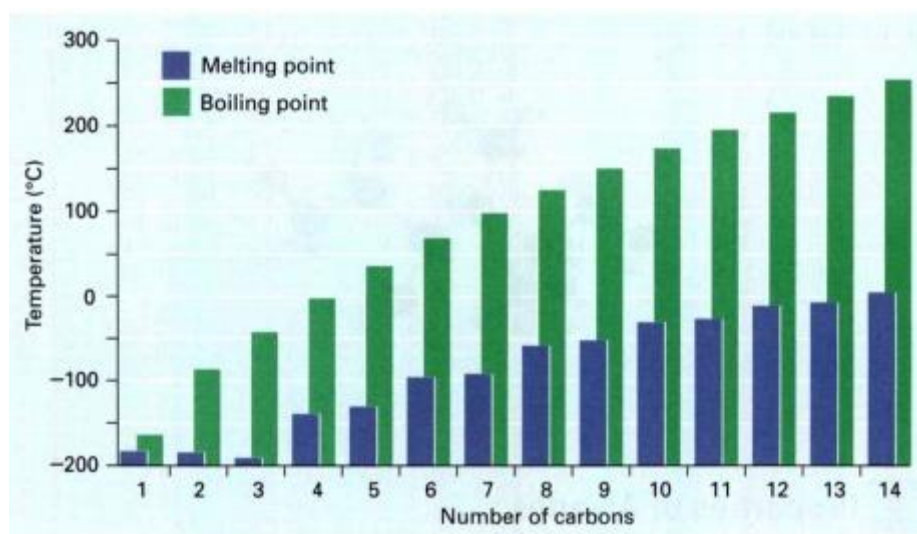
Uch va undan ortiq uglerod atomlarini tutgan alkanlarning uglerod skeleti to‘g‘ri chiziqli emas, balki zigzagsimon (egri-bugri) tuzilishga ega:



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



2.9-jadval



2.10-jadval

### Ayrim alkanlarning fizikaviy doimiyligi

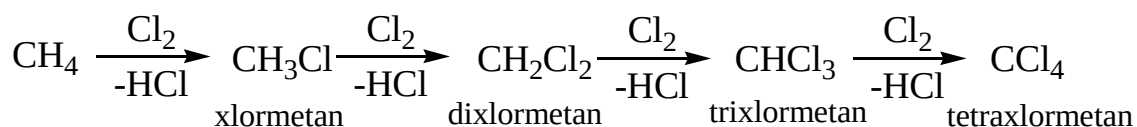
| Nomi        | Formulasi                         | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, g/sm <sup>3</sup> (suyuq holatida) |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------------------------------|
| Metan       | CH <sub>4</sub>                   | -183                     | -162                 | 0,4150 (-164°C da)                           |
| Etan        | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>     | -172                     | -88,5                | 0,5610 (-100°C da)                           |
| Propan      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>     | -187                     | -42                  | 0,5853 (-44,5°C da)                          |
| Butan       | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>    | -138                     | -0,5                 | 0,60 (0°C da)                                |
| Pentan      | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>    | -130                     | 36                   | 0,626 (20°C da)                              |
| Geksan      | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>    | -195                     | 69                   | 0,659 (20°C da)                              |
| Geptan      | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>    | -90,5                    | 98                   | 0,684 (20°C da)                              |
| Oktan       | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>    | -57                      | 126                  | 0,703 (20°C da)                              |
| Nonan       | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>    | -54                      | 151                  | 0,718 (20°C da)                              |
| Dekan       | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>   | -30                      | 174                  | 0,730 (20°C da)                              |
| Undekan     | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>   | -26                      | 196                  | 0,740 (20°C da)                              |
| Dodekan     | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>   | -10                      | 216                  | 0,749 (20°C da)                              |
| Tridekan    | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>   | -6                       | 234                  | 0,757 (20°C da)                              |
| Tetradekan  | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>   | 5,5                      | 252                  | 0,764 (20°C da)                              |
| Pentadekan  | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>   | 10                       | 266                  | 0,769 (20°C da)                              |
| Eykozan     | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>   | 36,4                     | 343                  | —                                            |
| Pentakontan | C <sub>50</sub> H <sub>102</sub>  | 93,0                     | 342,7                | 0,778 (20°C da)                              |
| Gektan      | C <sub>100</sub> H <sub>202</sub> | 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.

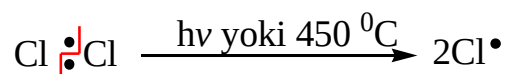
**Galogenlash.** Alkanlar ftor bilan juda shiddatli, xlor bilan nur ta'sirida, brom bilan esa nur va qizdirish ta'sirida reaksiyaga kirishadi. Iod bilan alkanlar reaksiyaga kirishmaydi.

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 almashinishi natijasida metanning bir, ikki, uch va to'rt xlorli birikmalari hosil bo'ladi:

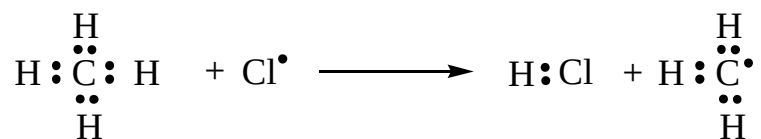


Reaksiya zanjirli erkin radikal o'rin olish ( $S_R$ ) mexanizmi bo'yicha bir necha bosqichda boradi:

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:

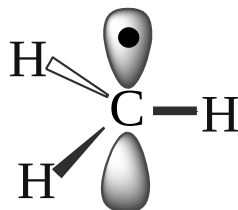


Xlor erkin radikali ham boshqa erkin radikaldek reaksiyaga kirishish qobiliYati juda yuqori bo'lgan zarrachadir, chunki u o'zining toq elektronini juftlash tirishga intiladi. Xlor radikali metan molekulasidagi C-H bog'ga hujum qiladi va undan bir atom vodorodni elektroni bilan tortib olib, vodorod xlorid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

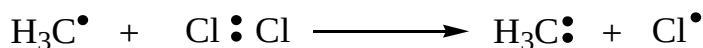


Bu reaksiyaning ikkinchi bosqichidir.

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

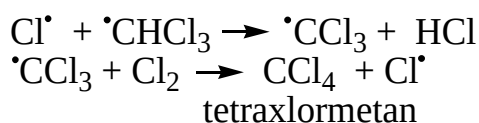
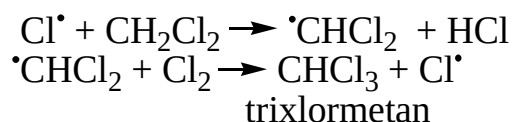
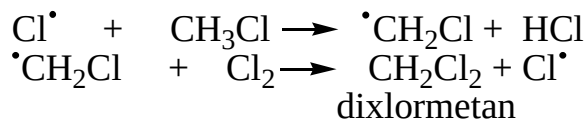


Metil erkin radikali ham toq elektron saqlagani va energiya boy bo'lgani uchun uning reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqoridir. U bitta elektronni biriktirib, oktet qobig'ini to'ldirishga va yangi kimyoviy bog' hosil qilib, ortiqcha energiyasini yo'qotishga intiladi. Shuning uchun metil radikali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

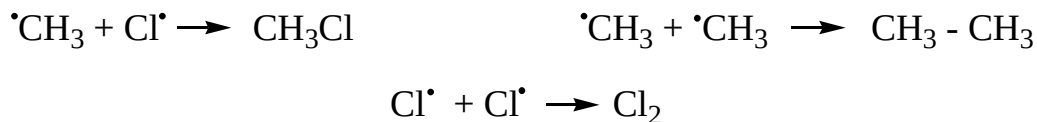


Atomar xlor o'z navbatida xlormetan molekulas bilan reaksiyaga kirishib, metilen xlorid radikalini hosil qiladi. U esa yana xlor molekulas bilan reaksiyaga kirishadi. Shu yo'sinda jarayon takrorlanaveradi.

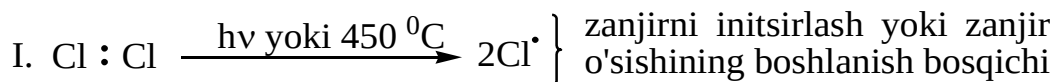
Metanning xlor bilan o'zaro reaksiyasi natijasida di-, tri- va tetraxlormetanlar ham hosil bo'lishi mumkin:

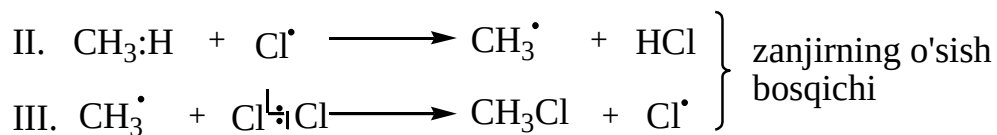


Zanjir reaksiyasi erkin radikallarning rekombinatsiyasi natijasida uziladi:

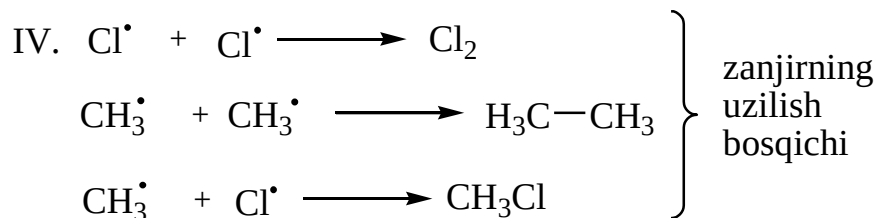


Yuqorida bayon qilingan fikrlardan foydalanib, alkanlarning zanjirli erkin radikal xlorlanish reaksiyalari mexanizmini quyidagi sxemada umumlash tirish mumkin:



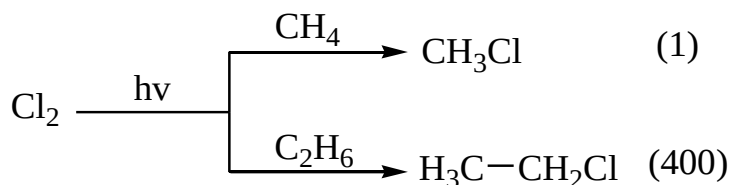


Yana II, III; II, III; II, III va hokazo zanjir uzilgan



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

Etan, propan, butan va boshqa 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 massasi o'z 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:

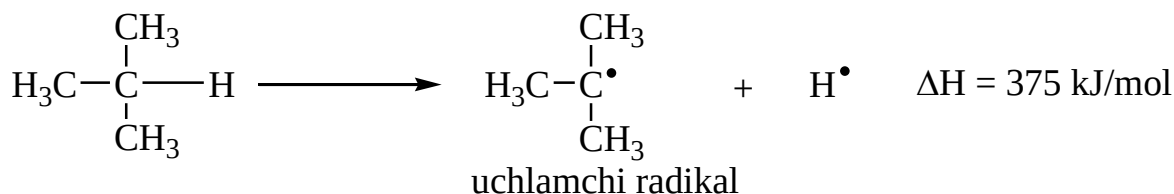
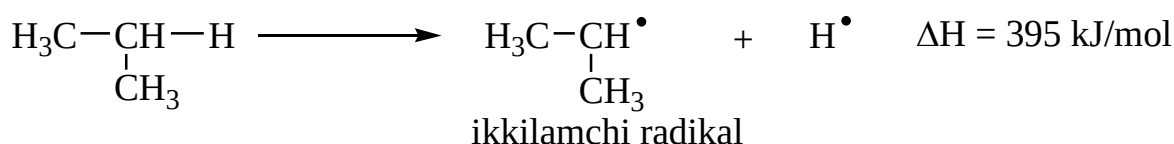
uchlamchi H > ikkilamchi H > birlamchi H > CH<sub>4</sub> vodorodi

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

Alkanlarni bromlashda 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 almashinish 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

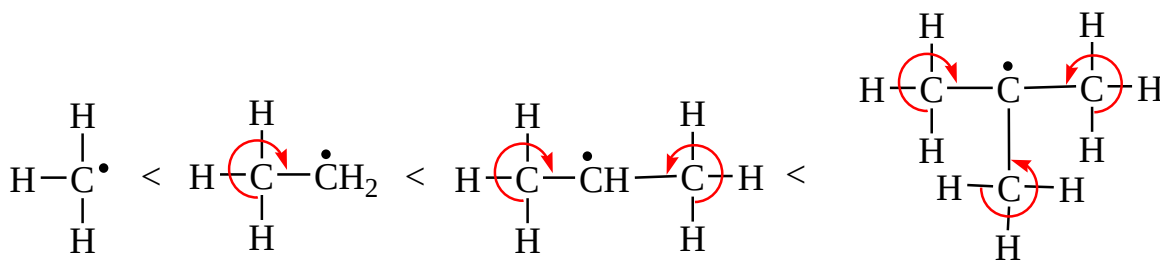
hosil bo‘ladi. Bu reaksiyalar reagentning (bizning misolimizda brom) reaksiyaga kirishish qobiliyati qanchalik kuchsiz bo‘lsa, uning selektivligi (tanlab ta’sir qilishi) shunchalik yuqori bo‘ladi, degan umumiy qoidani tasdiqlaydi.

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:



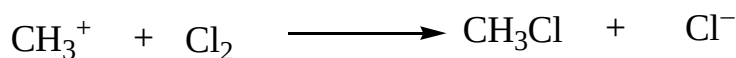
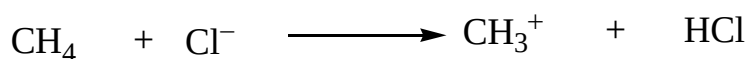
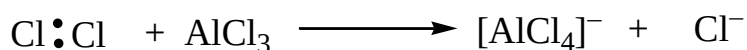
*Erkin radikal qanchalik barqaror bo‘lsa, u shunchalik oson hosil bo‘ladi.*

Uglevodorod radikallarining barqarorligi quyidagicha o‘zgaradi:



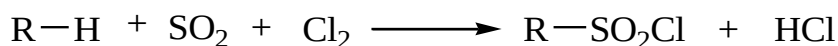
Toq elektroni bor uglerod atomi bilan bog‘langan guruhlarining soni oshib borgani sari, toq elektronning qo‘sh ni C–H bog‘lar elektronlari bilan p,σ-ta’sirlashish imkoniyati oshib boradi. Natijada toq elektronning delokallanish darajasi ortadi. Toq elektron qanchalik ko‘p delokallashgan bo‘lsa, erkin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

Agar alkanlar katalizator (masalan,  $\text{AlCl}_3$ ) ishtirokida xlorlansa, reaksiya ionli mexanizmida boradi:

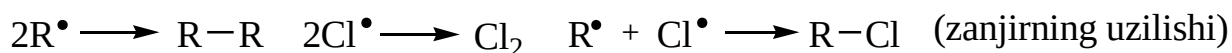
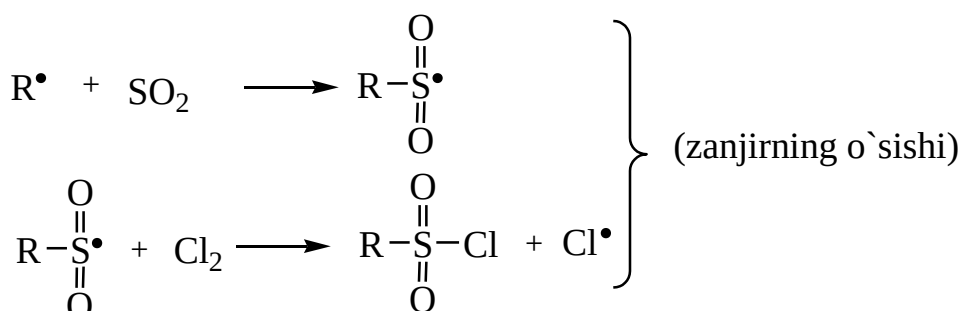


va hokazo.

**Sulfoxlorlash**. Alkanlar  $\text{SO}_2$  va  $\text{Cl}_2$  aralash masi bilan UB nur ta'sirida reaksiyaga kirishib, alkilsulfoxloridlarni hosil qiladi (Rid va Xorn, 1936-yil):

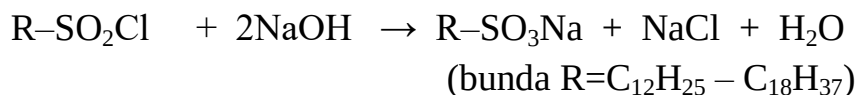


Reaksiya  $\text{S}_\text{R}$ -mexanizmda boradi:



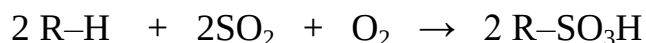
Sulfoxlorlanish reaksiyasida alkanlar molekulasidagi ikkilamchi vodorod atomlari sulfoxlorid guruhi ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ) ga eng oson, birlamchi vodorodlar qiyinroq almash inadi. Uchlamchi vodorodlar esa fazoviy to'siqlar sababli sulfoxlorid guruhiga almashinmaydi.

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

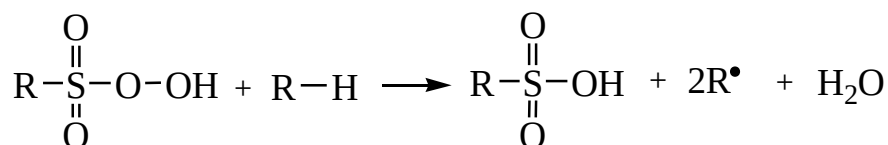
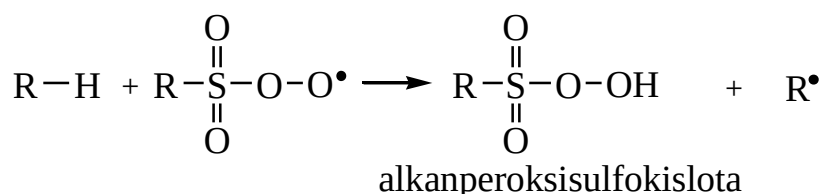
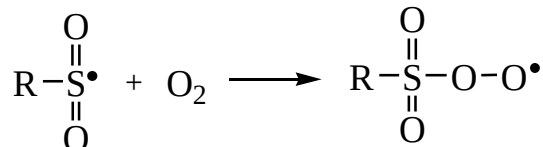
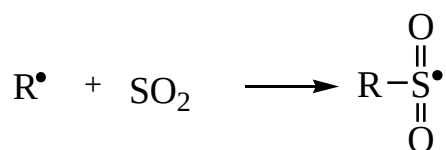


Bu jarayonda xomash yo sifatida neftning kerosin fraksiyasi yoki sintin (sintetik uglevodorodlar aralash masi)ning og'ir fraksiyalari ishlatiladi.

**Sulfooksidlash**. Alkanlar  $\text{SO}_2$  va kislorod aralash masi bilan UB nur ta'sirida reaksiyaga kirishganida alkansulfokislotalar hosil bo'ladi (Ortner, 1940-yil):

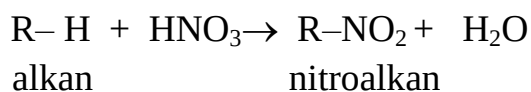


Bu reaksiya ham zanjirli erkin radikal mexanizmda boradi. UB nur ta'sirida alkanlardan erkin radikal hosil bo'ladi. So'ngra ular SO<sub>2</sub> va O<sub>2</sub> bilan reaksiyaga kirishadi:



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

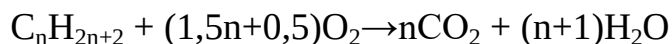
**Nitrolash.** Organik modda molekulasiga nitroguruh (-NO<sub>2</sub>) ni kiritish bilan C-N bog'ini hosil qilish jarayoniga *nitrolash* deyiladi. Konsentrlangan nitrat kislota odatdagi haroratda alkanlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori haroratda esa C-C bog'larni uzib, ularni oksidlaydi. Agar reaksiya 110-140<sup>0</sup>C haroratda, 12,5% li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda olib borilsa, ancha toza nitrobirikma hosil bo'ladi (M.I. Konovalov, 1888-1894-yillar).



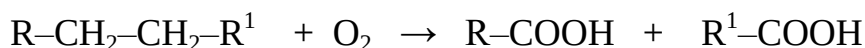
**Oksidlash.** Alkanlar kislorodda yonib CO<sub>2</sub> va suvni hosil qiladi:



Umumiy tarzda alkanlarning yonish tenglamasi quyidagicha :

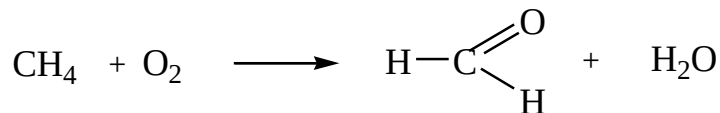


Gazsimon alkanlarning havo yoki kislorod bilan aralashmasi o'tga xavfli bo'lib, oson portlaydi. Yuqori parafinlarni havo kislorodi bilan katalizator [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn] ishtirokida 100-150<sup>0</sup>C da oksidlaganda uglerod-uglerod bog'lari uziladi va normal tuzilishli karbon kislotalarning murakkab aralash malari hosil bo'ladi:

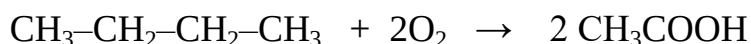


Bu usul sanoatda karbon kislotalar olish uchun cheklangan miqyosda ishlatiladi.

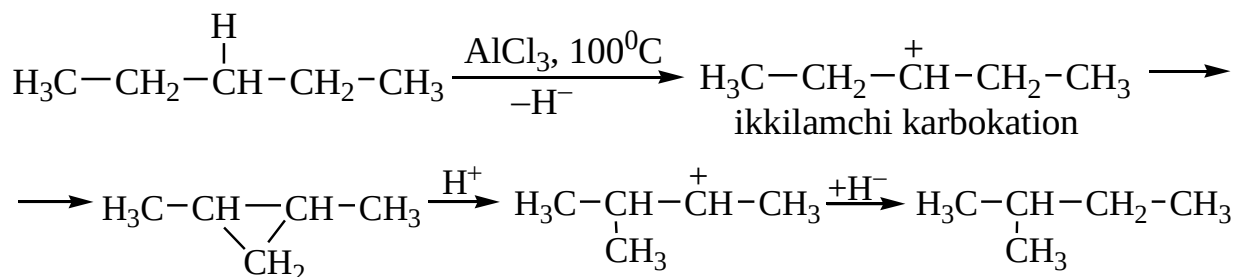
Sanoatda metanni azot oksidlari katalizatorligida 500-600°C da havo kislorodi bilan chala oksidlab, formaldegid olinadi:



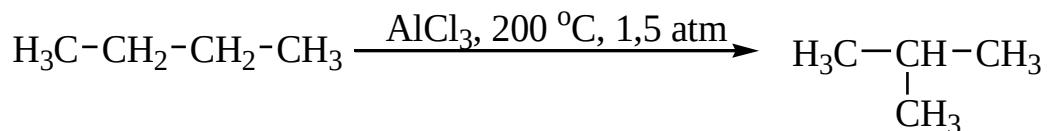
Butanni (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co ishtirokida, 50 atm bosim va 170-180°C da havo kislorodi bilan oksidlab, sirka kislota olinadi:



**Izomerlanish.** Molekulasida to'rtta va undan ortiq uglerod atomi bor normal alkanlar AlCl<sub>3</sub> yoki AlBr<sub>3</sub> ta'sirida yuqori haroratda, protoni o'ta faol bo'lgan kislotalar (BF<sub>3</sub> + HF, SbF<sub>5</sub> + HF, SbF<sub>5</sub> + FSO<sub>3</sub>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<sub>3</sub> 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:



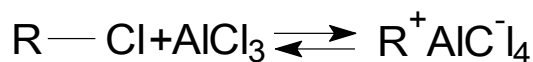
1867-yilda A.M.Butlerov alkanlarda izomerlanish butandan boshlanishi va butannig 2 ta izomeri borligini taxmin qilib, **izobutanni** sintez qilgan

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

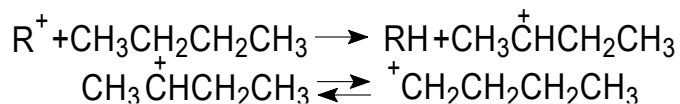
Toza alyuminiy bromid bu reaksiyaga katalizatorlik qila olmaydi, uning katalizatorlik ta'siri faqat oz miqdorda alkilgalogenid, spirt yoki alken va suv aralash masi qo'sh ilgandagina kuchayadi. Demakqo'sh imcha moddalar katalizator bilan reaksiyaga kirishib, uglerodkationlarini hosil qiladi va bu



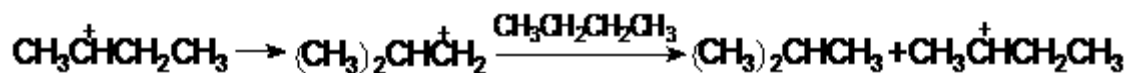
kationlar zanjirsimon reaksiyaniboshlab beradi. Zanjirsimon reaksiya vaqtida yangidan hosil bo'layotgan kationlar qayta guruhlanadi va so'ng izomerlanadi. Tashabbuslanish (erkin radikal hosil bo'lishi)



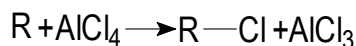
H ning o'tishi:



Qayta guruhlanish:



Zanjirning uzilishi:

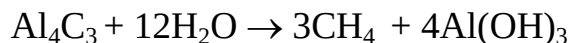


Alifatik va alitsiklik uglevodorodlarning alyuminiy xlorid ta'sirida krekinglanishi va izomerlanishini dastlab N. D. Zelinskiy kashf etgan va uning shogirdlari M. B. Turovoy–Polyak, N. I. Shuykin, Y. A. Arbuzov hamda boshqalar davom ettirganlar.

### 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 usuldareaksiyaga 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 polimerpoliformaldegid, organik buyoklar, dori va antiseptikpreparatlar tayyorlanadi.

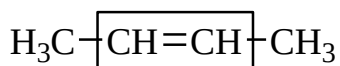
### 3-BOB. ALKENLAR

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.

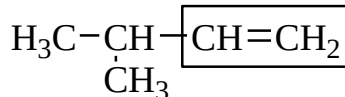
#### 3.1. Nomenklaturasi

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

Sistematiknomenklaturagabinoanetilenuglevodorodlaralkenlardeyiladivaular ningnomitegishlialkanlarnomidagi *-an*qo'shimchasini *-enga*almashtirish orqalihosilqilinadi.

Qo'shbog'

tutganzanjirasosiyzanjirdeb

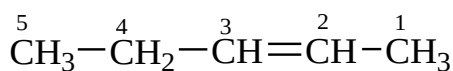
olinadivaraqamlashqo'shbog'

zanjirchetigayaqintomondanboshlanadi.

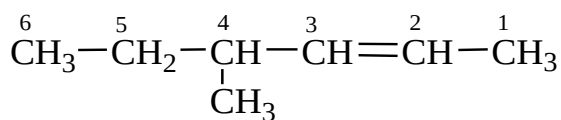
Zanjirdagiqo'shbog'ningholati

(qaysiatomdanso'ngboshlanishi)

raqambilanbirikmanomining oldigayoziladi:

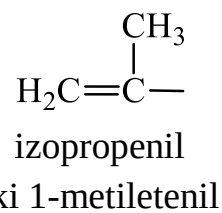
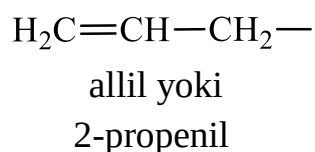
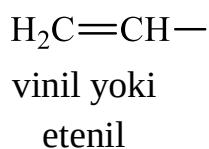
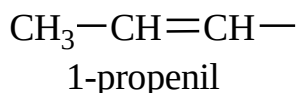


2-penten

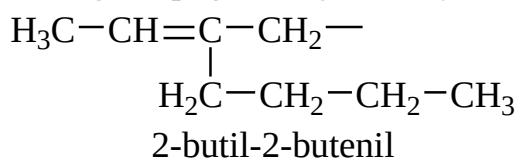


4-metil-2-geksen

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

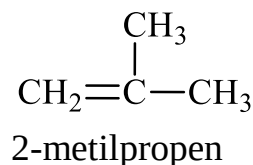
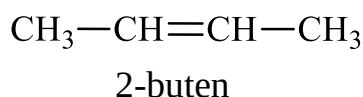
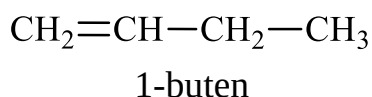


Radikallarda ham qo'sh bog' saqlagan zanjir asosiy hisoblanadi:

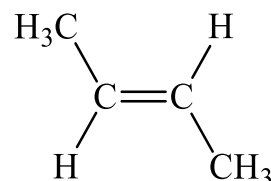
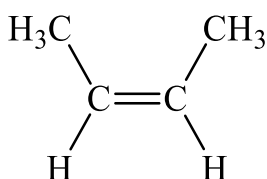


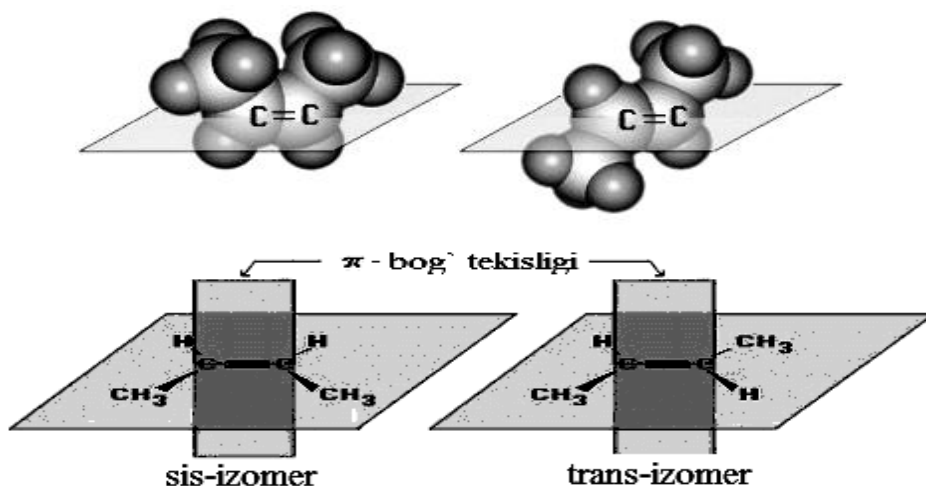
### 3.2. Izomeriyasi

Alkenlarda izomeriyaning uch turi (uglerod skeletining izomeriyasi, qo'sh bog'ning holat izomeriyasi, geometrik izomeriya) uchraydi. Buni C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-butilen izomerlari misolida ko'rib chiqamiz:



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. C=C qo'sh bog' atrofida erkin aylanishning sodir bo'lmasligi natijasida abC=Cab (a≠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:



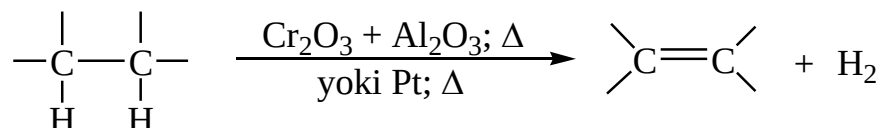


3.1- rasm

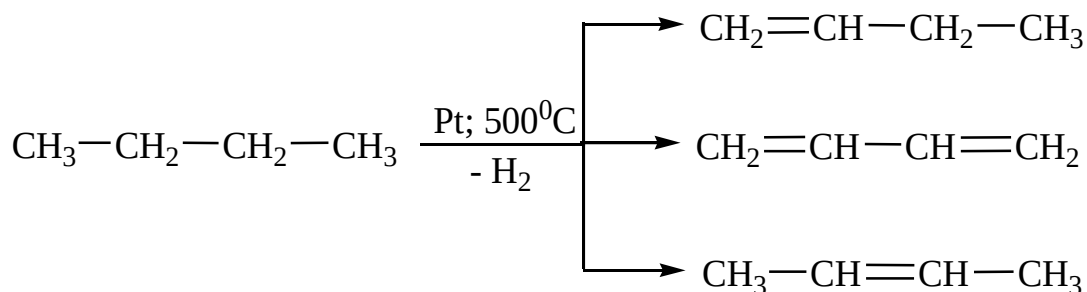
Geometrik izomerlar fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Odatda *trans*-izomerlar tegishli *sis*-izomerlarga nisbatan barqaror boʻladi.

### 3.3. Olinish usullari

**Alkanlarni yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida degidrogenlash:**

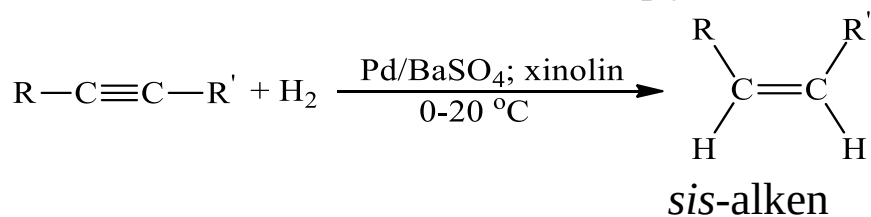


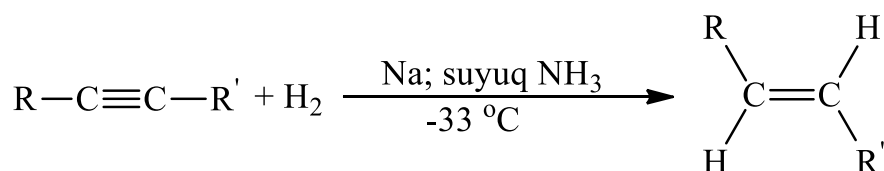
Masalan:



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

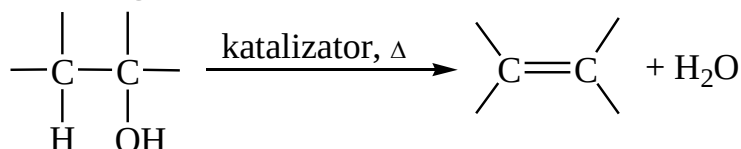
**Alkinlarni selektiv katalizatorlar ishtirokida qaytarish:**



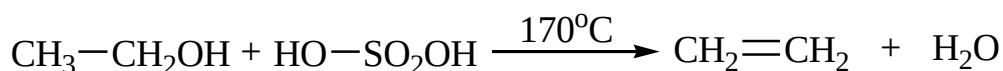


*trans*-alken

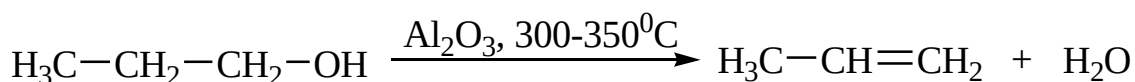
**Spirtlarni katalizatorlar (kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kons.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  yoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ishtirokida degidratlash:**



Laboratoriyada etilen etil spirtni kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ishtirokida degidratlab olinadi:

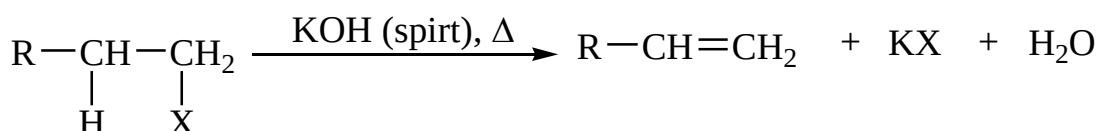


Spirtlarning bug‘lari  $350-400^\circ\text{C}$  da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$  yoki kaolin ustidan o‘tkazilganda ham alkenlar hosil bo‘ladi:

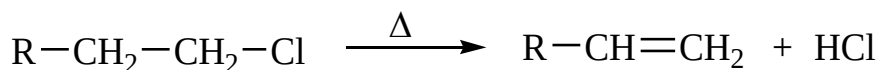


**Zaysev qoidasi** – spirtlar degidratlanganda gidroksil guruh bilan birgalikda, gidroksil guruhga qo‘shni bo‘lgan, vodorodi kam bo‘lgan uglerod atomidan vodorod ajraladi.

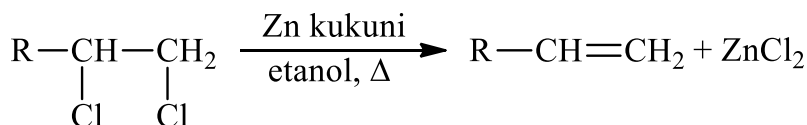
**Galogenalkanlarni degidrogalogenlash.** Galogenalkanlar  $\text{KOH}$  yoki  $\text{NaOH}$  ning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda, vodorod galogenid ajralib, alkenlar hosil bo‘ladi:



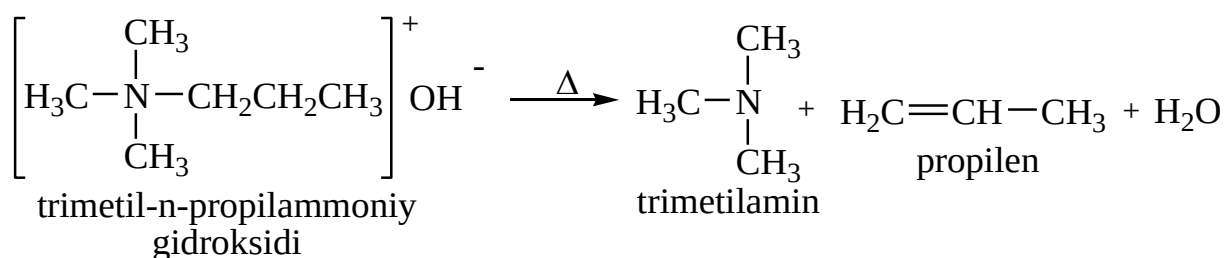
Galogenalkanlarni termik usulda ham degidrogalogenlash mumkin (Zaysev qoidasi asosida):



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



**Tetraalkilammoniy gidroksidini  $150^\circ\text{C}$  gacha qizdirish (Gofman reaksiyasi):**



### 3.4. Fizikaviy xossalari, tuzilishi

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

Quyi molekulali 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   | $t_{kr}^0\text{C}$ | $t_{qay}^0\text{C}$ | $R_{kr}\text{ MPa}$ | 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 | $P, \text{ kg/m}^3$ | $t_{kr}^0\text{S}$ | $t_{qay}^0\text{S}$ |
|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|
|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|

|                     |       |      |    |
|---------------------|-------|------|----|
| 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.

$sp^2$ -gibridlanish va etilen molekulasi tuzilishi tegishli bo’limlarda berilgan.

3.4-jadval

Alkenlarning fizikaviy doimiyliklari

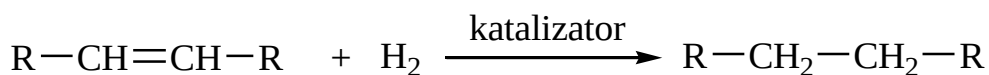
| Nomi     | Formulasi                                                          | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, g/sm <sup>3</sup> (0°C da) |
|----------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------|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

### 3.5. Kimyoviy xossalari

Alkenlaruchunbirikish, oksidlanish, oligomerlanish, polimerlanish, o‘rinolishvaboshqareaksiyalarxos.

#### **Birikish reaksiyalari**

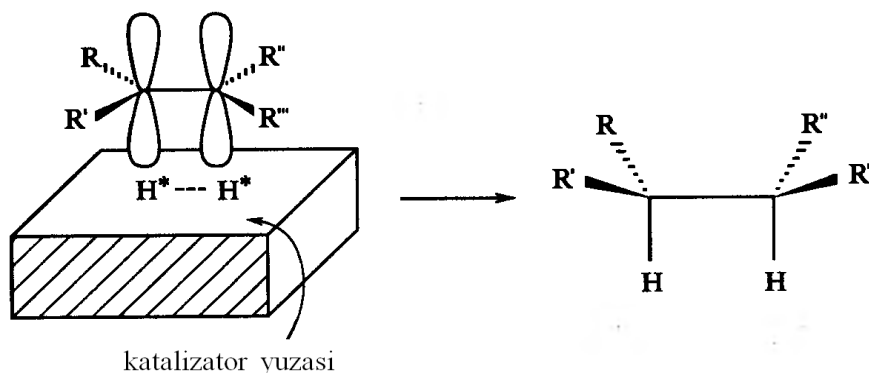
**Alkenlarni gidrogenlash.** Alkenlarni gidrogenlashni fransuz kimyogari **Sabatye** kash etgan bo’lib, alkenlarga vodorodning birikishidan alkanlar hosil bo’lishini aniqlagan:



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  $\pi$ -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.

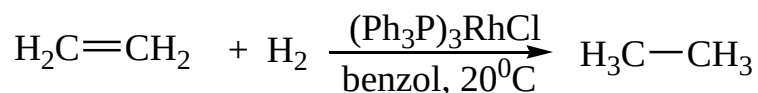
Organik birikmalarni metallar ishtirokida gidrogenlash reaksiyalarini o'rganganligi uchun P. Sabate 1912-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan edi.

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  $\pi$ -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)rodiyxlord (Uilkinson katalizatori)dir.

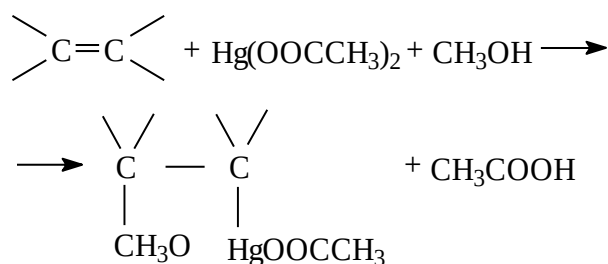




Gomogen gidrogenlashda ham sin-birikish (vodorodning ikkala atomi ham qo'sh bog'ga alken molekulasining faqat bir tomonidan birikadi) boradi. Gomogen gidrogenlash bir qator afzalliklarga ega. Geterogen – katalitik reaksiyalardan farqli o'laroq bu gidrogenlashda alkenning izomerlanishi va C=C–bog'larning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

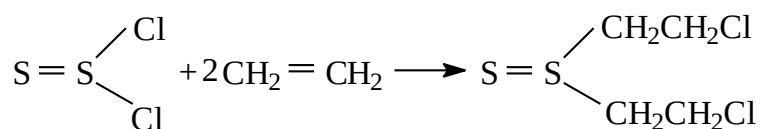
Alkenlarning simob (II) – atsetat va oltingugurt (I) – xloridi bilan reaksiyalari ham analitik ahamiyatga ega.

*Simob atsetat birikishi:*



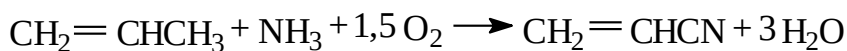
Bu usul alkenlarni boshqa uglevodorodlardan ajratib toza holda olishga imkon beradi.

*Oltingugut (I) xloridini birikishi:*



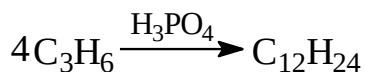
Bu reaksiya ham alkenlarni neft mahsulotlaridan miqdoran ajratib olishga imkon beradi.

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

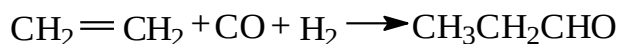


Alkenlarni qayta ishlash sanoat jarayonlaridan polimerlanish, degidrogenlash, xlorlash va gidroxlorlash, gidratatsiyalash, alkillash, sulfolash, oksosintez jarayonlarini ta'kidlab o'tish mumkin.

Alkenlarni quyi molekulali oligomerlar (dimer, trimmer, tetramerlar)gacha polimerlash reaksiyasi C<sub>6</sub>–C<sub>15</sub> alkenlarni hamda benzinning yuqori oktanli komponentini sanoat miqyosida ishlab chiqarish asosida yotadi:



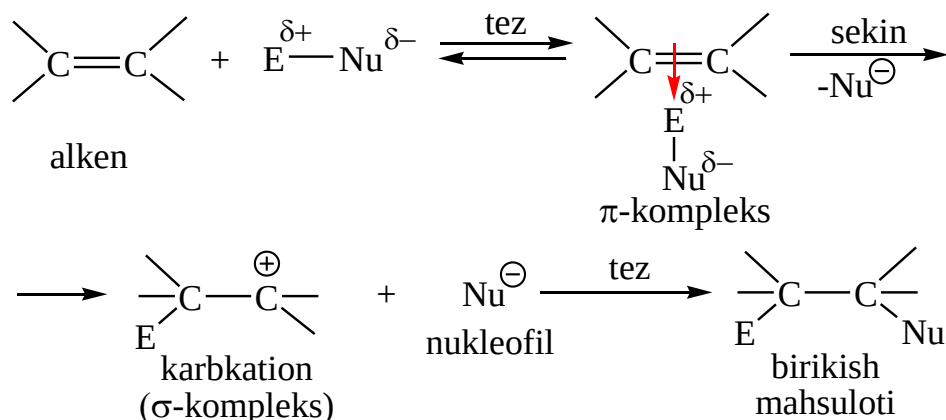
Alkenlarni uglerod (II) – oksid va vodorod bilan kobaltli katalizator ishtirokida (*oksosintez*) o‘zaro ta’sir reaksiyasi aldegidlarni ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega:



Keyinchalik aldegidlar qaytarilsa tegishli birlamchi spirtlar hosil bo‘ladi.

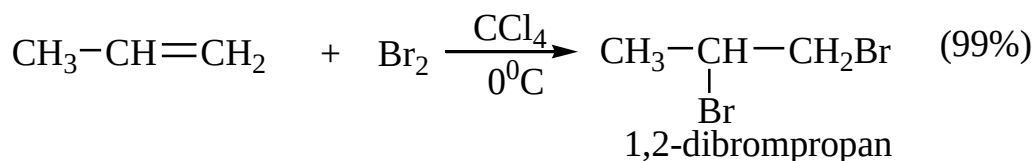
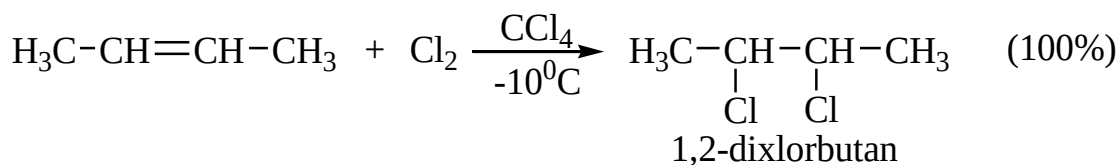
### Elektrofil birikish reaksiyalari

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



Alkenlarning  $\text{Ad}_\text{E}$  – mexanizm bilan boradigan muhim reaksiyalarini batafsil qarab chiqamiz.

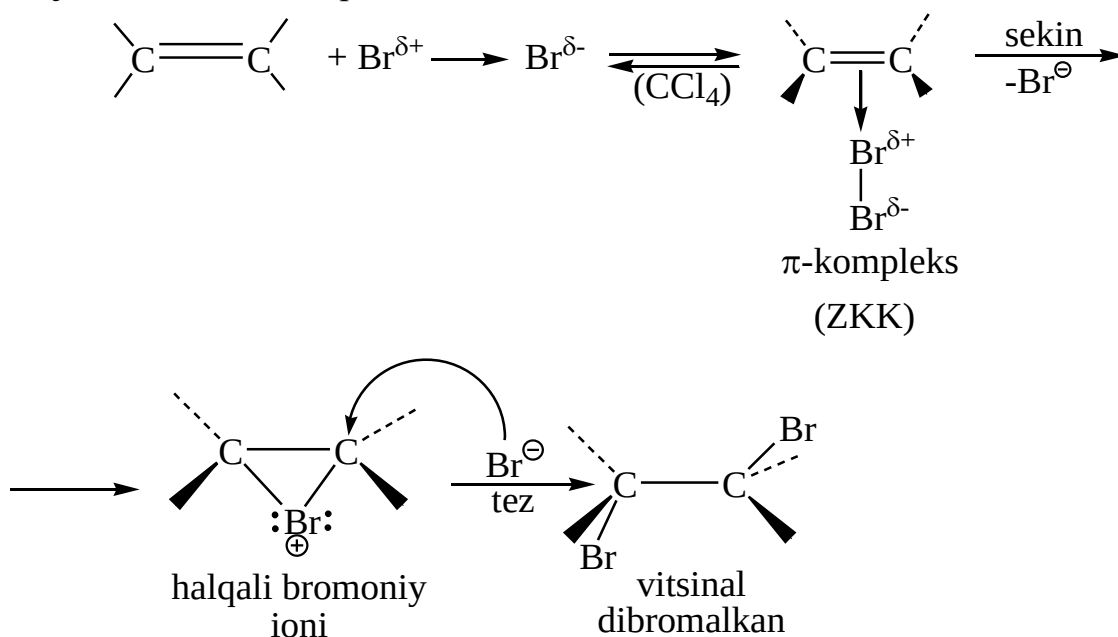
**Alkenlarni galogenlash.** Alkenlarni inert erituvchilar ( $\text{CCl}_4, \text{CHCl}_3$ )da xlorlash va bromlash reaksiyalari yuqori unum bilan boradi:



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  $\pi$ -elektron buluti ta'sirida brom molekulasini qutblanadi. Qutblangan brom molekulasini ( $\text{Br}^{\delta+} \leftarrow \text{Br}^{\delta-}$ ) o'zining musbat qutbi bilan  $\pi$ -bog'ga elektrofil hujum qiladi va beqaror  $\pi$ -kompleks yoki ZKK (zaryad ko'chgan kompleks) hosil bo'ladi. 2-bosqichda brom anioni ajralib,  $\pi$ -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.

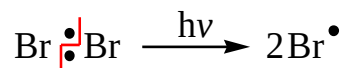
Demak, anti-birikishda reagentning fragmentlari alken molekulasini tekisligining qarama-qarshi tomonlariga birikadi.

Alkenlarning  $\text{Ad}_\text{E}$ -reaksiyalarida galogenlarning faolligi qatorda quyidagicha pasayadi:

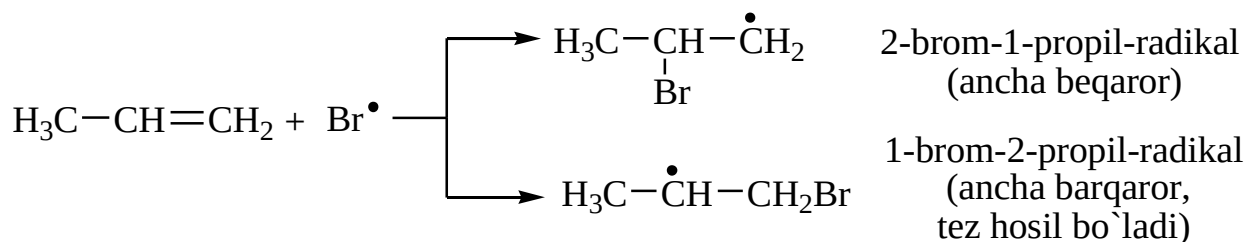


Alkenlarni bromlash reaksiyalari nur yoki peroksidlar ishtirokida  $\text{Ad}_\text{R}$ -mexanizm bo'yicha uch bosqichda boradi:

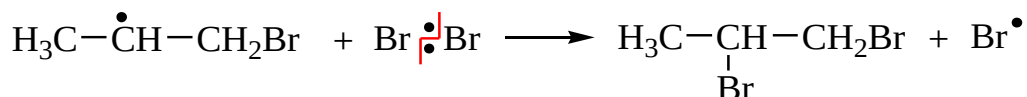
1. Zanjirni initsirlash (brom molekulasining gomolizi):



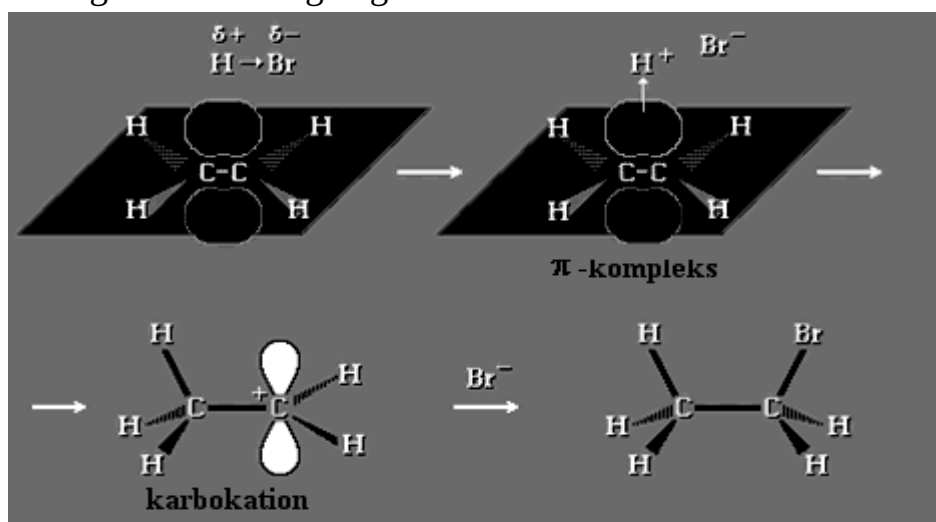
2. Bromalkil radikalining hosil bo'lishi (zanjirning rivojlanishi):



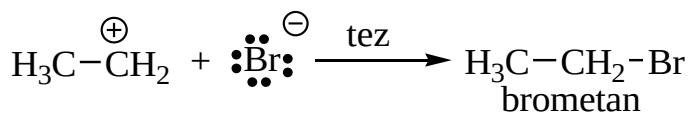
3. Oxirgi mahsulotning hosil bo'lishi (zanjirning o'sishi):



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



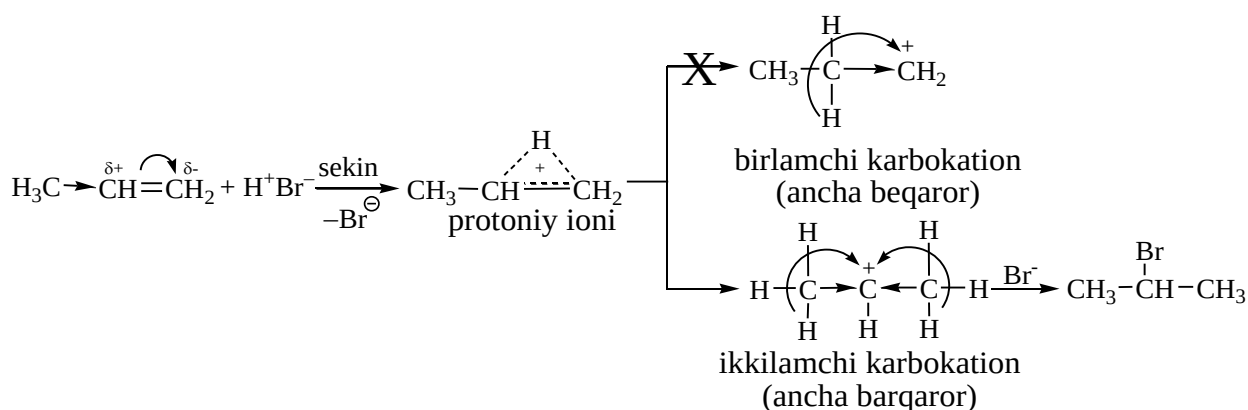
Alkenlar (masalan, etilenni) gidrobromlashuchbosqichda, quyidagimexanizmbo'yichaboradi: 1-bosqichda $\pi$ -komplekshosilbo'ladi. Sekin boradigan (reaksiya tezligini belgilovchi) 2-bosqichda  $\pi$ -kompleks etil-kation va bromid-ionga parchalanadi. Tez boradigan 3-bosqichda bromid-ion (nukleofil)ning etil-kationga birikishidan brometan hosil bo'ladi:


$$\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$$
$$\begin{array}{l}
 \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \begin{cases} \xrightarrow{\text{peroksidlar ishtirokisiz}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Br}^-} \text{R}-\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \\ \text{2-bromalkan} \\ \text{(Markovnikov qoidasiga binoan)} \\ \xrightarrow{\text{peroksidlar ishtirokida}} \text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}^\bullet \\ \text{1-bromalkan} \\ \text{(Markovnikov qoidasiga qarshi)} \end{cases}
 \end{array}$$

$$\text{H}_3\text{C} \rightarrow \overset{\delta+}{\text{CH}}=\overset{\delta-}{\text{CH}_2} + \boxed{\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{I}}} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{I}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$$

$$\text{H}_3\text{C} \rightarrow \overset{\text{CH}_3}{\underset{\delta+}{\text{C}}}=\overset{\delta-}{\text{CH}_2} + \boxed{\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{I}}} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{I}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$$

49

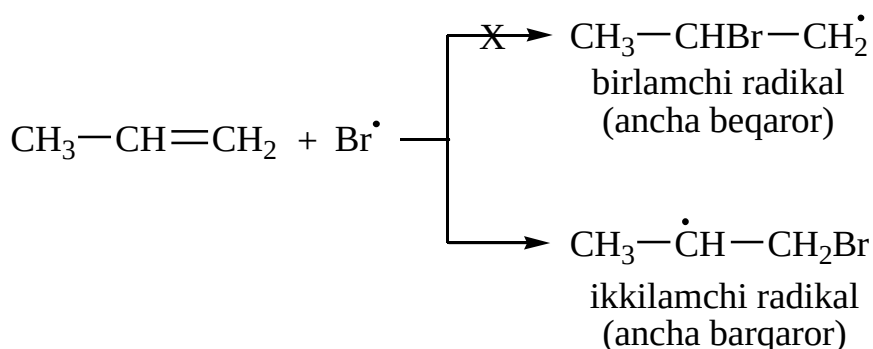
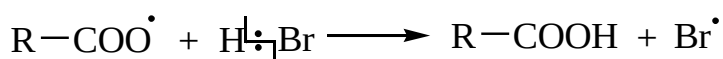
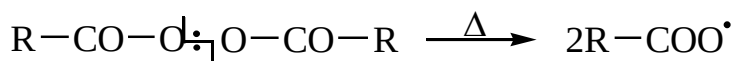


Gidrobromlashning 1-bosqichida HBr protonining propilenga birikishidan hosil bo'lgan ikkilamchi karbkation (izopropilkation)ning musbat zaryadlarini ikkita metil guruhining +I-effekti, birlamchi karbkation (n-propilkation)ning musbat zaryadini esa faqat bitta etil guruhining +I-effekti neytrallaydi. 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).

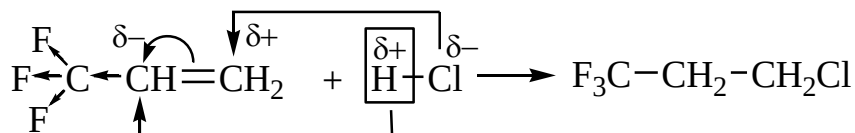


Bu reaksiya quyidagi mexanizmda boradi:

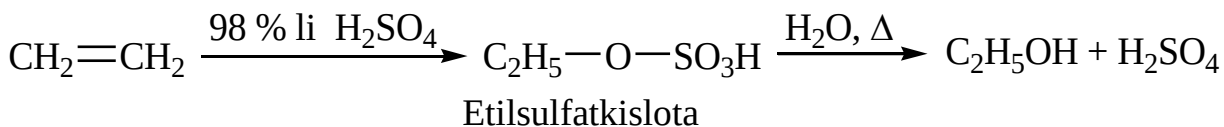


Nosimmetrik alkenlarga HBr ning erkin radikal mexanizm bo'yicha birikishi Xarashning peroksid effekti deb ham ataladi. Bu effekt faqat HBr ning nosimmetrik alkenlarga birikishida kuzatiladi. HI, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> va qisman HCl

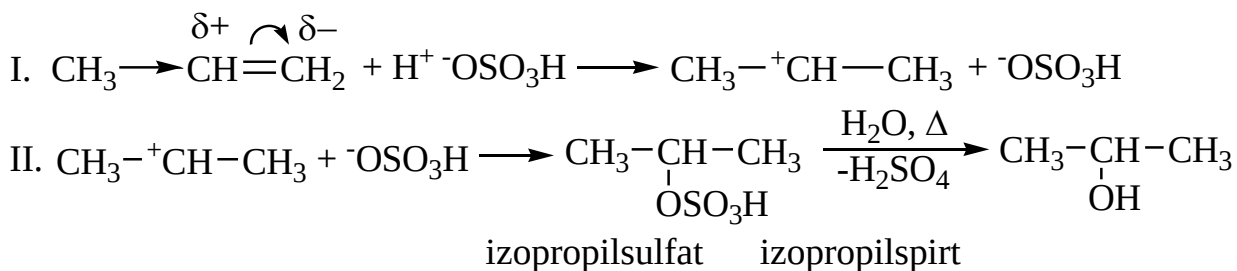
ning alkenlarga V.V. Markovnikov qoidasi bo'yicha birikishida peroksidlar ta'sir qilmaydi. Nosimmetrik alkenlar molekulasida elektronakseptor atomlar guruhi bo'lganda ham vodorod galogenidning birikishi V.V. Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:



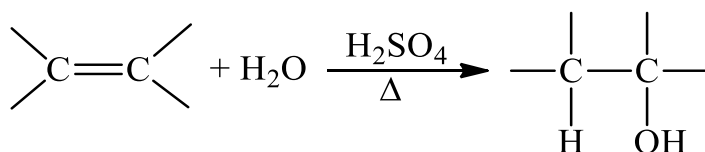
**Sulfat kislota birikishi.** Sulfat kislota alkenlarga oson birikib, alkilsulfat kislotalarni hosil qiladi. Reaksiyani amalga oshirish uchun gazsimon alkenlar sulfat kislota yuboriladi, suyuq alkenlar esa kislota bilan chayqatiladi. Hosil bo'lgan alkilsulfat kislotalarni sof holda ajratib olish qiyin.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



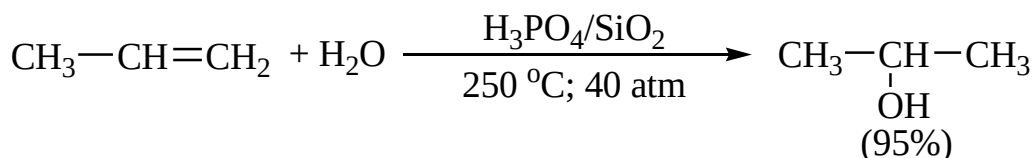
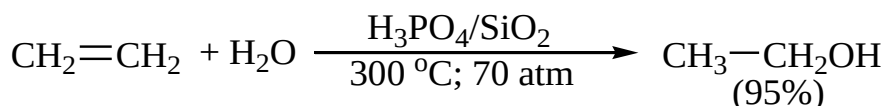
Nosimmetrik alkenlarga sulfat kislota birikishi ham ikki bosqichda, V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi:



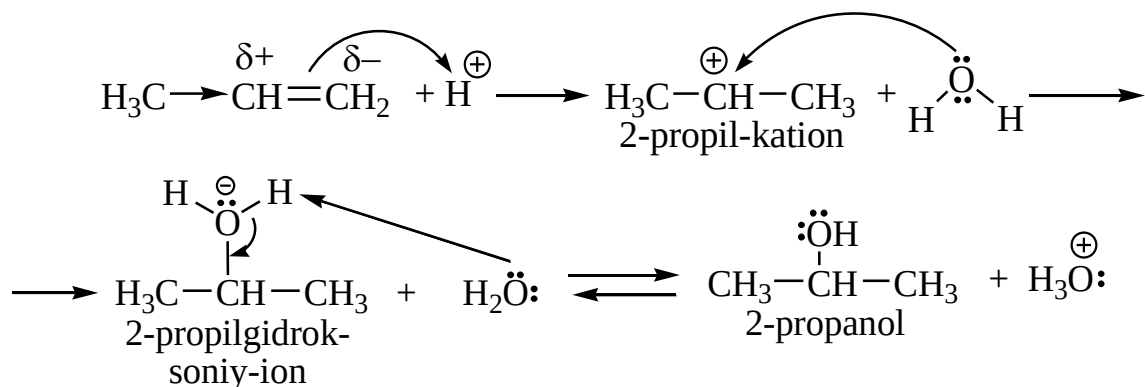
**Suvning birikishi.** Alkenlarga kislotalar ishtirokida suvning birikishidan spirtlar hosil bo'ladi:



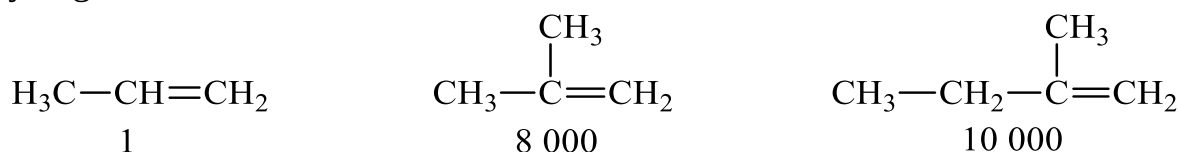
Etilen va propilenni gidratlash, etil va izopropil spirtlar olishning muhim sanoat usuli hisoblanadi:



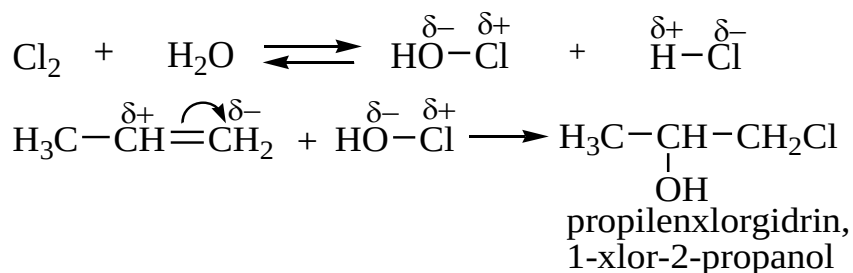
Suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan alkenlar (masalan, propilen)ni gidratlash  $Ad_E$ - mexanizmi bilan uch bosqichda boradi; 1-bosqichda hosil bo'ladigan oraliq 2-propil-kation 2-bosqichda bir molekula suvni biriktirib 2-propilgidroksoniy-ionga aylanadi. 3-bosqichda alkoksioniy-ion suvning ikkinchi 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 guruhlar sonining oshishi bilan kuchayib boradi. Masalan, ba'zi alkenlarning gidratlanish nisbiy tezligi quyidagicha:

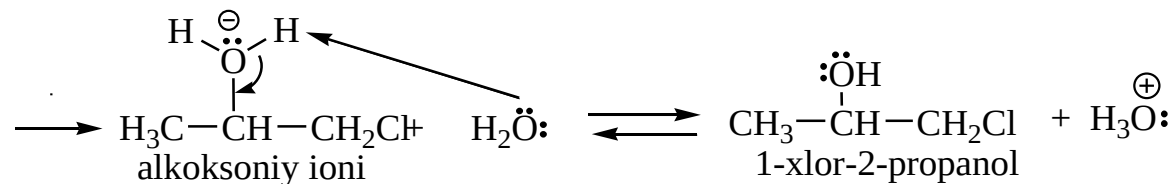


**Gipogalogenit kislotalarning birikishi.** Alkenlarga xlorli yoki bromli suv ta'sir ettirganda xlor- yoki bromgidrinlar hosil bo'ladi. Bu reaksiyani alkenga gipoxlorit kislotaning birikishi deb ham qarash mumkin, chunki xlorning suvdagi eritmasida xlorid va gipoxlorit kislotalar hosil bo'ladi:

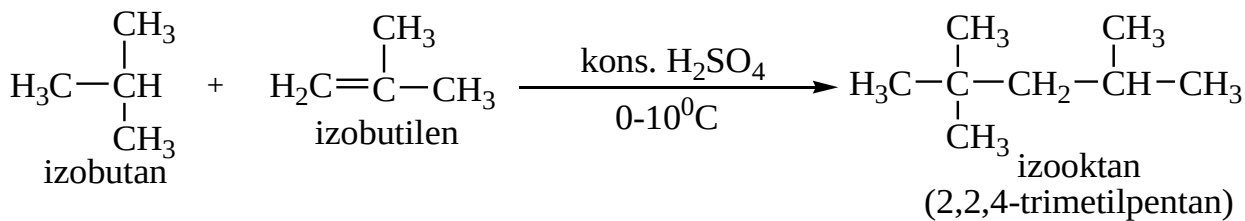


Reaksiya  $A_E$  mexanizm ( $\text{Cl}^+$ -elektrofil reagent) bo'yicha to'rt bosqichda boradi; 1-bosqichda propilen va xlordan hosil bo'ladigan  $\pi$ -kompleks, reaksiya tezligini belgilaydigan 2-bosqichda  $\text{Cl}^\ominus$ ni yo'qotib karbkationga aylanadi. 3-bosqichda bu karbkation suv (nukleofil)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

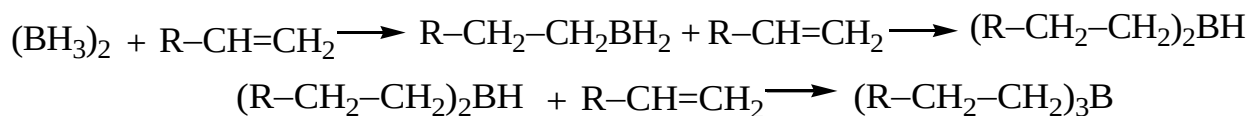
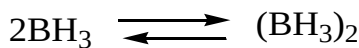




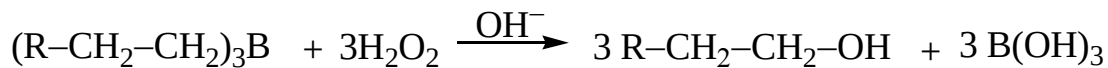
**Alkenlarni alkillash.** Alkanlarni alkenlar bilan katalitik alkillash reaksiyalari orqali oktan soni yuqori bo'lgan motor yoqilg'ilari sintez qilinadi. Alkillash reaksiyalari katalizatorlar ( $H_2SO_4$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $HF$ ) ishtirokida olib boriladi:



**Gidroborlash.** Alkenlar xona haroratida diboran bilan reaksiyaga kirishib, alkilboranlarni hosil qiladi (Braun, 1957-yil). Bu reaksiyalar oddiy va qulay bo'lib, yuqori unum bilan amalga oshadi. Diboran  $BH_3$  ning dimeridir:



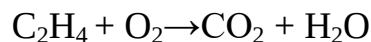
Gidroborlash-oksidlash reaksiyasi orqali birlamchi spirt olinadi:



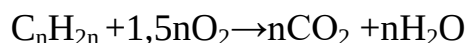
## Oksidlanish reaksiyalari

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

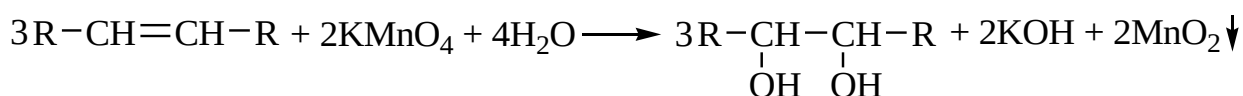
**Yonish reaksiyasi.** Ular yondirilganda  $\text{CO}_2$  va  $\text{H}_2\text{O}$  hosil bo'ladi:



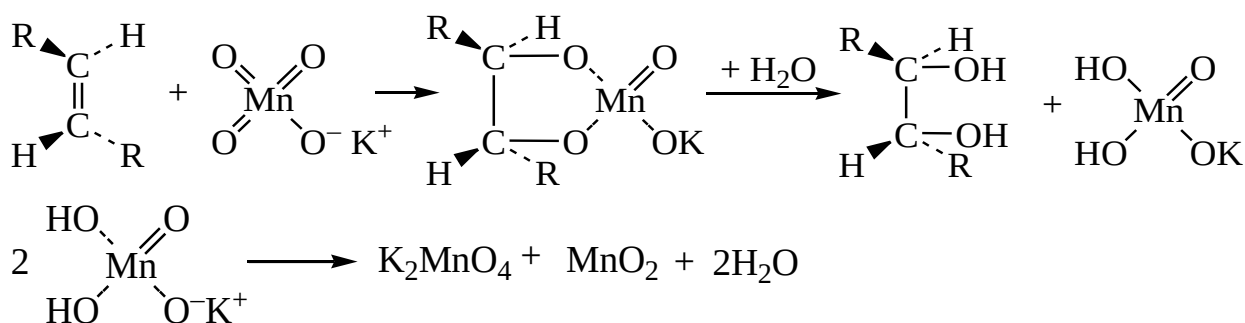
Umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



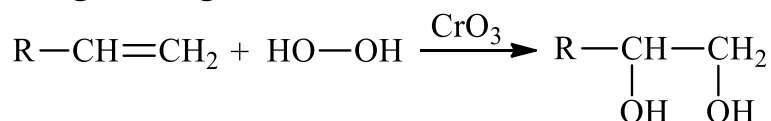
**Gidroksillash.** Alkenlar ishqoriy muhitda kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasi bilan oksidlanganda 1,2-diollar (glikollar) hosil bo‘ladi (E.E. Vagner, 1888-yil):



Bu reaksiya C=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.



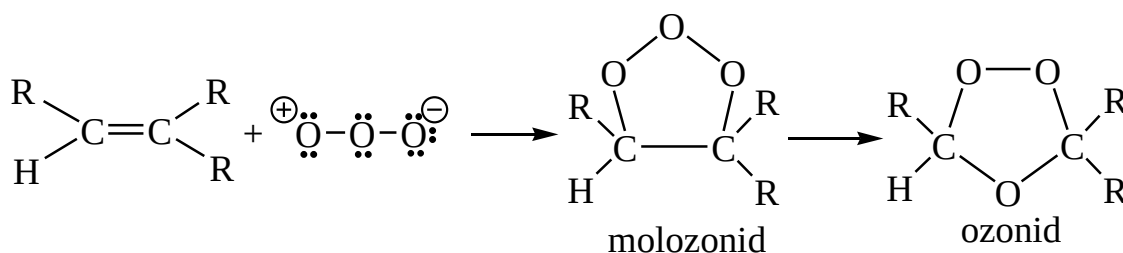
Alkenlarni  $CrO_3$ ,  $OsO_4$  va boshqa katalizatorlar ishtirokida vodorod peroksidi bilan ham glikollargacha oksidlash mumkin:



### Ozonoliz.

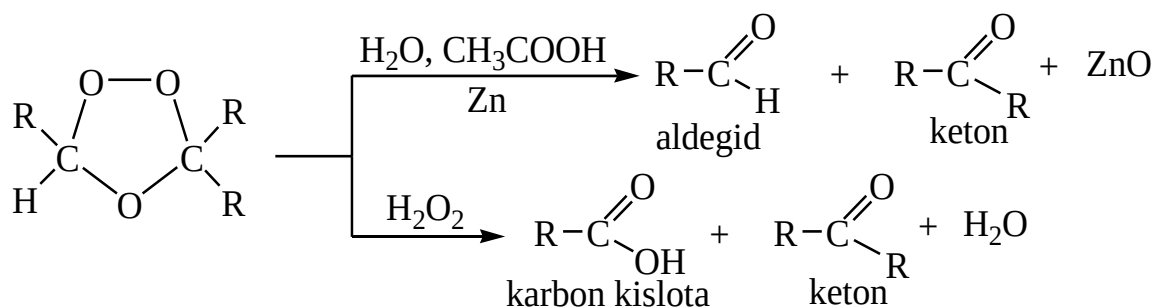
Ozonlash alkenlar molekulasidagi qo‘sh bog‘ning holatini aniqlashda preparativ sintezlardakeng qo‘llaniladi. Ozonoliz ikki bosqichdaboradi:

1-bosqichda 5-10 % ozon bilan kislorod aralashmasi past harorat ( $-78^\circ C$ )da alkenning inerta erituvchidagi eritmasi (odatda quruq muz bilan izopropil spirt aralashmasi) gayuboriladi. 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:



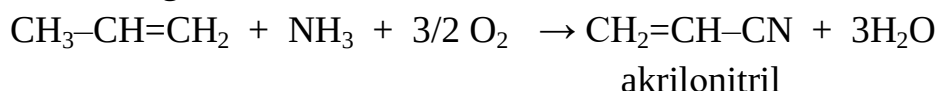
2-bosqichda ozonidning rux kukuni bilan sirka kislotaning suvdagi 50 % li eritmasida parchalanishidan aldegid va ketonlar, reaksiya jarayonida ozonid suv

ta'sirida ajraladigan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ishtirokida parchalanib karbon kislotalar va ketonlar hosil qiladi:



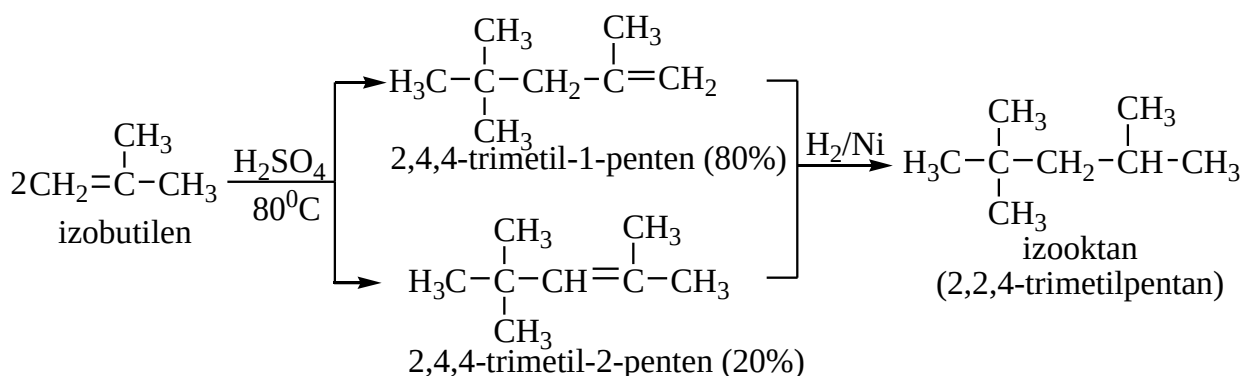
Ushbu reaksiya maxsulotlari o'rganilib, alken strukturasi to'g'risida xulosa chiqariladi.

**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

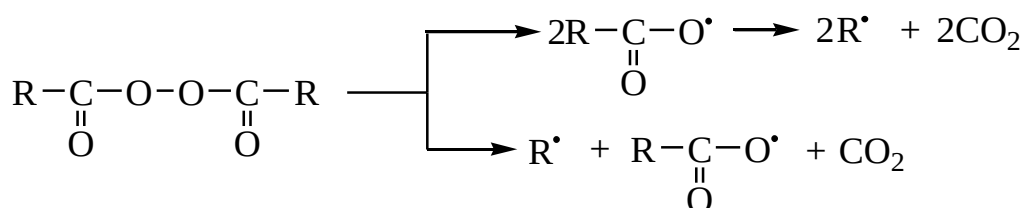
Polimerlanish ko'p sonli monomer molekulalarining o'zaro kimyoviy birikib, yuqori molekuli modda – polimer zanjirini hosil qilish jarayonidir. Alkenlardan eten, propen va butenlar monomerlar sifatida keng ishlatiladi. Ularning polimerlanish reaksiyalari **bosqichli** va **zanjirli** bo'ladi. Zanjirli 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:



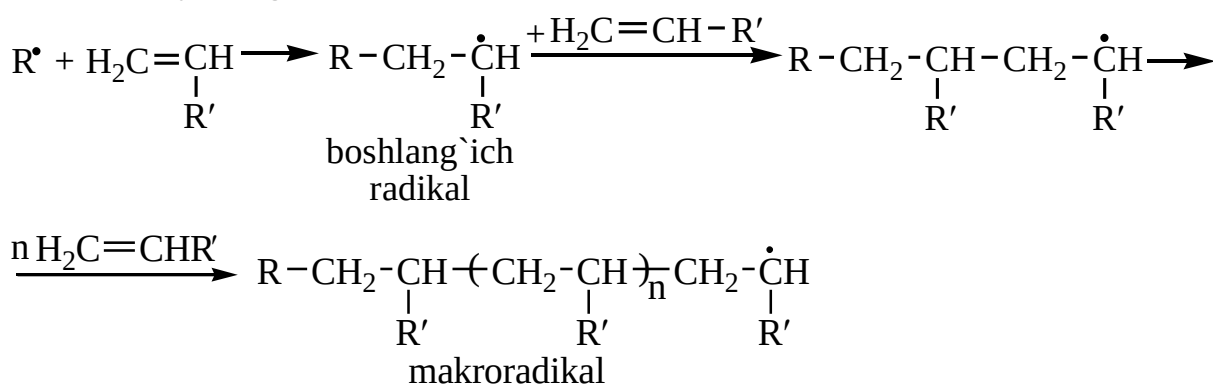
Bosqichli polimerlanishda monomer molekulalarining o'zaro birikishi natijasida zanjirning o'sishi asta-sekin davom etadi. Bunday reaksiyani istalgan vaqtda to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer va tetramer kabi oraliq birikmalarni

ajratib olish mumkin. Bosqichli polimerlanish usuli bilan olingan oligomerlar va polimerlarning oʻrtacha molekulyar massalarining qiymati zanjirsimon polimerlanish usuli bilan olingan polimerlarning oʻrtacha molekulyar massalaridan ancha kichik boʻladi. Molekulyar massasi katta boʻlgan polialkenlar sanoat miqyosida erkin radikalli mexanizm boʻyicha boradigan zanjirli polimerlanish usuli bilan olinadi. Alkenlarning radikal polimerlanishi initsiatorlar (peroksidlar, diazobirikmalar), yuqori harorat (600-700°C),  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -nurlar taʼsirida boshlanadi va quyidagi sxema boʻyicha uch bosqichda boradi:

1. Zanjirni initsiirlash:

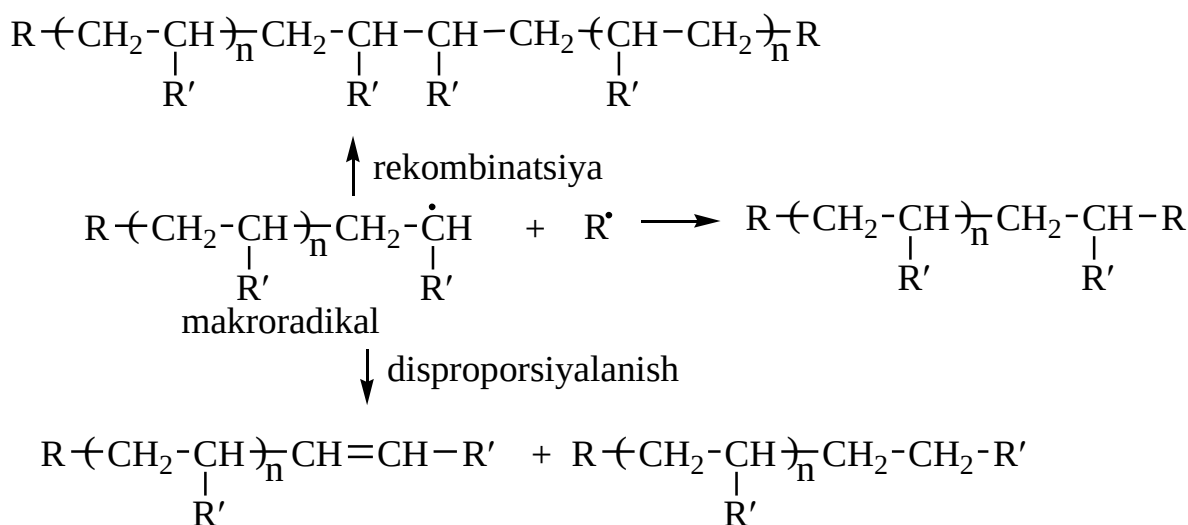


2. Zanjirning oʻsishi:



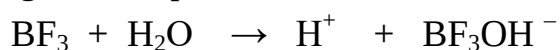
Reaksiyaning birinchi bosqichi nisbatan sekin, ikkinchi bosqichi esa juda tez boradi.

3. Zanjirning uzilishi:

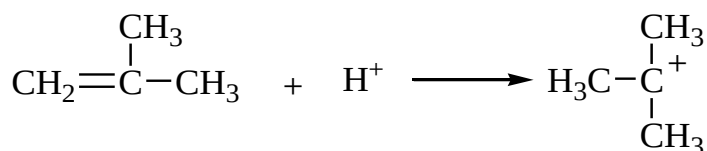


Alkenlarning radikal polimerlanishida zanjir tarmoqlangani sababli hosil bo'ladigan polimerlarning mexanik xossalari unchalik yaxshi bo'lmaydi. Alkenlarning *kationli* polimerlanishi initsiirlash katalizatorlari ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) ishtirokida oraliq karbkationlarning hosil bo'lish bosqichi orqali boradi. Katalizator sifatida aprotonli Lyuis kislotalari ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) ishlatilganda sokatalizator ham bo'lishi kerak. Sokatalizator sifatida suv va ma'dan kislotalar qo'llaniladi. Katalizator bilan sokatalizator reaksiyaga kirishib, protonni ajratib chiqaradi. Proton esa monomer molekulasini bilan birikib kationli polimerlanishning faol markazini, ya'ni karbkationni hosil qiladi. Bu karbkationga izobutilen molekularining birin-ketin birikishidan zanjir o'sib boradi va makrokation hosil bo'ladi.

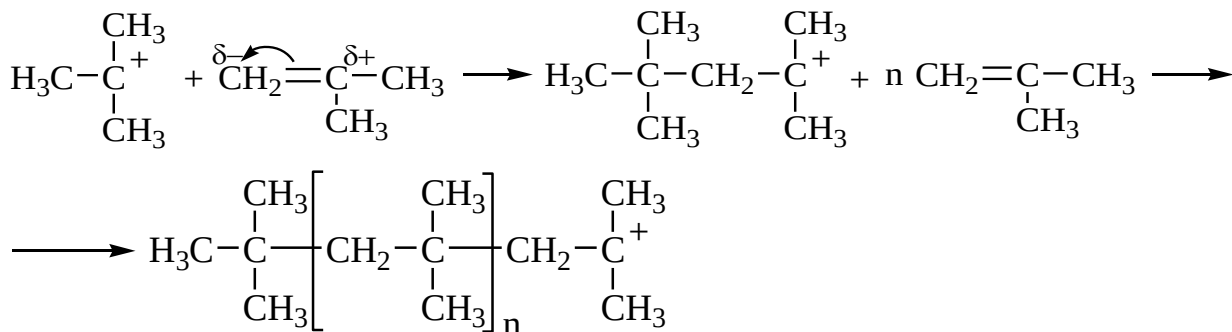
$-100^\circ\text{C}$  da  $\text{BF}_3$  katalizatorligi va suv sokatalizatorligida boradigan izobutilenning kationli polimerlanish mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin:



1. Faol markazning hosil bo'lishi:

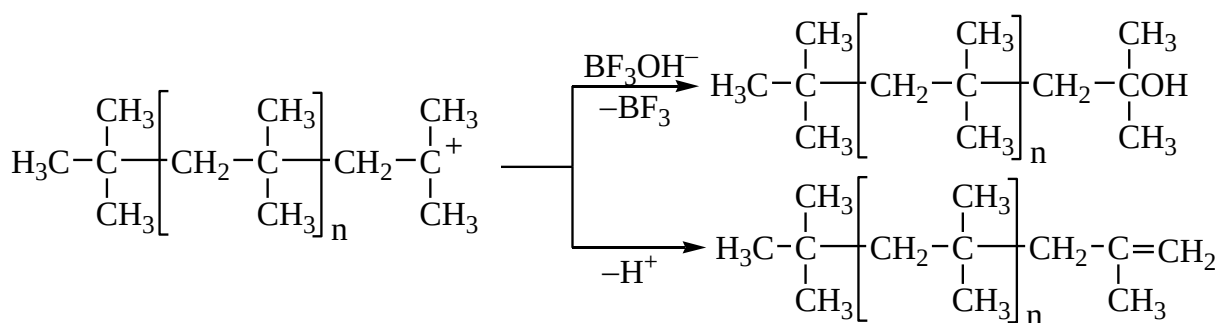


2. Zanjirning o'sishi:



makrokation yoki polikarbkation

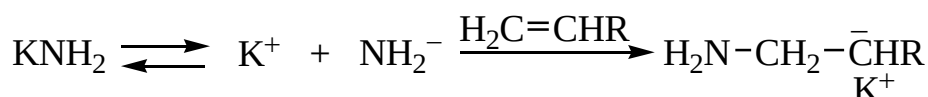
3. Zanjirning uzilishi: Makrokationga  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  anionining ta'siri yoki makrokationdan protonni ajralishi natijasida ro'y beradi:



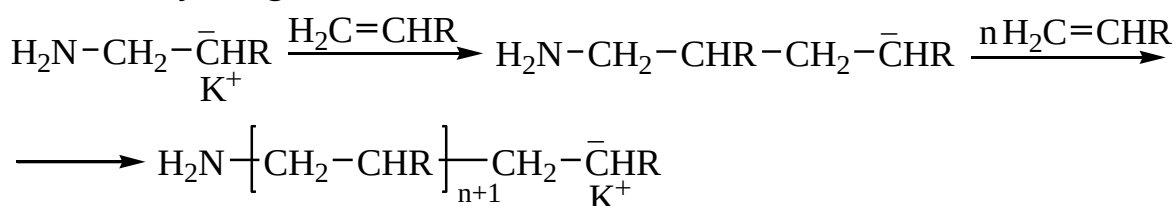
Poliizobutilen (oppanol) 200<sup>0</sup>C da suyuqlanib, 350<sup>0</sup>C da parchalanadi, kislota, ishqor va oksidlovchilar ta'siriga chidamli elastik materialdir.

Alkenlarning *anionli* polimerlanishi asoslar, ishqoriy metallar, metallorganik birikmalar, ishqoriy metallarning amidlari ishtirokida oraliq karbanion hosil bo'lish bosqichi orqali boradi. Suyuq ammiak muhitida KNH<sub>2</sub> katalizatorligida alkenlarning anionli polimerlanishi quyidagicha boradi:

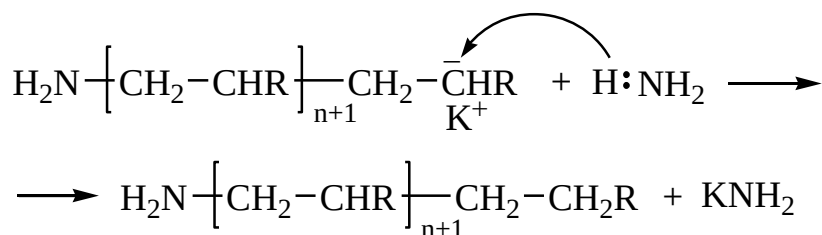
1. *Initsirlash:*



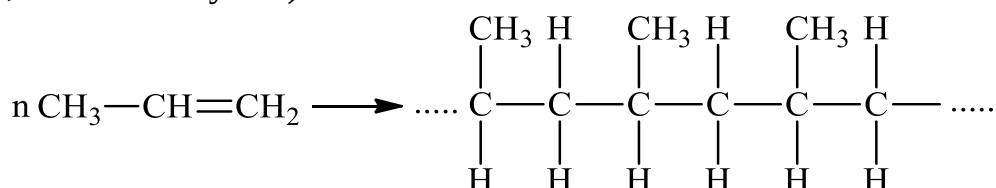
2. *Zanjirning o'sishi:*



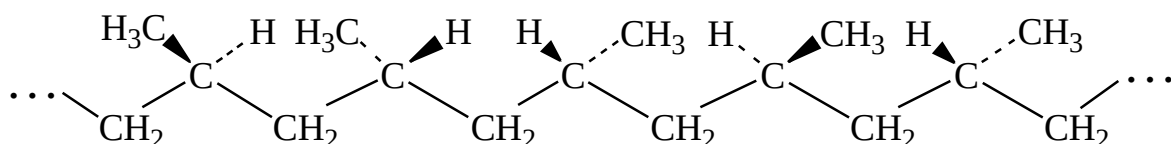
3. *Zanjirning uzilishi:*



Propilenni 60-70<sup>0</sup>C harorat va 6-10 atm. bosimda Siglarning kompleks katalizatorlari [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> va TiCl<sub>4</sub> yoki (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl + TiCl<sub>3</sub>] ishtirokida benzin yoki *n*-geptan muhitida polimerlab stereoregulyar tuzilishli polipropilen olinadi (J. Natta, 1955-1956-yillar)

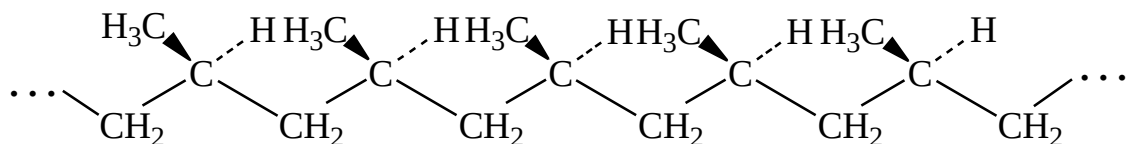


Polipropilenning muhim texnikaviy xususiyatlari (mustahkamligi, issiqqa va uzilishga chidamliligi) uning fazoviy tuzilishiga bog'liq. Fazoviy tuzilishiga ko'ra polipropilen ataktik, izotaktik va sindiotaktik bo'ladi. Agar metil guruhlar molekulada tekisligining ikki tomonida tartibsiz joylashgan bo'lsa,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



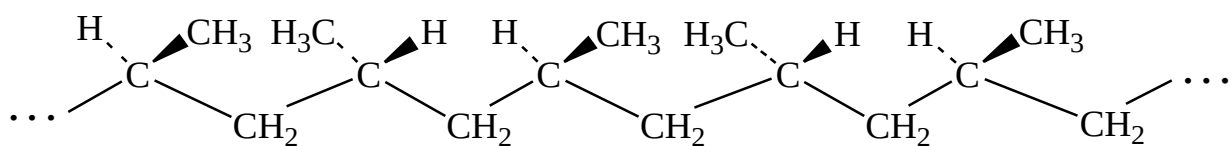
### ataktik polipropilen

Agar zanjirdagi radikallarning fazoviy joylashishi tartibli bo'lsa, bunday polimerlarga stereoregulyar polimerlar deyiladi. Stereoregulyar polimerlar izotaktik va sindiotaktik polimerlarga bo'linadi. Izotaktik polimerlarda metil guruhlari molekula tekisligining bir tomonida joylashgan:



### izotaktik polipropilen

Sindiotaktik polimerlarda metil guruhlari tekislikning ikki tomonida tartibli joylashgan:

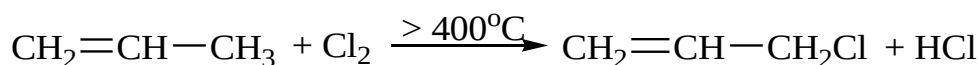


### sindiotaktik polipropilen

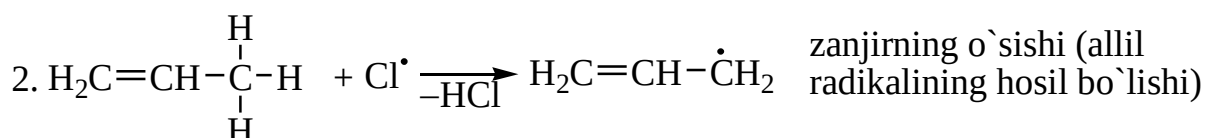
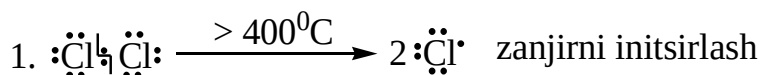
Stereoregulyar polipropilenda makromolekulalar bir-biriga zichroq joylashgan. Bu esa polimerni pishiq va issiqqa chidamliligini oshiradi.

Ataktik polipropilenda esa tartibsiz joylashgan metil guruhlari polimer makromolekulalarining zich joylashishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun ham makromolekulalari ataktik tuzilgan amorf polipropilen makromolekulalari stereoregulyar tuzilgan kristall polipropilendan xossalari bilan farq qiladi, ya'ni u ancha yumshoq va elastik bo'ladi.

**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):

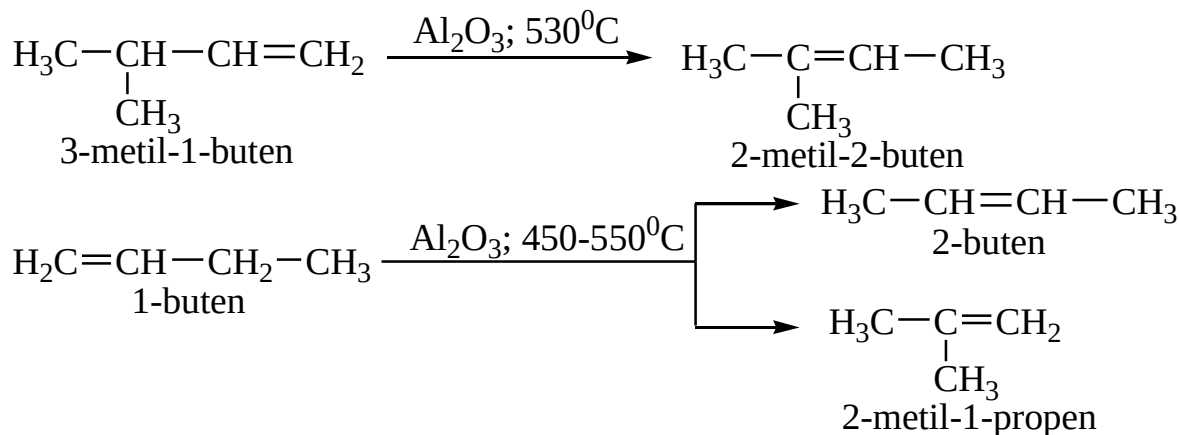


Bu reaksiya mezomer (p,π-tutashish) effekti tufayli yuqori barqarorlikka ega allil radikalining hosil bo'lishi bilan zanjirli radikal o'rin olish (S<sub>R</sub>) mexanizmida boradi. 400°C dan yuqori haroratda xlor molekulasini gomolizga uchraydi va radikallar hosil bo'ladi. Reaksiya uch bosqichda kechadi:



3.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$  zanjirning davomi

**Izomerlanish reaksiyalari.** Alkenlar katalizatorlar ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) 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:



## 4-BOB. ALKINLAR

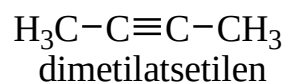
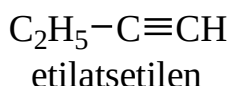
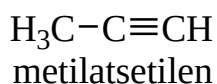
Molekulasida bitta uch bog' tutgan uglevodorodlar **alkinlar** (*atsetilen uglevodorodlar*) deyiladi. Ularning umumiy formulasi  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  bo'lib, gomologik qatori atsetilendan boshlanadi.

Uchbog' tutgan uglerod atomlari sp gibridlangan bo'lib, to'g'ri chiziqli shaklda  $180^\circ$  burchak hosil qiladi.

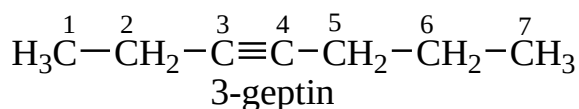
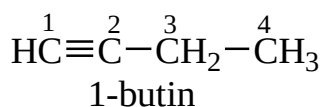
### 4.1. Nomlanishi va izomeriyasi

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

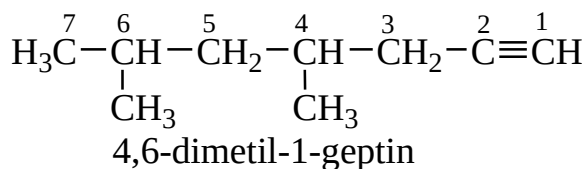
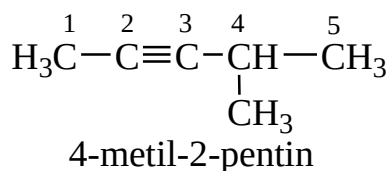




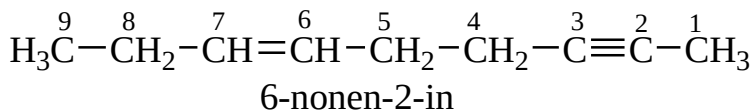
Sistematik nomenklaturaga ko‘ra atsetilen uglevodorodlar **alkinlar** deyiladi. Uglerod zanjiri tarmoqlanmagan alkinlarning nomlari tegishli alkanlar nomidagi **-an** qo‘shimchasini **-inga** almashtirish va uchbog‘ joylashgan uglerod atomi raqamlash bilan hosil qilinadi. Uglerod zanjirini raqamlash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



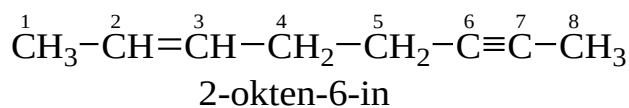
Tarmoqlangan zanjirli atsetilen uglevodorodlarni nomlashda ularni tarmoqlanmagan zanjirli alkinlarning hosilalari deb qarash lozim. Uch bog‘ tutgan zanjir asosiy zanjir hisoblanadi va uni raqamlash uch bog‘ yaqin tomondan boshlanadi:



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‘rni turlicha bo‘lib, **“in”** kichik songa ega bo‘lsa, zanjir shu tomondan nomerlanadi:

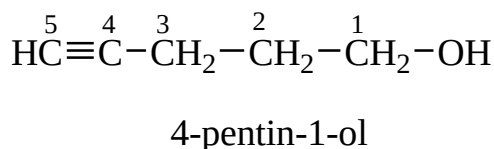
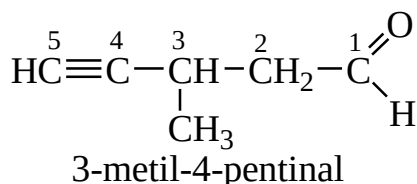


Qo‘sh bog‘ va uch bog‘ zanjir chetidan baravar uzoqlikda joylashgan bo‘lsa, raqamlash qo‘sh bog‘ yaqin tomondan boshlanadi:

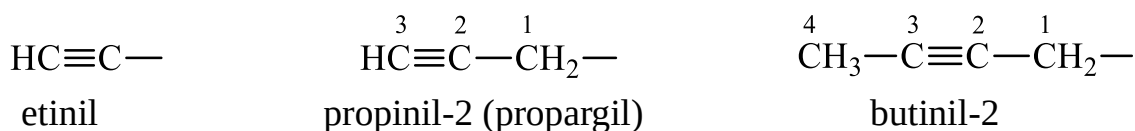


Uchbog‘iva – COOH, – CHO, >C=O yoki –

OHsingarifunksionalguruhiborbirikmalarquyidagicharaqamlanadivanomlanadi:

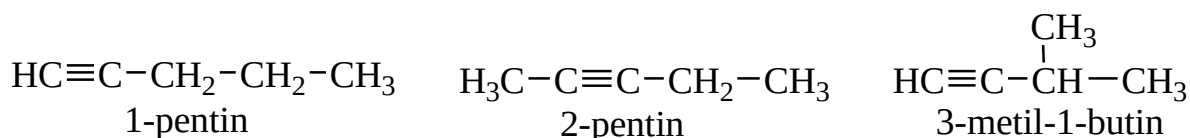


Alkinlarning bir valentli radikallari (alkinillar)ni nomlash uchun ularning nomiga **-il**qo‘shimchasi qo‘shiladi. Zaruriyat tug‘ilganda uch bog‘ning holati ko‘rsatiladi. Bunda raqamlash erkin valentligi bor uglerod atomidan boshlanadi:



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

Masalan,  $\text{C}_5\text{H}_8$ - 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.

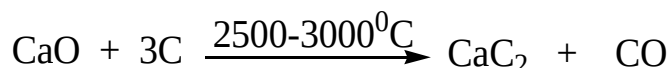
### A. Laboratoriya usulari

Karbidlar (atsetilenidlar) ning  $\text{CaC}_2$  va  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  vakillari gidrolizlanib alkin hosil qiladi.

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

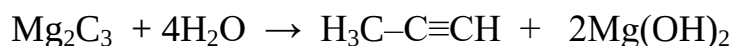


Kalsiy karbid so'ndirilmagan ohakni ko'mir bilan qizdirib olinadi:



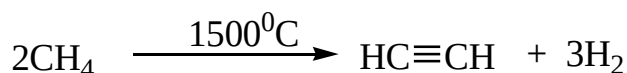
Kalsiy karbidning olinishi ko'p elektr energiyani talab qiladi. Shuning uchun karbid usuli atsetilenga bo'lgan ehtiyojni to'la qondira olmaydi.

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.  $\text{SrC}_2$  va  $\text{BaC}_2$  ham suv bilan  $\text{CaC}_2$  kabi reaksiyaga kirishadi.  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  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°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.

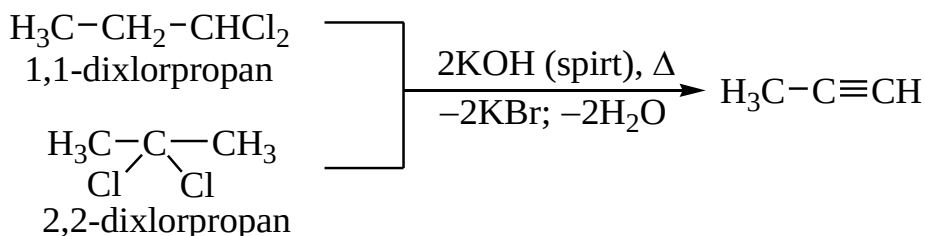
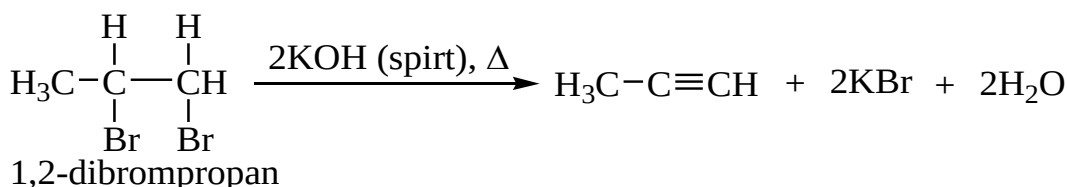
Termokrekingda xomashyo sifatida tabiiy gazdan tashqari har xil uglevodorodlar (etan, propan, butan) va neft mahsulotlari ham ishlatiladi. Masalan, butan kreking qilinganda atsetilendan boshqa muhim birikmalar ham hosil bo'ladi:



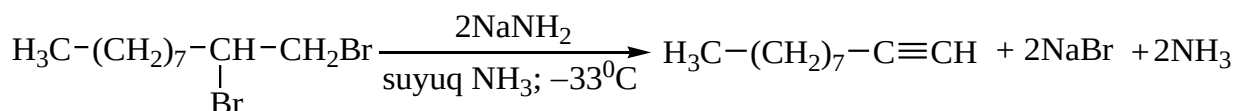
### **B. Sanoat usuli.**

#### ***Digalogenalkanlarni degidrogalogenlash***

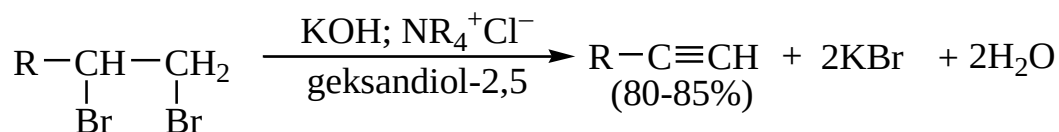
Vitsinal va geminal digalogenalkanlarni o'yuvchi kaliyning spirtidagi eritmasi bilan qizdirganda alkinlar hosil bo'ladi:



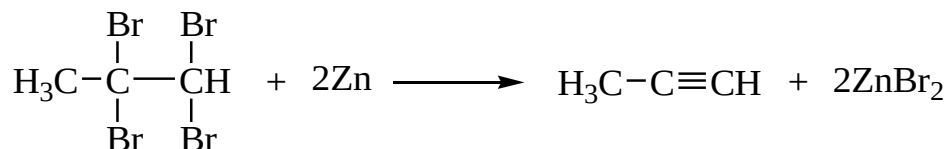
1,2-digalogenalkanlardan 1-alkinlarni sintez qilishda suyuq ammiakdagi natriy amidini qo'llash yaxshi natija beradi:



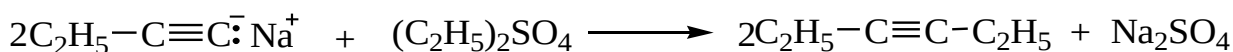
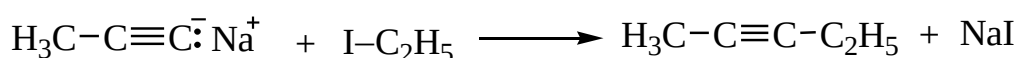
Fazalararo katalizator ishtirokida kaliy gidroksidining geksandiol-2,5 dagi eritmasi ishlatilganda ham 1-alkinlar yuqori unum bilan hosil bo‘ladi:



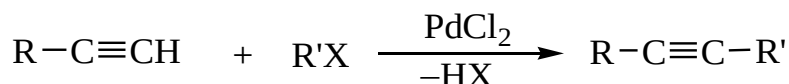
**Tetragalogenalkanlarni degalogenlash:**



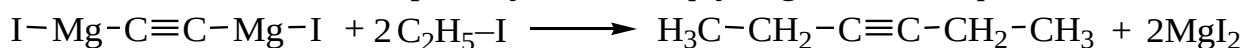
Atsetilen gomologlari atsetilenidlarnialkilgalogenid yoki dialkilsulfatlar bilan alkillab olinadi:



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,  $\text{C}_5\text{H}_8$  dan  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$  gacha bo‘lgani suyuqlik,  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$  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

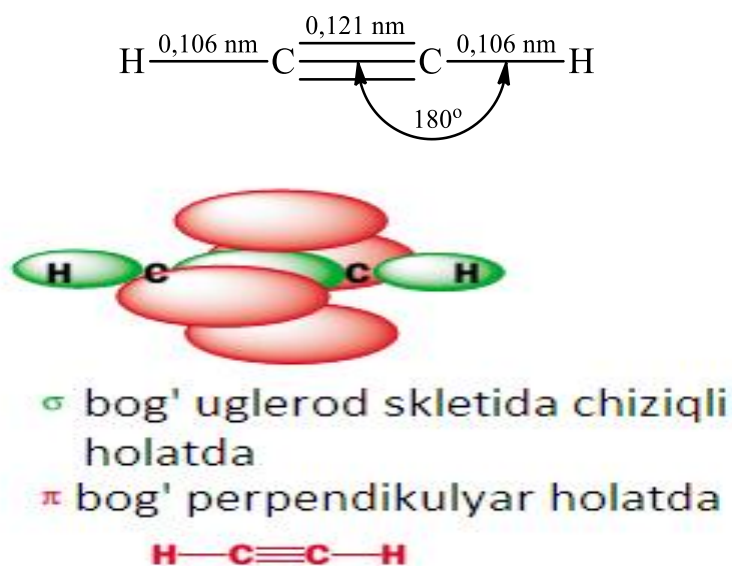
**Alkinlarning fizikaviy doimiyliklari**

| Nomi     | Formulasi                                           | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, g/sm <sup>3</sup> (0°C da) |
|----------|-----------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| Etin     | $\text{HC}\equiv\text{CH}$                          | -82                      | -75                  | 0,620 (-80 °C da)                    |
| Propin   | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$               | -101,5                   | -23                  | 0,678 (-27 °C da)                    |
| 1-Butin  | $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$            | -122                     | 9                    | 0,678 (0 °C da)                      |
| 1-Pentin | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ | -98                      | 40                   | 0,695                                |
| 1-Geksin | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | -124                     | 72                   | 0,719                                |

|          |                                                     |     |     |       |
|----------|-----------------------------------------------------|-----|-----|-------|
| 1-Geptin | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ | -80 | 100 | 0,733 |
| 1-Oktin  | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ | -70 | 126 | 0,747 |
| 1-Nonin  | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ | -65 | 151 | 0,763 |
| 1-Detsin | $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ | -36 | 182 | 0,770 |

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

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



4.1- rasm Atsetilen.

Endi etan, etilen va atsetilenda gibridlanish xarakterining o'zgarishi, ularning tuzilishi va xossalariga 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 hissasi katta. s-Elektronlarning gibridlanishdagi hissasi 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 chiziqsimon 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  $\pi$ -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.  $sp$ -Gibridlangan uglerod  $sp^2$ - 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:

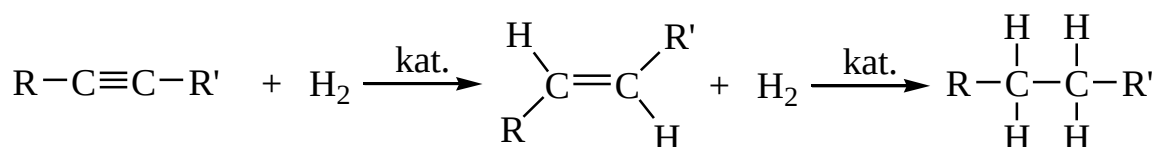


#### 4.4. Kimyoviy xossalari

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

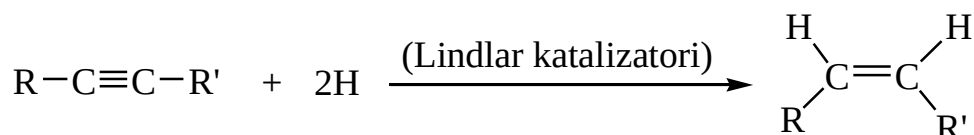
##### **Birikish reaksiyalari:**

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

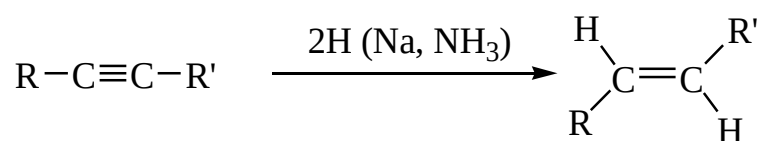


Bu reaksiya nostereoselektiv borib, birinchi bosqichda *sis*- va *trans*-mahsulotlarning aralashmasi hosil bo‘ladi.

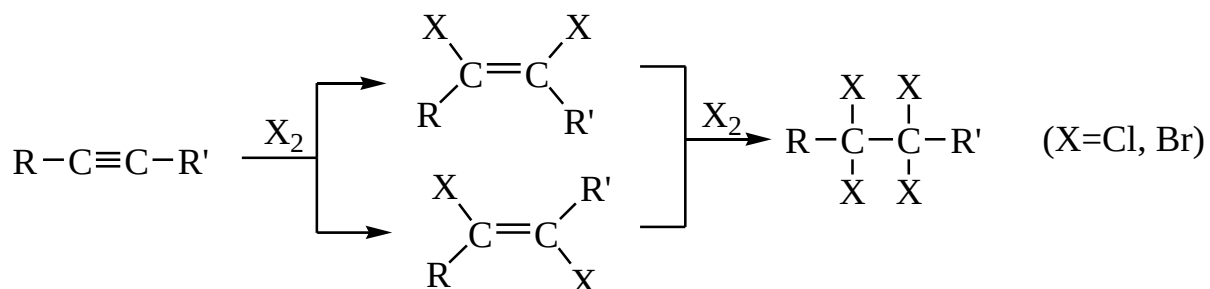
Lindlar katalizatori  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  bilan zaharlangan  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  ishtirokida faqat uch bog‘ gidrogenlanadi va vodorodning sin-birikishi natijasida *sis*-alken hosil bo‘ladi:



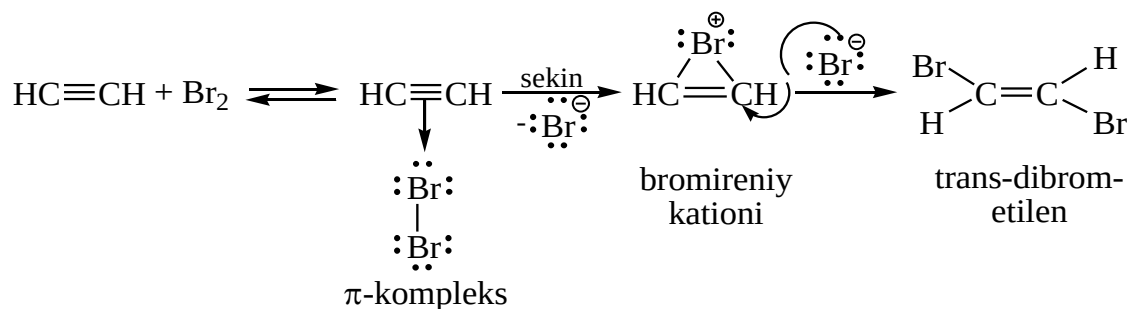
Aksincha, natriy bilan suyuq ammiakda qaytarganda anti-birikish borib, *trans*-alken hosil bo‘ladi:



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

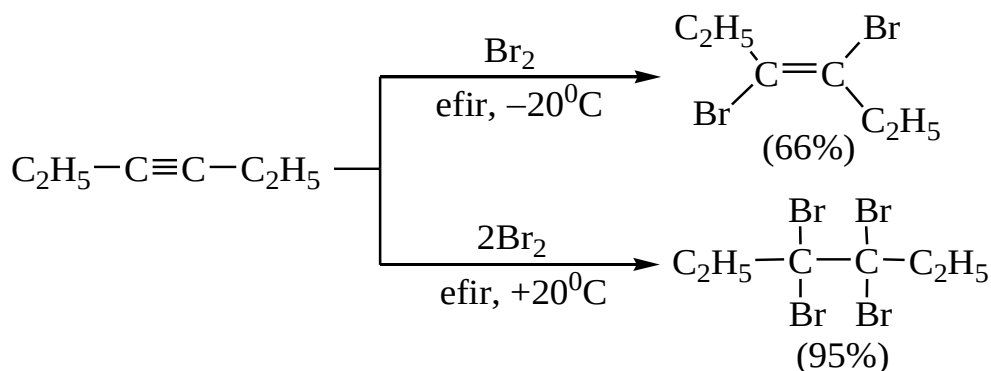


Atsetilenni sirka kislotada bromlash elektrofil birikish ( $Ad_E$ ) mexanizmi bo'yicha uch bosqichda boradi. 1-bosqichda  $\pi$ -kompleks hosil bo'ladi. Sekin boradigan va reaksiyaning umumiy tezligini belgilaydigan 2-bosqichda  $\pi$ -kompleks ko'prikchasi bromireniy kationiga qayta guruhlanadi. 3-bosqichda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

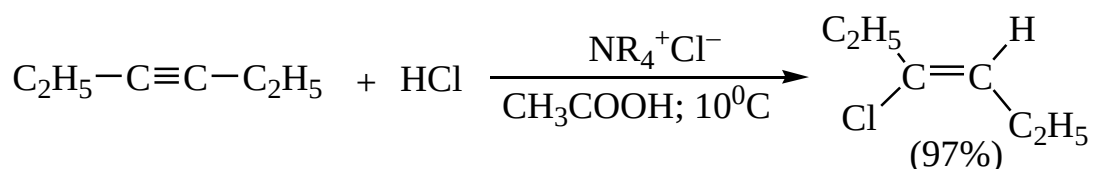


Bromning atsetilen va alkilatsetilenlarga birikishi yuqori stereoselektivlik bilan boradigan reaksiya hisoblanadi.

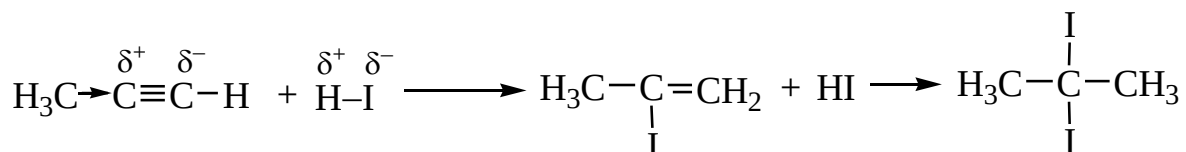
Galogenlashni bosqich bilan amalga oshirish ham mumkin:



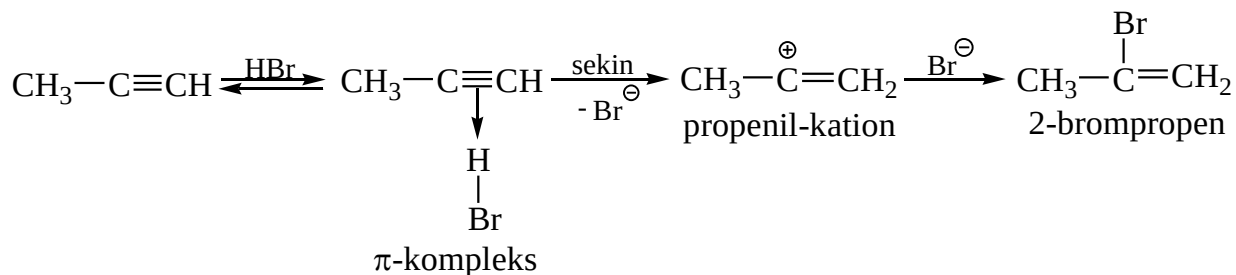
**Gidrogalogenlash.** Alkinlarni gidrogalogenlaganda *sin*- va *anti*-birikish mahsulotlari hosil bo'lishi mumkin. Ularning nisbati alkinning tuzilishiga, erituvchining solvatlanish qobiliyatiga va boshqa omillarga bog'liq. Tetraalkilammoniy yoki litiy galogenidlari ishtirokida asosan *anti*-birikish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



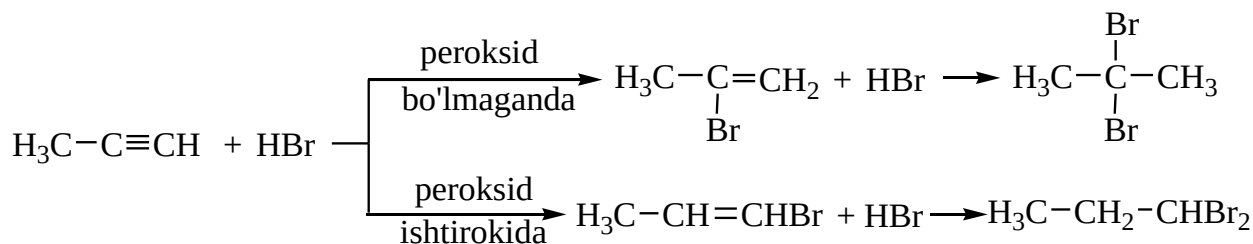
Nosimmetrik alkinlarga vodorod galogenidlar (HI, HCl, HBr) Markovnikov qoidasiga binoan ikki bosqichda birikadi:



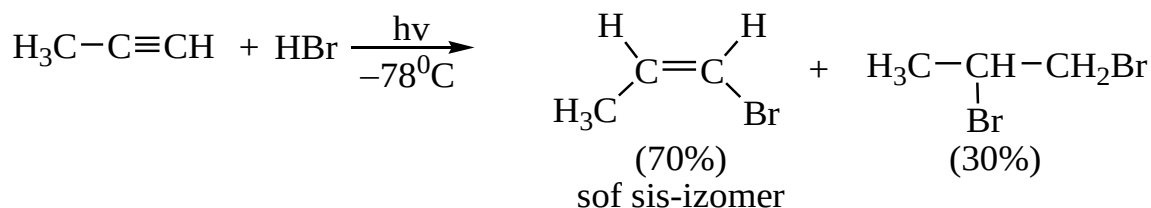
Alkinlarning Markovnikov qoidasiga binoan gidrogalogenlanishi (masalan, bromlanishi) elektrofil birikish ( $\text{Ad}_\text{E}$ ) mexanizmidagi uch bosqichda, oraliq propenil-kationining hosil bo'lishi bilan boradi. 1-bosqichda  $\pi$ -kompleks, 2-bosqichda esa propenil-kation hosil bo'ladi. 3-bosqichda 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:



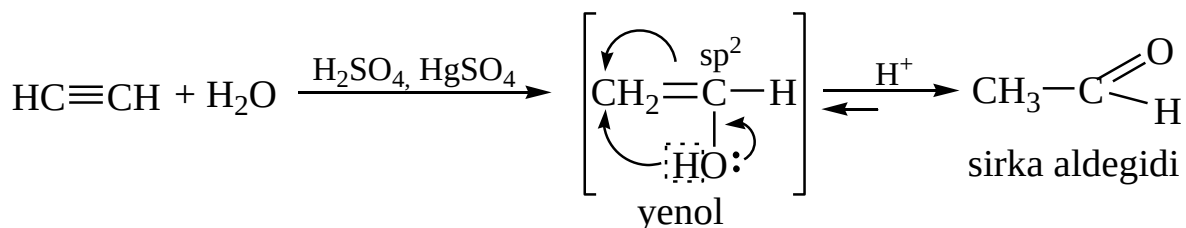
Alkinlarga UB nur ta'sirida vodorod bromidning radikal birikishi quyidagicha boradi:



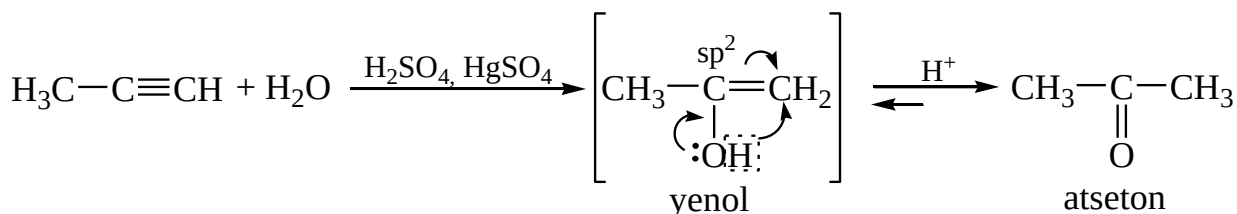
Atsetilenga HCl birikishidan olingan vinilxloriddan sanotda PVX (polivinil xlorid) olinadi va u turmushdagi lenoliumning asosini tashkil etadi. PVX dan oqova suv quvurlari va boshqa materiallar olinadi.



*Gidratlash.* Alkinlar  $\text{HgSO}_4$  ishtirokida sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasida gidratlanadi (M.G. Kucherov, 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:

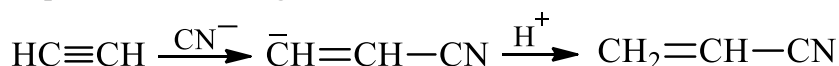


Kucherov reaksiyalarida  $\pi$ -kompleks hosil bo'lmaydi deb taxmin qilinadi.

*Nukleofil birikish.* Alkenlardan farqli o'laroq, alkinlar nukleofil birikish ( $\text{Ad}_\text{N}$ ) reaksiyalariga ham kirisha oladi.  $\text{Ad}_\text{N}$  reaksiyalarda umumiy tezlikni belgilovchi (sekin boradigan) bosqichda hujum qiluvchi zarracha nukleofil hisoblanadi.

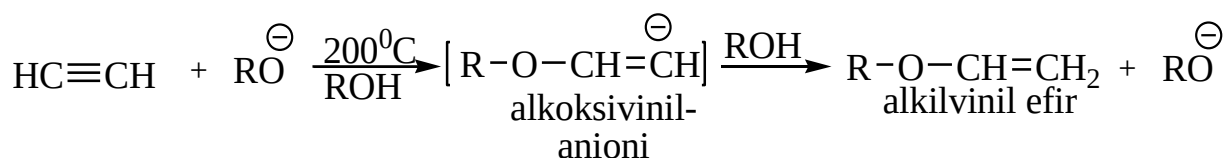
**Sianid kislotaning birikishi.**  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ishtirokida boradigan bu reaksiya sianid ioninig uch bog'ga nukleofil birikishi bilan boshlanadi.

Ikkinchi bosqichda  $\text{H}^+$  anionga birikib akrilonitril hosil bo'ladi:

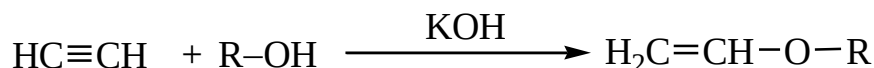


Yaqin o'tmishda bu usul bilan sanoatda akrilonitril olinar edi. Hozirgi vaqtda bu usulni arzon va xavfsiz propilenni oksidlab ammonolizlash (122-bet) usuli butunlay siqib chiqardi. Akrilonitril organik sintezning muhim mahsulotlaridan biridir. Akrilonitril *nitron* tolasini olishda monomer sifatida ishlatiladi.

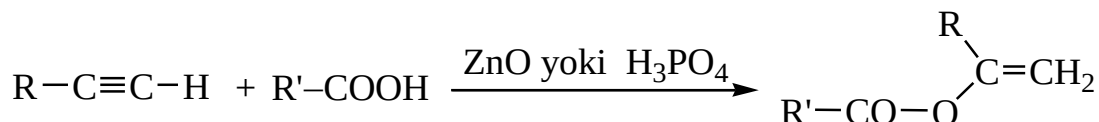
*Alkogolyatlar bilan reaksiyasi.* Atsetilen qattiq sharoitda ishqoriy metallarning alkogolyatlari bilan spirt muhitida reaksiyaga kirishadi. Dastlab alkogolyat-ion uch bog'ga nukleofil birikib, reaksiyaga kirishish qobiliyati juda kuchli alkoksivinil-anionini hosil qiladi. Bu anion spirt ta'sirida bir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

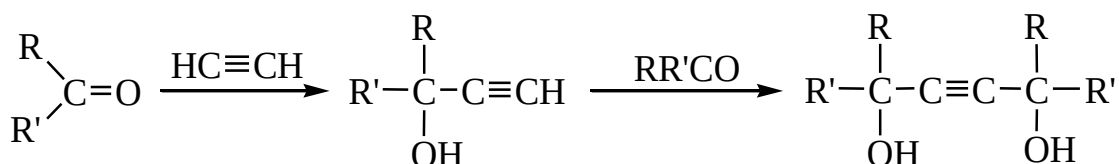


*Karbon kislotalarning birikishi.* Alkinlarga katalizatorlar ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ishtirokida karbon kislotalarning birikishidan murakkab alkenil efirlari hosil bo'ladi:

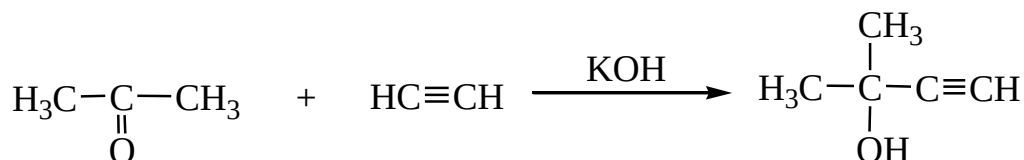


Atsetilenga sirka kislotaning birikishidan sirkavinil efir (vinilatsetat)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$  hosil bo'ladi. Vinilatsetat polivinilatsetat olishda monomer sifatida ishlatiladi.

*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:

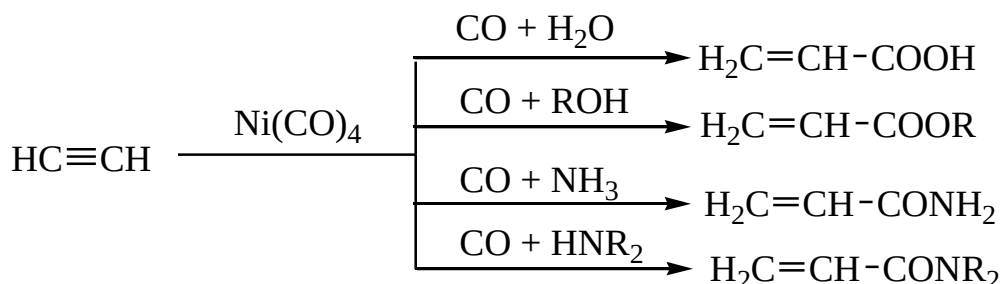


Sanoatda atsetilenni bosim ostida mis atsetilenid yoki mis(I)ning boshqa tuzlari ishtirokida formaldegid bilan reaksiyasidan ikkita muhim mahsulot – propargil spirti va 2-butindiol-1,4 olinadi (V. Reppe, 1925-1945-yillar):



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

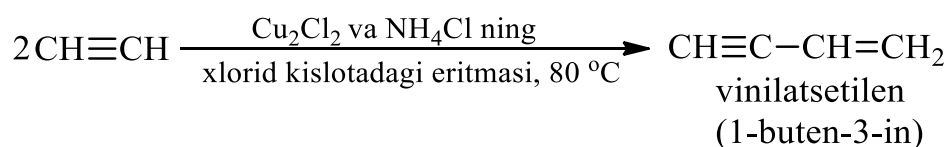
**Karbonillash (okso sintez).** Metallarning karbonillari katalizatorligida atsetilen uglerod monooksidi va harakatchan vodorod atomi bor birikmalar (suv, spirtlar, ammiak, birlamchi va ikkilamchi aminlar) bilan reaksiyaga kirishganda akril kislota va uning hosilalari olinadi (V. Reppe, 1944-1949-yillar):



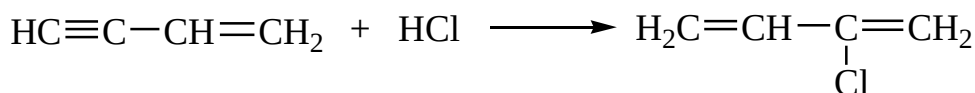
### **Dimerlanish, siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari**

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

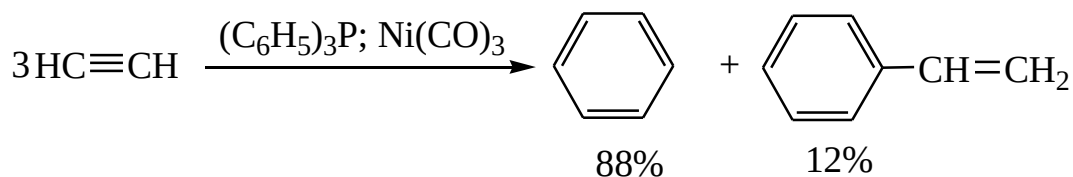
1.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  va  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ning xlorid kislotadagi eritmasidan atsetilen o'tkazilganda vinilatsetilen hosil bo'ladi (J. Nyulend, 1931-yil):



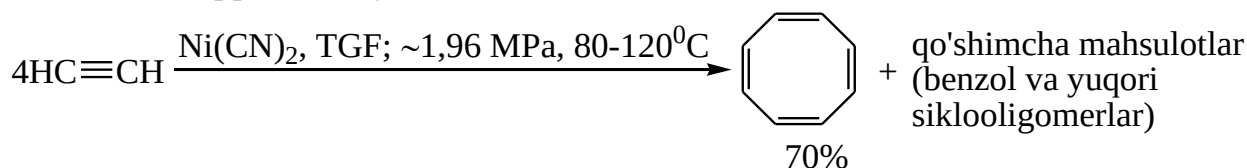
Vinilatsetilendan sanoatda xloropren olinadi, u esa xloroprenli sintetik kauchukning monomeridir:

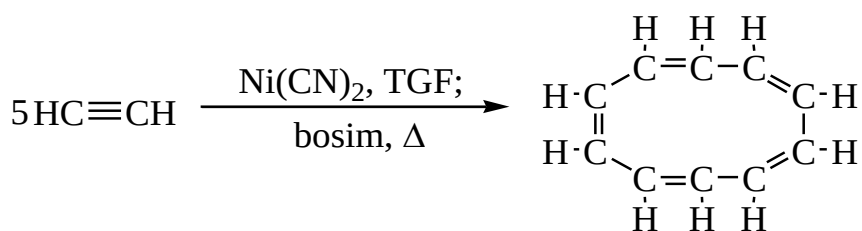


2. Atsetilenning  $60-70^\circ\text{C}$  da katalizator ishtirokida siklotrimerlanishidan benzol va stirol hosil bo'ladi:

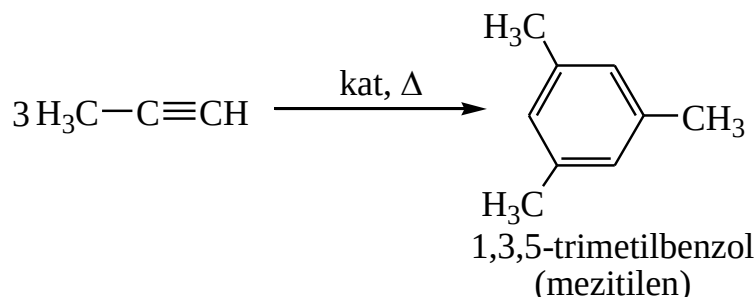


Nikel atsetilenidi yoki nikel sianidning ammiakdagi eritmasi ishtirokidagi atsetilenning reaksiyasidan esa 1,3,5,7-siklooktatetrayen va siklodekapentayen olinadi (V. Reppe, 1949-yil):

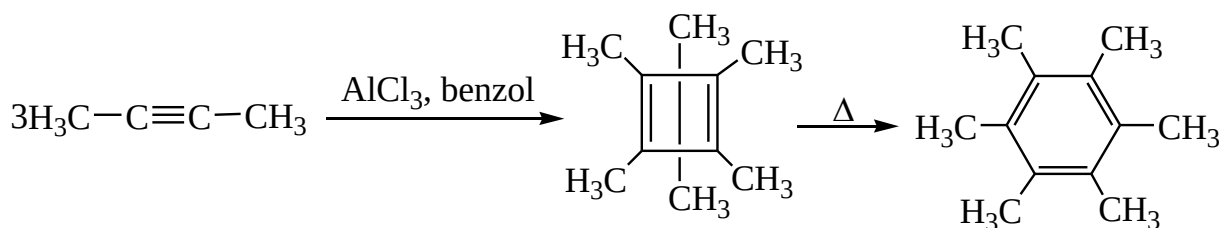




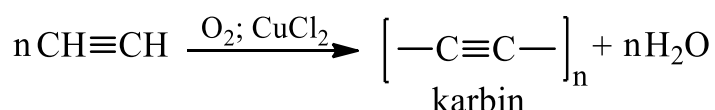
Alkilalkinlarning metallorganik katalizatorlar (Cr, Ni, Co birikmalari) ishtirokida siklotrimerlanish reaksiyalari atsetilenga qaraganda oson boradi:



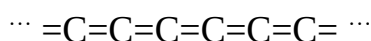
Dimetilatsetilen  $\text{AlCl}_3$  ishtirokida benzolda trimerlanib, geksametilbisiklo-[2,2,0]-geksadiyen – Dyuar benzolini hosil qiladi. U esa qizdirilganda geksametilbenzolga izomerlanadi (Sheffer, 1966-yil):



Atsetilen  $\text{CuCl}_2$  va oksidlovchilar ishtirokida polikondensatlanish reaksiyasiga kirishganda, karbin hosil bo'ladi:

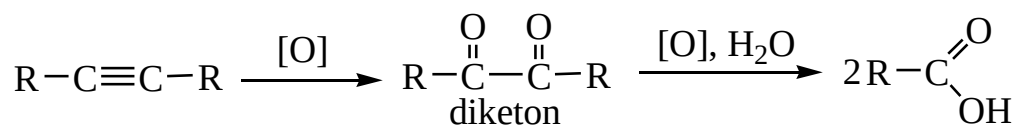


Karbin termik barqaror ( $2300^\circ\text{C}$  gacha qizdirganda ham o'zgarmaydi) yuqori molekulali birikma bo'lib, uning molekulasi faqat sp-gibridlangan holatdagi uglerod atomlaridan tuzilgan. Karbinning polimer zanjirida faqat kumulyativ qo'sh bog'lar borligi isbotlangan. Karbinni uglerodning uchinchi allotropik shakl o'zgarishi deb qarash mumkin:

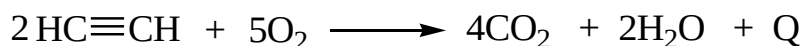


### **Alkinlarning oksidlanishi**

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

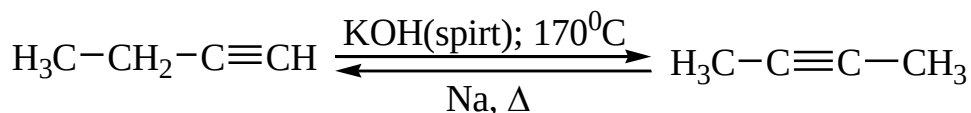


Ba'zan qisman oksidlanish mahsulotlari  $-\alpha$ -diketonlarni ajratib olish mumkin. Texnikada atsetilenning sof kislorodda yonishi katta ahamiyatga ega. Chunki bu reaksiya jarayonida ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqadi:



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

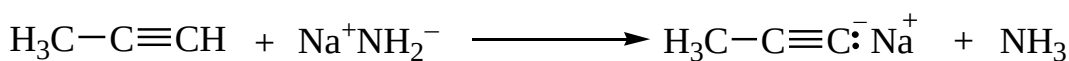
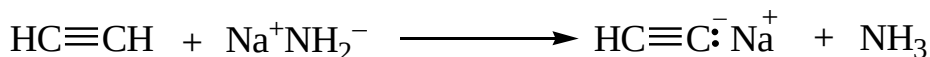
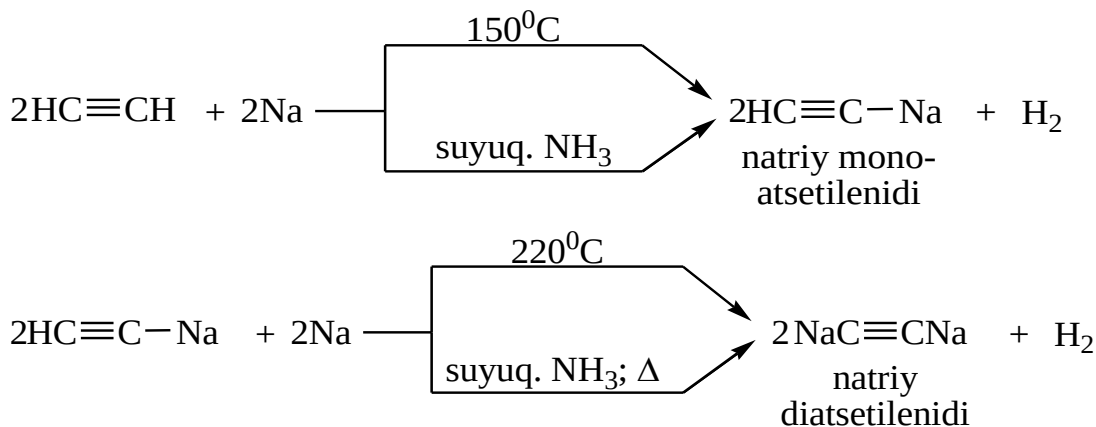
**Uch bog'ning izomerlanishi.** Atsetilenning monoalmashingan gomologlari kaliy gidroksidning spirtidagi eritmasi bilan qizdirilganda dialmashingan gomologlarga izomerlanadi. Natriy metali bilan qizdirganda teskari reaksiya boradi (A.E. Favorskiy, 1896-yil):



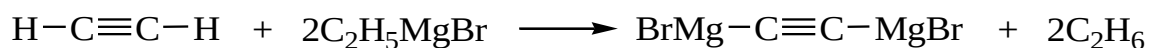
### **O'rin olish reaksiyalari**

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

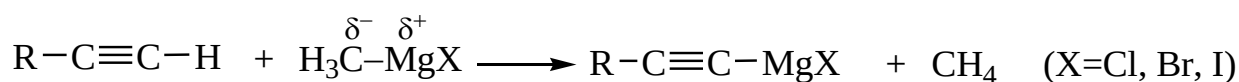
Atsetilen natriy metali bilan yoki yaxshisi natriy bilan suyuq ammiakda reaksiyaga kirishganida uning vodorodi natriyga almashinadi. Hosil bo'lgan natriy monoatsetilenid natriy bilan reaksiyaga kirishib natriy diatsetilenidga aylanadi:



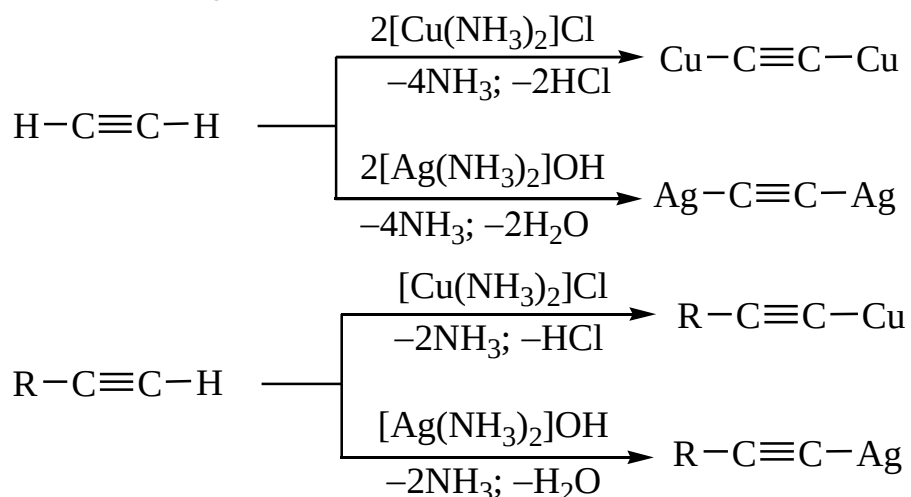
Atsetilenni magniyorganik birikmaning eritmasidan o'tkazib, uning dimagniygalogenli hosilalari olinadi:



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.

### Muhim vakillari

**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 ( $3150^\circ\text{C}$ ), 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).**  $5^{\circ}\text{C}$  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 uglevodorodlar) deb ataladi. Ularning umumiy formulasi xuddi atsetilen qatori uglevodorodlaridek  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  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  $\text{>CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2<$  va uning gomologlari kiradi.

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

**3. Ajratilgan qo'sh bog'li** ( $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}<$ ) **diyen uglevodorodlar 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.

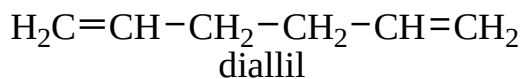
Ba'zi diyen uglevodorodlarning trivial nomlari hozir ham qo'llaniladi:



allen

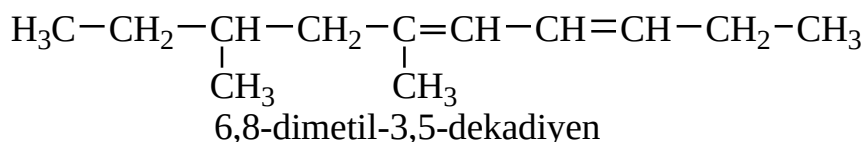
izopren

Ba'zi diyen uglevodorodlar ikkita to'yinmagan radikalning hosilasideknomlanadi:

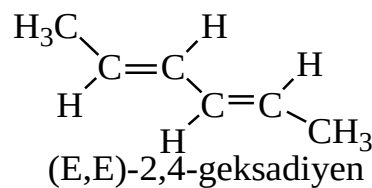
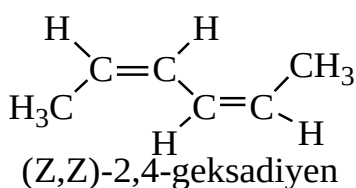
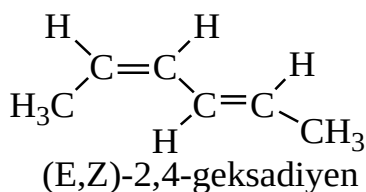
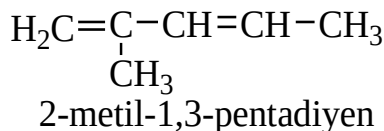
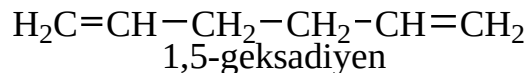


Sistematik nomenklaturaga ko'ra diyen uglevodorodlar *alkadiyenlar* deyiladi. Alkadiyenlarning nomlari tegishli to'yingan uglevodorodlar nomidagi oxirgi harfni *-diyen* qo'shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi. Raqamlash uglerod zanjirining qo'sh bog'lar yaqin turgan tomonidan boshlanadi:





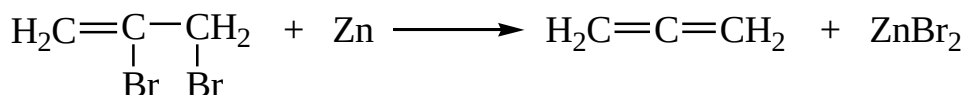
Alkadiyenlarda uglerod skeletining izomeriyasi, qo'sh bog'larning holat izomeriyasi, aylanma izomeriya va geometrik izomeriya uchraydi. Quyida  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  tarkibli alkadiyenning ayrim izomerlarini keltiramiz:



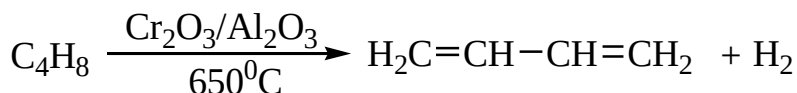
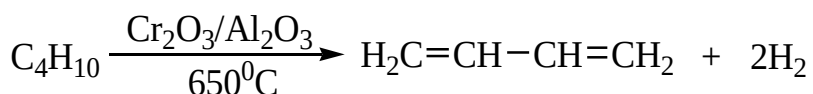
Diyen uglevodorodlardan 1,3-butadiyen va izopren katta amaliy ahamiyatga ega.

## 5.2. Olinish usullari

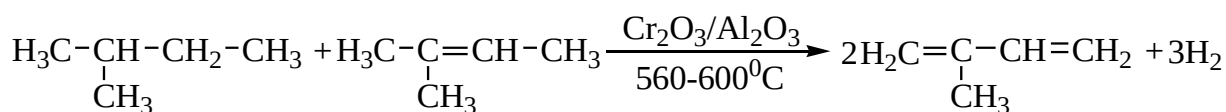
**Digalogenidlarni degalogenlash.** 2,3-dibrompropenga rux ta'sir ettirilganda brom ajralib, allen hosil bo'ladi:



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

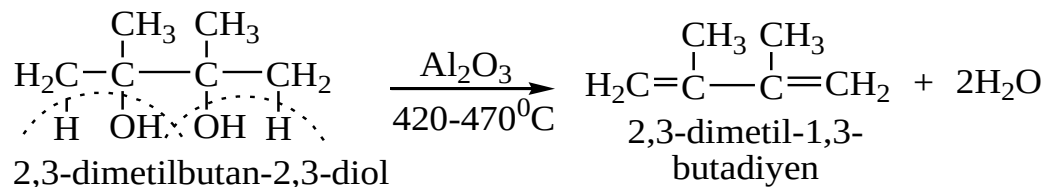
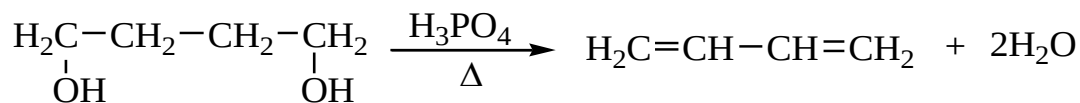


Neft krekingida hosil bo'ladigan pentan-pentenli fraksiyada uchraydigan n-penten va 2-pentenning izomerlanishidan olinadigan izopentan va 2-metil-2-buten aralashmasini katalitik degidrogenlash yo'li bilan 2-metil-1,3-butadiyen (izopren) olinadi:

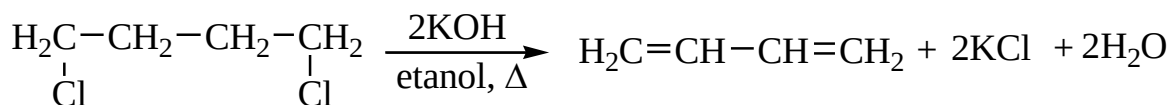




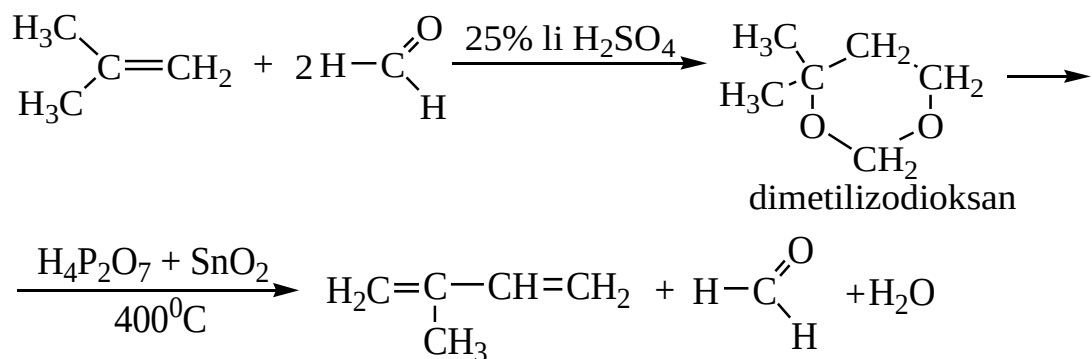
**Alkandiollarni degidratlash.** Bu reaksiyalar ma'dan kislotalar yoki alyuminiy oksidi asosidagi geterogen katalizatorlar ishtirokida boradi:



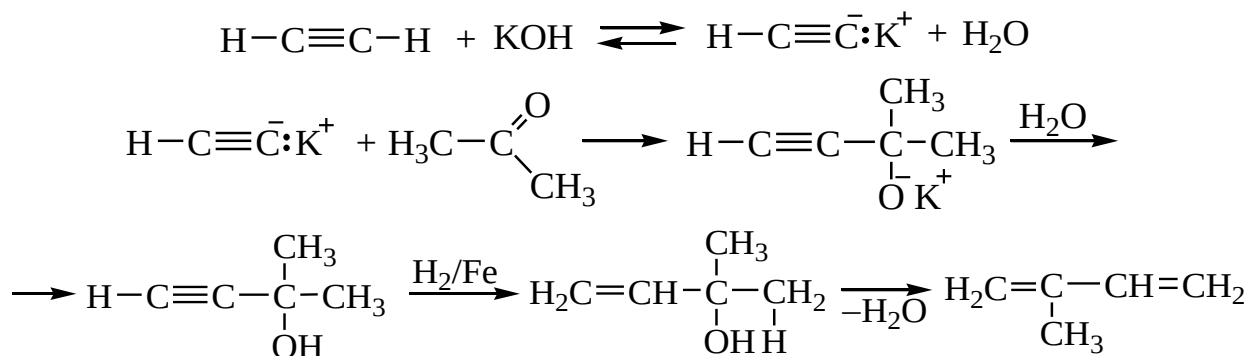
**Dixloralkanlarni degidroxlorlash.** Bu reaksiyalarni amalga oshirish uchun dixloralkanlar KOH bilan etanolda qizdiriladi:



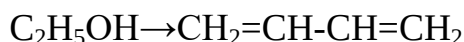
Izoprenning sanoat miqyosida izobutilen va formaldegiddan olinishi (Prins reaksiyasi) quyidagicha boradi:



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

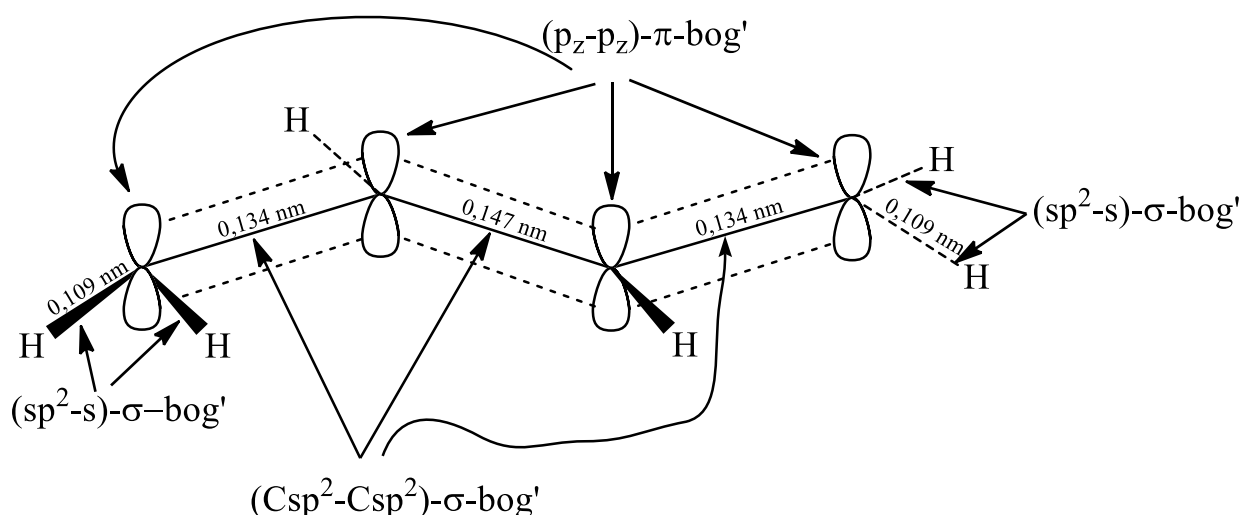
1,3-Butadiyen odatdagi sharoitda gaz, izopren va metilizopren esa suyuqliklardir. Ularning fizikaviy doimiyliklari 5.1-jadvalda keltirilgan.

5.1-jadval

**Ayrim 1,3-alkadiyenlarning fizikaviy doimiyliklari**

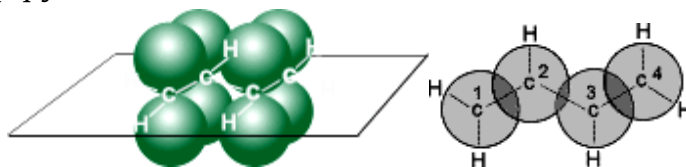
| Nomi                      | Formulasi                                                                                                                     | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, g/sm <sup>3</sup> , D <sub>4</sub> <sup>20</sup> |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
| 1,3-butadiyen             | CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>                                                                                        | -108,9                   | -4,5                 | 0,6270                                                     |
| 2-metil-1,3-butadiyen     | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$                                 | -145,9                   | 34,1                 | 0,6810                                                     |
| 2,3-dimetil-1,3-butadiyen | $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | -76                      | 69,6                 | 0,7260                                                     |
| 1,3-pentadiyen            | CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH <sub>3</sub>                                                                                     | -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<sup>2</sup>-gibridlangan va molekula tekis tuzilishga ega bo'lib, undagi σ-bog'lar ham bir tekislikda yotadi. Har qaysi uglerod atomida bittadan p<sub>z</sub>-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<sub>z</sub>-elektron bulutlari bir-birini qoplaydi va ikkita π-bog' hosil bo'ladi.



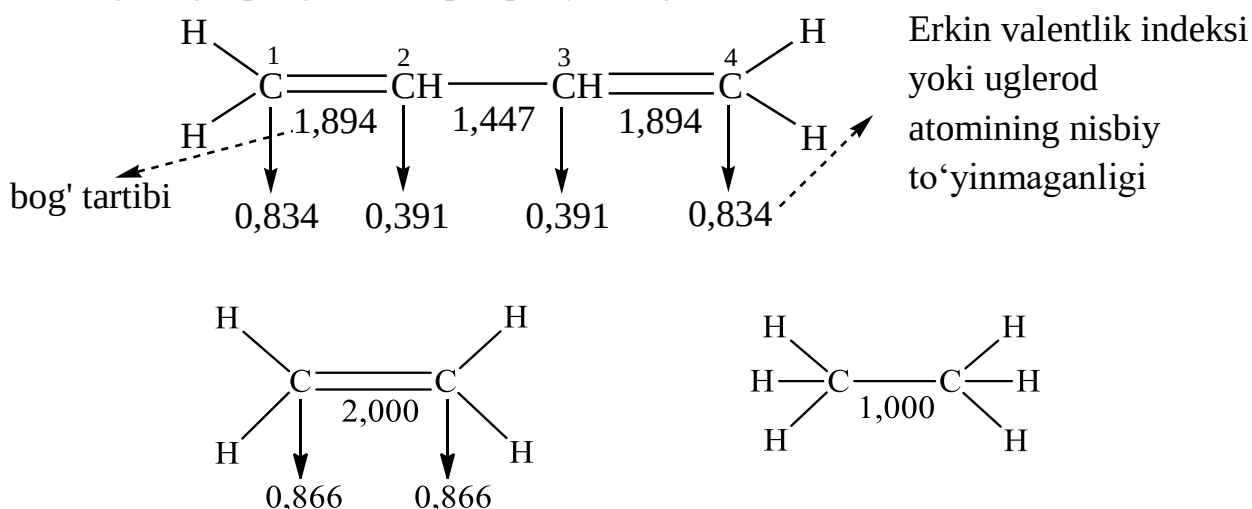
Shu bilan bir qatorda bir-biriga yaqin turgan 2- va 3-uglerod atomlarining p<sub>z</sub>-elektron bulutlari ham bir-birini qisman qoplaydi (22-rasm). Natijada molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli π-bulut hosil bo'ladi. Lekin, 1- va 2-, 3- va 4-uglerod atomlari orasidagi elektron zichligi 2- 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  $C=C$  qo'sh bog'ining uzunligi (0,133 nm)dan katta, 2- va 3-uglerodlar orasidagi bog'ning uzunligi (0,147 nm) esa etandagi  $C-C$  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  $\pi$ -bog'larning hosil bo'lishi.

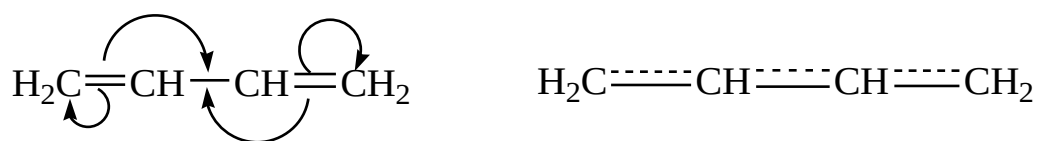
1,3-butadiyen molekulasi uchun hisoblangan bog' tartibi va erkin valentlik indeksi qiymatlari uning molekulyar diagrammasida keltirilgan. Taqqoslash uchun etilen va etanning molekulyar diagrammalarini ham keltiramiz. Molekulyar diagrammadan ko'rinib turibdiki, 1-2 va 3-4 bog'lar qariyb qo'sh bog'lar 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'yinmagandir.



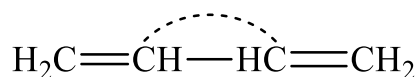
1,3-alkadiyenlar ajratilgan qo'sh bog'li diyenlarga nisbatan energetik jihatdan ancha barqarordir. Buni 1,3- va 1,4- pentadiyenlarning gidrogenlanish issiqliklari miqdorini taqqoslash misolida ko'rish mumkin. Ikkala uglevodorod ham gidrogenlanganda ikki mol vodorodni biriktirib, bir xil birikmaga – *n*-pentanga 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 energiyaning 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 ( $\pi,\pi$ -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  $\pi,\pi$ -tutashishni egik (yoysimon) millar bilan yoki bog'larning bir-biriga yaqinlashuvini, ya'ni molekula uchun umumiy bo'lgan to'rt elektronli  $\pi$ -bulut hosil bo'lishini punktir chiziq bilan tasvirlash mumkin:



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

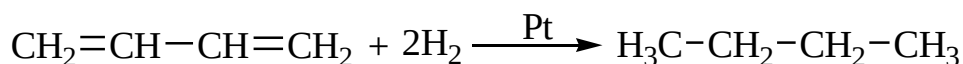


1,3-butadiyen molekulasidagi qo'sh bog'larning bunday ta'siriga  $\pi,\pi$ -tutashishning *statik* yoki *mezomer effekti* deyiladi. Reaksiya jarayonida reagentlar ta'sirida tutashish kuchayadi va uning *dinamik effekti* (*tautomer effekt*) vujudga keladi.

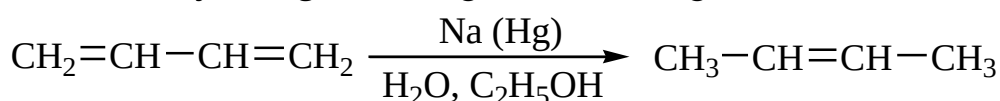
## 5.4. 1,3-Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari

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:

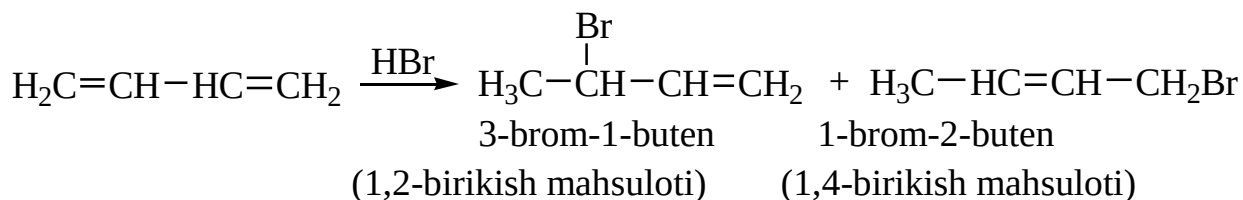


Suv-spirt muhitida natriy amalgamasi ta’sirida qaytarilganda, vodorod atomlari 1,3-butadiyenning 1- va 4-uglerod atomlariga birikib, alken hosil bo‘ladi:

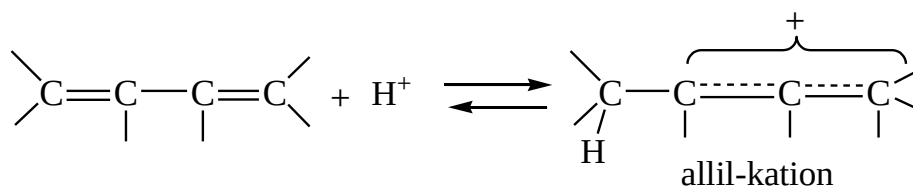


### 1,3-diyeenlarga elektrofil birikish reaksiyalari

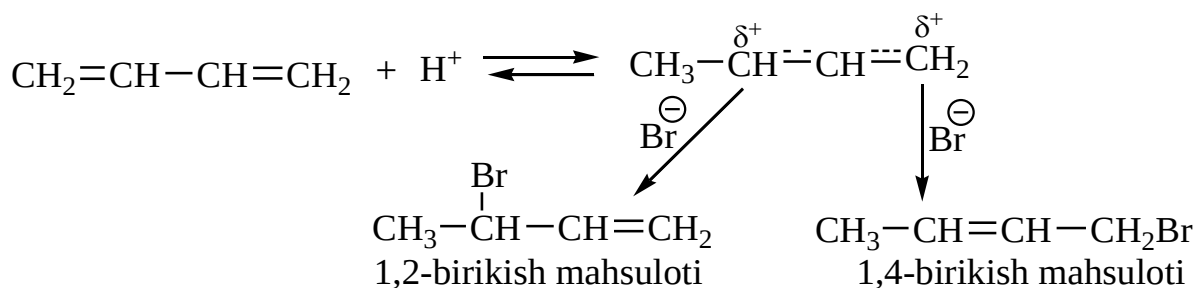
**Gidrogalogenlanishi.** 1,3-alkadiyenlarga vodorod galogenidlar birikkanda 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlarining aralashmasi hosil bo‘ladi:



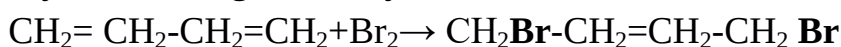
1,3-diyeenlarda 1,2-birikish alkenlar qo‘sh bog‘iga elektrofil birikish reaksiyalariga o‘xshaydi. Qo‘shbog‘ siljib, 1,4-birikish mahsulotlarining hosil bo‘lishini quyidagicha tushuntirish mumkin. 1,3-alkadiyenga  $\text{H}^+$  yoki boshqa elektrofil zarrachaning birikishidan allil karbkation hosil bo‘ladi.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



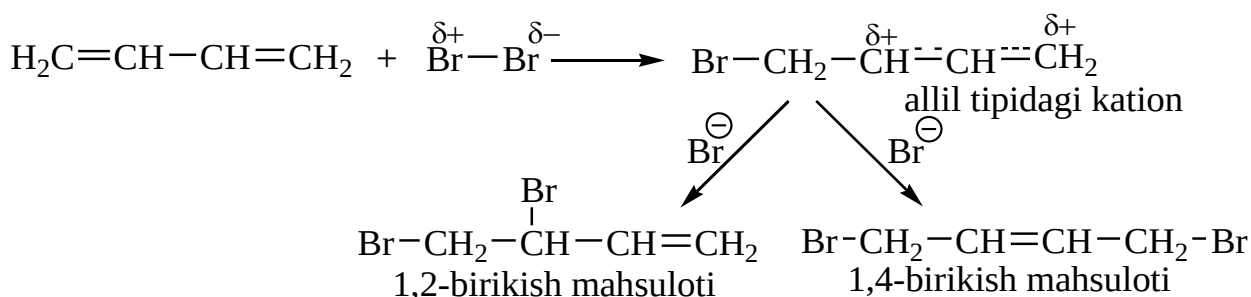
1,3-butadiyenga protonning birikishidan hosil bo‘lgan allil karbkation, 1-va 3-uglerod atomlariga bromid-ioni biriktirib, tegishli ravishda 1,4- va 1,2-birikish mahsulotlariga aylanadi:



**Galogenlanishi.** 1,3-diyenlarga brom yoki xlorning birikishi ham HBr ning birikishi singari boradi. Konyugirlangan diyen uglevodorodlarga molekula birikayotganda 1-va 4- uferod 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  $\text{Br}^+$  birikib allil tipidagi kation hosil bo'ladi, keyin u  $\text{Br}^-$  ni biriktiradi:



1,3-diyenlarga HBr,  $\text{Br}_2$  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.

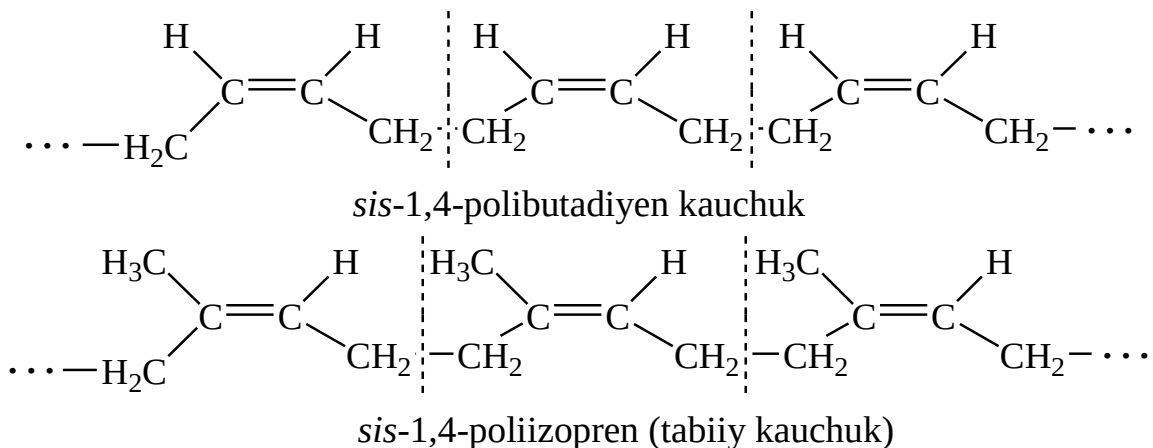
1,3-butadiyenga bir mol HBr  $-80^\circ\text{C}$  da birikkanda 81% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 19% 1-brom-2-buten (1,4-addukt),  $20^\circ\text{C}$  da esa 44% 3-brom-1-buten (1,2-addukt) va 56% 1-brom-2-buten (1,4-addukt) hosil bo'ladi.

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 ( $-80^{\circ}\text{C}$  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 ( $40^{\circ}\text{C}$  haroratda  $\text{CCl}_4$  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.

**1,3-diyeenlarning 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 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.

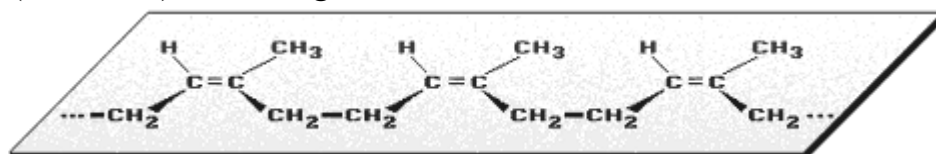
## 5.5. Tabiiy va sintetik kauchuklar

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.

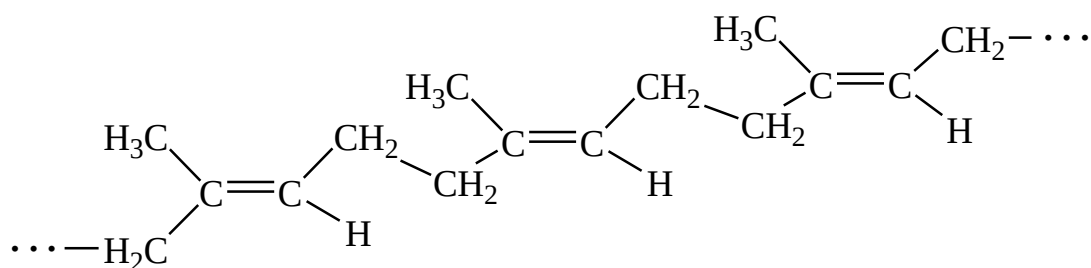
Tabiiy kauchuk molekulyar massasi turlicha (50000 dan 3000000 gacha) bo'lgan polimer gomologlar aralashmasi bo'lib, uning asosiy qismini molekulyar massasi bir milliondan kattaroq bo'lgan fraksiyalar tashkil qiladi.

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:

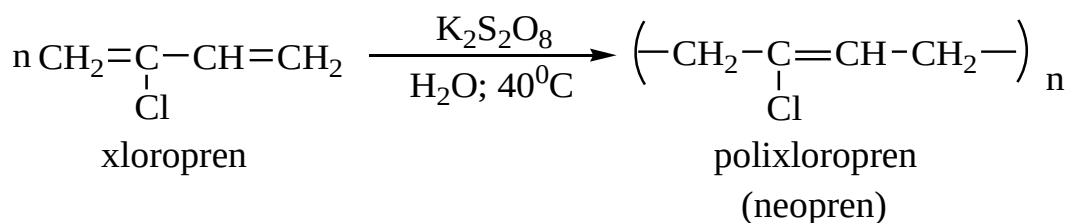


*sis*-1,4-poliizopren (tabiiykauchuk)

Tabiiykauchukningfazoviyizomeri – *guttapercha*, *trans*-1,4-poliizoprentuzilishigaega:



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

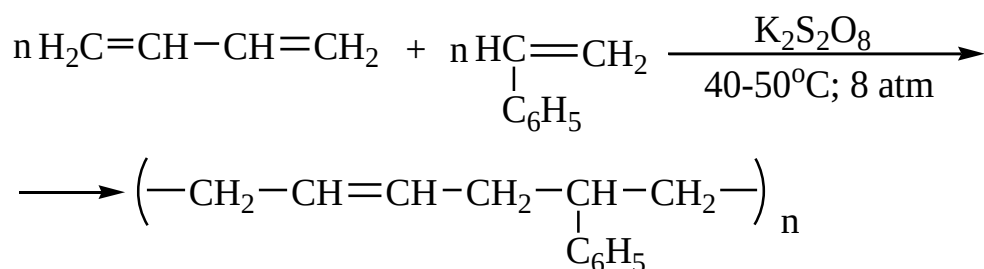


Xloroprenli kauchuk asosida olinadigan rezina arzonligi, yorug'lik ta'siri, ishqalanish va yedirilishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Ular benzin, erituvchi va moy ta'siriga chidamli bo'lib, kabel, uzatish lentalari, tasmalar, yelimlar va hokazolar ishlab chiqarishda keng ko'lamda qo'llaniladi.

Belgilangan xossaliga 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:

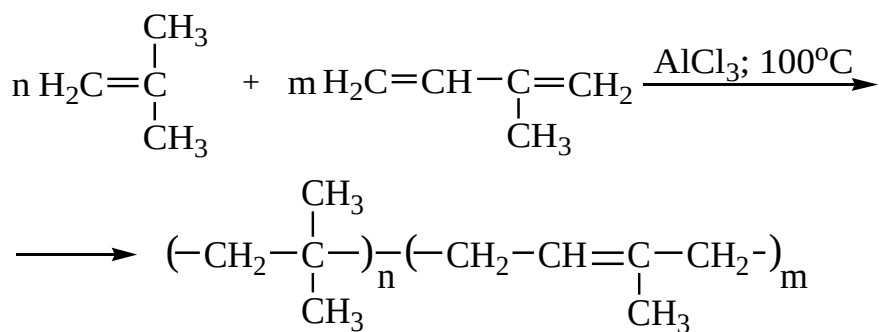




1,3-butadiyenni metilstirol bilan sopolimerlab, butadiyenmetilstirol kauchugi olinadi. Butadiyen-stirol va butadiyen-metilstirol kauchuklar eng ko‘p ishlab chiqariladigan sintetik kauchuklar bo‘lib, pishiqligi, elastikligi va ishqalanishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Ulardan avtomobil shinalari 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.

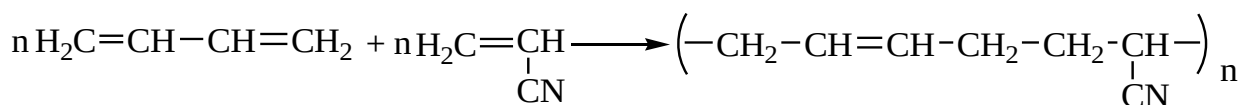
Xlorpren polimerlanishidan **nairit** kauchuk, xlorpren sitirol bilan sopolimerlanishidan **nairit S** kauchuk olinadi. Bular benzin yog‘ tasiriga, oksidlanishga, issiqlikka chidamliligi uchun turli xil sanoat buyumlari transport tasmalari, yelimlar tayyorlanadi.

**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:

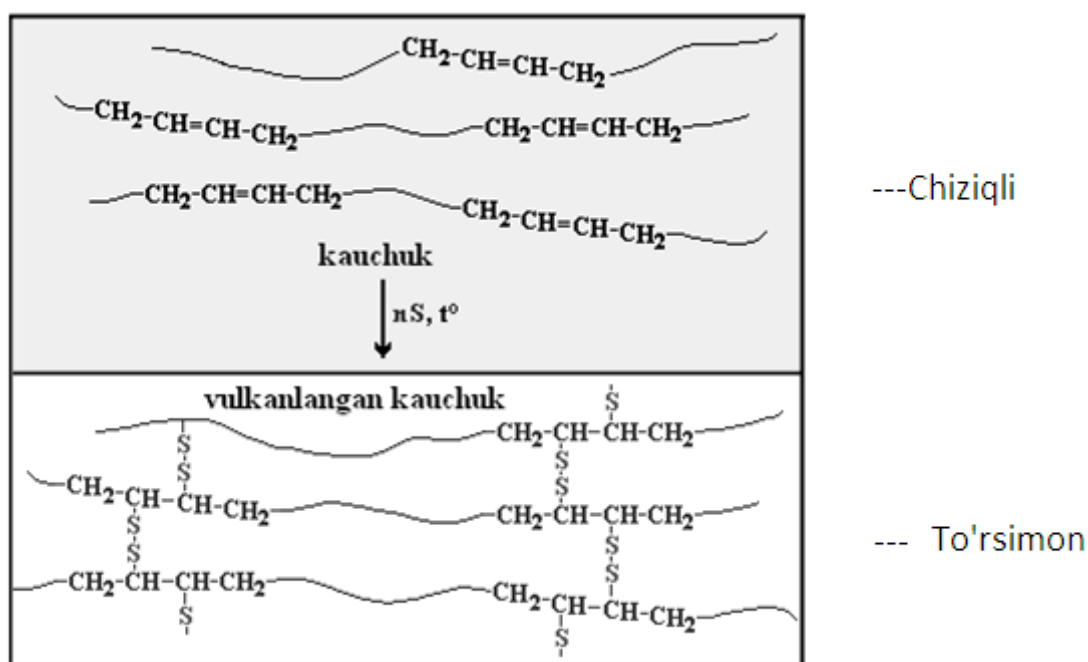


Butadiyen-nitril kauchukdan moy va benzin ta’siriga chidamli buyumlar, shlanglar, neft qazib chiqarishda, neftni qayta ishlash zavodlarida, benzin tarqatish

shoxobchalarida foydalaniladigan quvurlar va qo'loqlar, 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 makromolekularidagi qo'sh bog'larning bir qismi (5-10 foizi)ga birikib, makromolekulalarni "tikadi". Natijada kauchukning chiziqli makromolekularidan rezinaning uch o'lchamli, to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan gigant molekulalari hosil bo'ladi:



Kauchukni sovuq vulkanlash disulfiddixlorid  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ta'sirida amalga oshiriladi.

## 6-BOB. STEREOIZOMERIYA (FAZOVIY IZOMERIYA)

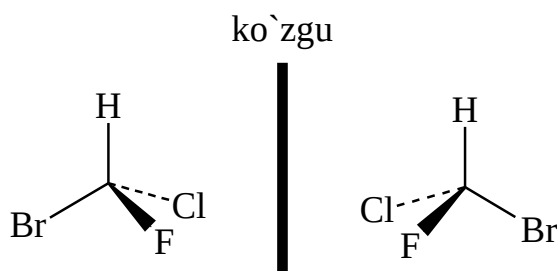
Stereokimyo (yunoncha *stereos* – fazoviy) molekulada atomlarning fazoviy joylashishini, fazoviy tuzilish birikmalarning fizikaviy va kimyoviy xossalariga qanday ta'sir qilishini o'rganadi. Stereokimyoning muhim sohalaridan biri stereoizomeriyadir. Tarkibi (molekulyar formulasi) va molekulasida atomlarning

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

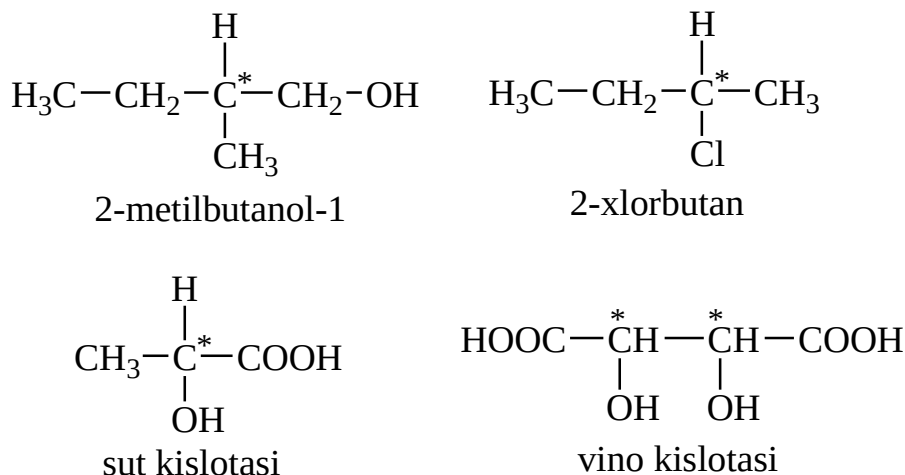
Optik izomeriya – molekulaning xiralligi bilan bog‘liq stereoizomeriya turidir. Masalan, quyida keltirilgan bromftorxlorometanning ikki strukturasi bir xil molekulyar va struktur (tuzilish) formulalarga ega bo‘lib, fazoda atomlarning turlicha joylashishi bilangina o‘zaro farq qiladi:



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.

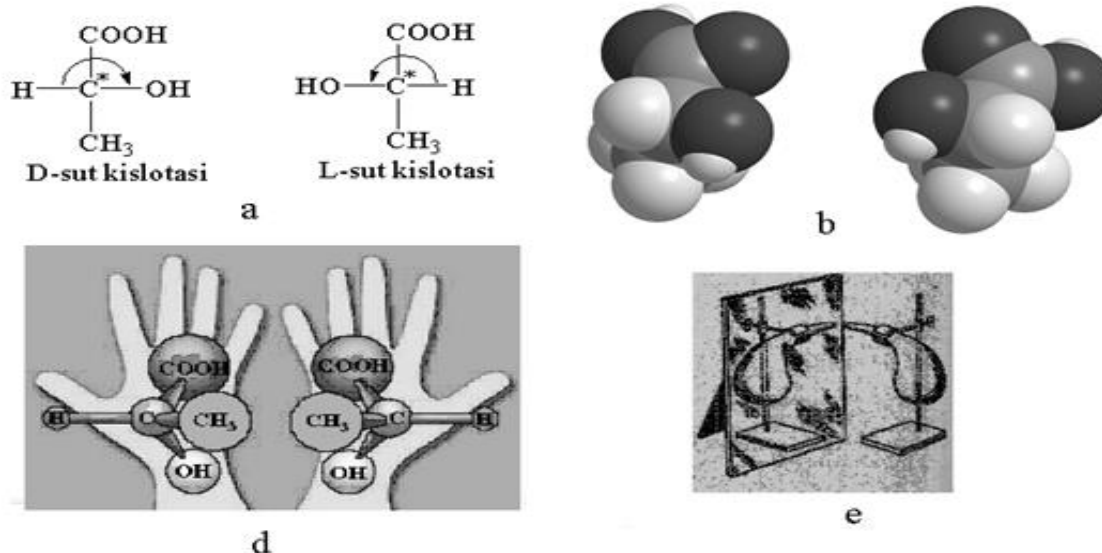
To‘rtta turli o‘rinbosar bilan bog‘langan uglerod atomiga **asimmetrik uglerod** atomi deyiladi, va u yulduzcha bilan belgilanadi (C\*), bunday atomga **xiral** (lotincha “xir” – qo‘l) atom, yoki xiral markaz (stereomarkaz) ham deyiladi. Xiral molekulalarda misollar keltiramiz:



Sutkislotasidabittaasimmetrikuglerodatomiborligiuchun, uikkitaenantiomerholidamavjudbo‘ladi (6.1-rasm). D-sutkislotasidavodorodatomichapga, gidroksilo‘ngda, L-sutkislotasidaesa, aksincha, gidroksilchapda, vodorodatomio‘ngdajoylashgan.

Buikkitaformulaningfarqinibilishuchun, o‘rinbosarlarningyo‘nalishini (vodorodatomidankarboksilorqaligidroksilga) 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.

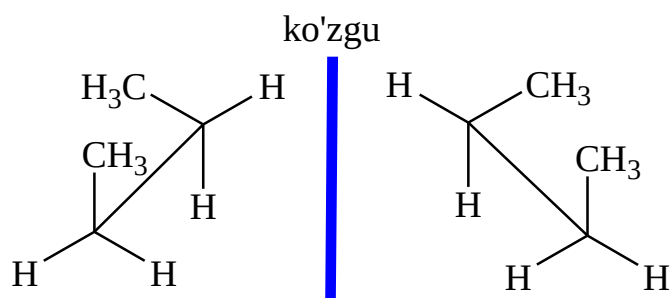
Nafaqat organik molekulalar, balki bir qator obyektlar (masalan, odamning o‘ng va chap qo‘llari) ham xiral bo‘lib, biri boshqasining ko‘zgu tasviri hisoblanadi.



6.1-  
rasm. Sutkislotaoptikizomerlari (a) vaularningStyuart-Briglebmodellari (b); ularbir-birigao‘ngvachapqo‘l (d) yokipredmetvauningko‘zgutasviri (e)deko‘xshaydi.

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

Ko‘p organik birikmalarning molekulalari, 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:



Bukonformerlarning molekulari ham xiral deyiladi.

n-

Butanning konformatsion izomerlari bir-biriga juda tez o'tib turgan isababli, odatdagisharoitda ularni individual holda ajratib olishning iloji yo'q.

## 6.2. Fisher proyeksiya formulalari

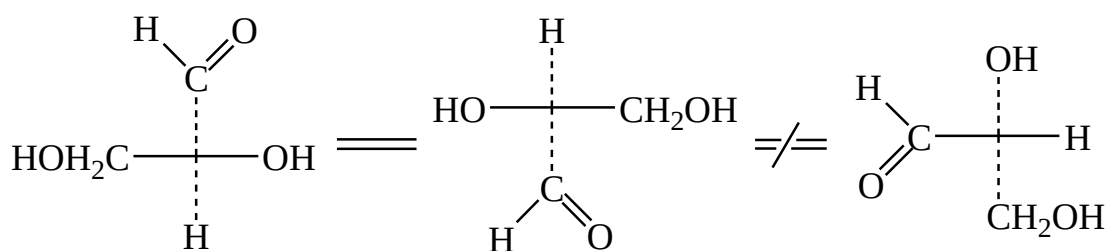
Murakkab organik moddaning fazoviy tuzilishini qog'ozga tasvirlash ancha qiyin. Shuning uchun 1891-yilda E. Fisher fazoviy tuzilishni uning nomi bilan ataladigan proyeksiyalar (tekis formulalar) ko'rinishida tasvirlashni taklif qildi. Fisher proyeksiya formulalarini tasvirlashda bir qator qoidalarga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

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

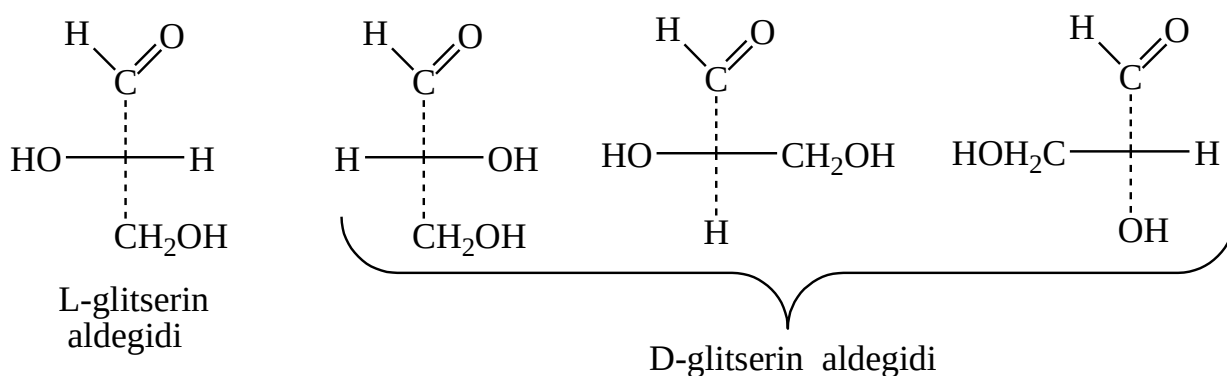
2. Xiral markaz bilan vertikal chiziqlar orqali bog'langan o'rinbosarlar chizma tekisligining orqasida, xiral markaz bilan gorizontall chiziqlar orqali bog'langan o'rinbosarlar esa chizma tekisligining oldida joylashtiriladi.

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

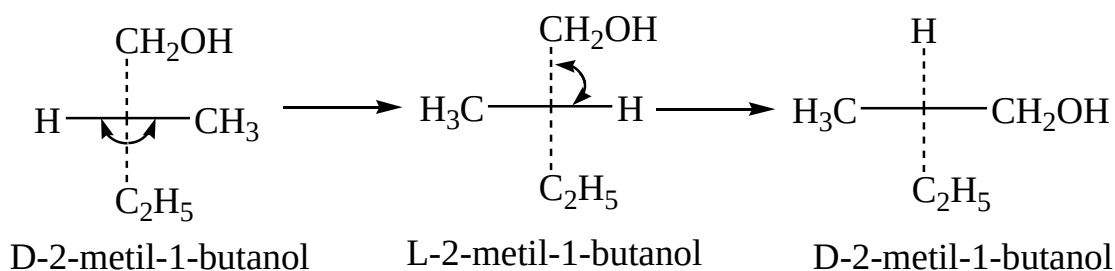
Formulani chizma tekisligida  $180^\circ$  ga aylantirish mumkin, lekin chizma tekisligidan chiqarish va  $90^\circ$  ga aylantirish mumkin emas:



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



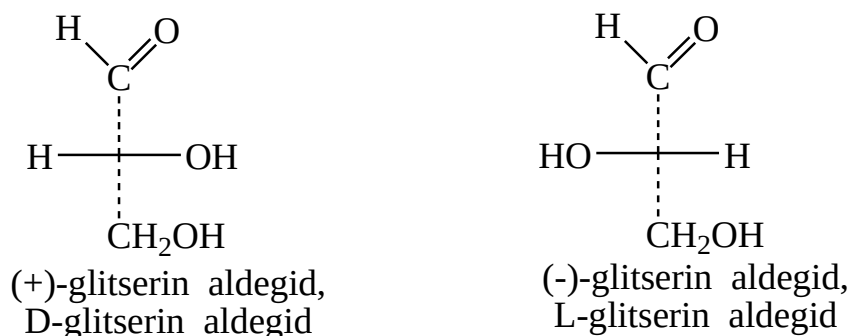
Fisher formulalarida o‘rinbosarlarning o‘rni juft sonli almashtirilganda konfiguratsiya saqlanadi (o‘zgarmaydi):



Burish belgisiga qarab steroizomerlarning 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.

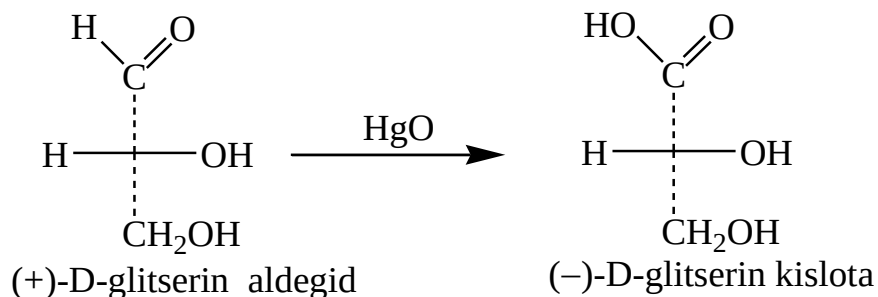
Fisher o‘zi o‘rganayotgan qandlar bilan struktur bog‘liq bo‘lgan glitserin aldegidini standart sifatida qabul qildi. U *intuitiv* ravishda (+)-izomerga A absolyut konfiguratsiyani taklif qildi va uni D (*dexrogurus* – o‘ngga buruvchi) harfi bilan belgilandi; tegishli ravishda (–) -izomerga B-absolyut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



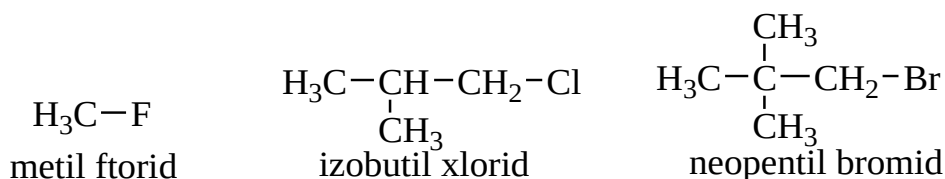
Shunday qilib, konfiguratsiyasi o‘ngga buruvchi glitserin aldegidi konfiguratsiyasiga o‘xshash bo‘lgan optik faol moddalar D-qator, konfiguratsiyasi chapga buruvchi glitserin aldegidi konfiguratsiyasiga o‘xshash bo‘lgan optik faol moddalar esa L-qator moddalari deb ataladigan bo‘ldi.

## 7-BOB. ALKANLARNING MONOGALOGENLI HOSILALARI (MONOGALOGENALKANLAR)

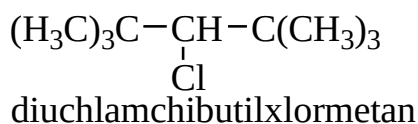
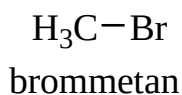
Alifatik uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogenlarga almashinishidan hosil bo‘ladigan birikmalarga ularning galogenli hosilalari deyiladi. Alifatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab mono-, di- va poligalogenli, galogen bilan bog‘langan radikalning xarakteriga qarab esa to‘yingan va to‘yinmagan galogenli hosilalarga bo‘linadi. Monogalogenalkanlarning umumiy formulasi  $C_nH_{2n+1}X$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ). 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

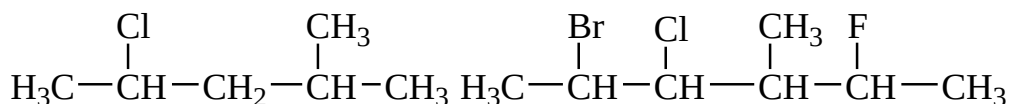
Ratsional nomenklaturaga binoan monogalogenalkanlarning nomlari uglevodorod radikali nomiga galogen nomini qo‘shish bilan hosil qilinadi:



Monogalogenalkanlarni metan asosida ham nomlash mumkin:

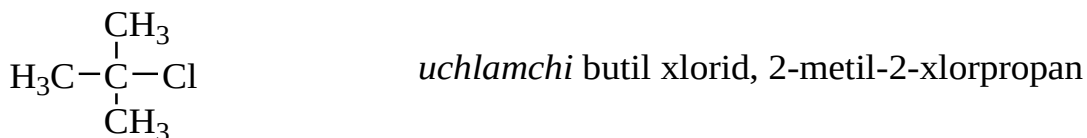
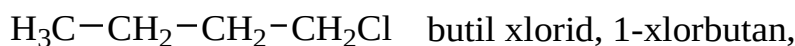


Sistematik nomenklaturaga ko'ra nomlashda dastlab galogen bilan bog'langan uglerod atomining bosh zanjirdagi raqami, so'ngra esa galogen va alkanning nomi aytiladi. Bosh zanjirni raqamlash alifbo tartibida birinchi aytiladigan o'rinbosar yaqin tomondan boshlanadi:



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:

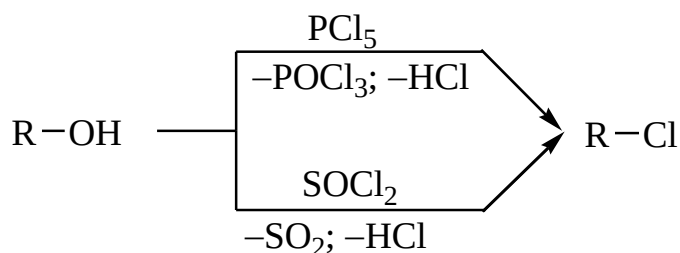
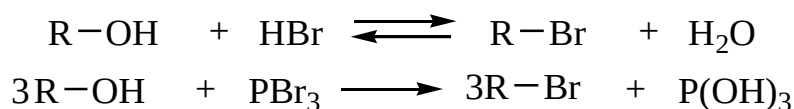


## 7.2. Olinish usullari

### *Alkil xlorid va bromidlarning olinishi*

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

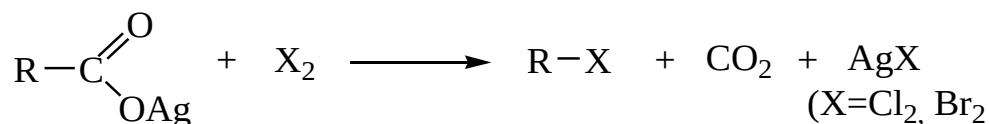
2. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirish:



3. Alkenlarni gidrogalogenlash (alkenlar mavzusiga qarang).



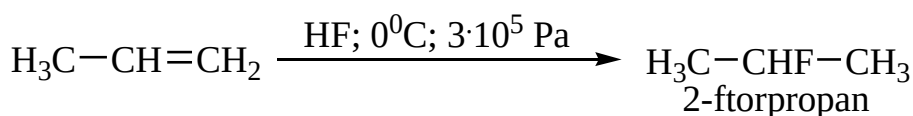
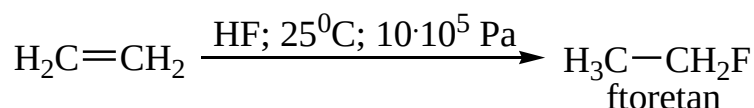
4. Karbon kislotalarning tuzlaridan sintez qilish:



### **Alkil ftoridlarning olinishi**

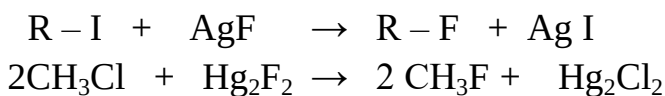
Erkin ftor bilan alkanlarni ftorlash juda ham shiddatli, ko'p hollarda portlash bilan boradi va uglevodorodning molekulasini destruksiya uchraydi. Shuning uchun bevosita ftorlash amalda qo'llanilmaydi.

1. Alkenlarga HF ning birikishi:



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

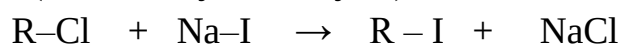
2. Alkil iodid, xlorid yoki bromidga simob, kumush, kobalt va boshqa ftoridlarni ta'sir ettirish orqali:



### **Alkil iodidlarning olinishi**

Alkanlarni bevosita iodlash bilan alkil iodidlarni olib bo'lmaydi.

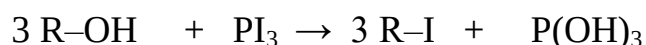
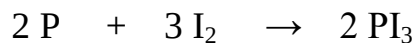
1. Natriy iodidning atsetondagi eritmasiga tegishli alkil xloridlarni ta'sir ettirish (Finkelshteyn reaksiyasi):



2. Alkenlarga vodorod iodidning birikishi:



3. Spirtlarga  $\text{PI}_3$  ni ta'sir ettirish ( $\text{PI}_3$  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**

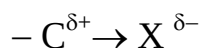
| Nomi                    | Formulasi                           | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, g/sm <sup>3</sup>                                           |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1                       | 2                                   | 3                        | 4                    | 5                                                                     |
| Metil ftorid            | CH <sub>3</sub> –F                  | -141,8                   | -78,6                | 0,877 (d <sub>4</sub> <sup>-79</sup> )                                |
| Etil ftorid             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –F    | -37,7                    | -143,2               | 0,816 (-                                                              |
| <i>n</i> -Propil ftorid | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> –F    | -3,2                     | -159                 | 37 <sup>0</sup> Cda)                                                  |
| <i>n</i> -Butil ftorid  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> –F    | 32,0                     | –                    | 0,778 (-                                                              |
| <i>n</i> -Amil ftorid   | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> –F   | 62,8                     | < - 80               | 3,2 <sup>0</sup> Cda)                                                 |
| <i>n</i> -Geksil ftorid | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> –F   | –                        | 93,2                 | 0,776<br>(20 <sup>0</sup> Cda)<br>0,778<br>(20 <sup>0</sup> Cda)<br>– |
| Metil xlorid            | CH <sub>3</sub> –Cl                 | -103,6                   | -23,7                | 0,952 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| Etil xlorid             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –Cl   | 12,2                     | -140,8               | 0,918 (8 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Propil xlorid | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> –Cl   | 46,5                     | -122,5               | 0,912 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Butil xlorid  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> –Cl   | 78                       | -123,1               | 0,907 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Amil xlorid   | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> –Cl  | 107                      | -99,0                | 0,901 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Geksil xlorid | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> –Cl  | 134                      | –                    | 0,892                                                                 |
| Setil xlorid            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> –Cl | < 289                    | 13                   | (16 <sup>0</sup> Cda)<br>0,841<br>(12 <sup>0</sup> Cda)               |
| Metil bromid            | CH <sub>3</sub> –Br                 | 4,5                      | -96,8                | 1,732 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| Etil bromid             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – Br  | 38,4                     | -119,0               | 1,468 (13 <sup>0</sup> Cda)                                           |
| <i>n</i> -Propil bromid | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – Br  | 71                       | -109,8               | 1,383 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Butil bromid  | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> – Br  | 101                      | -112,4               | 1,305 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Amil bromid   | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> – Br | 129                      | -95,2                | 1,246 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Geksil bromid | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> – Br | 154                      | –                    | 1,193 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| Metil iodid             | CH <sub>3</sub> – I                 | 42,5                     | -66,1                | 2,293 (18 <sup>0</sup> Sda)                                           |
| Etil iodid              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> – I   | 72,8                     | -110,9               | 1,944 (14 <sup>0</sup> Cda)                                           |
| <i>n</i> -Propil iodid  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> – I   | 102,5                    | -101,4               | 1,786 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Butil iodid   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> – I   | 130                      | -103,5               | 1,643 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |
| <i>n</i> -Amil iodid    | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> – I  | 157                      | -85,6                | 1,543 (0 <sup>0</sup> Cda)                                            |

|                        |                                     |     |                |                |
|------------------------|-------------------------------------|-----|----------------|----------------|
| <i>n</i> -Geksil iodid | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> – I  | 180 | –              | 1,461 (0°Cda)  |
| Setil iodid            | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> – I | 23  | 211<br>(15mm.) | 1,135 (18°Cda) |

Galogenalkanlarqutblanganbirikmalarbo‘lishigaqaramasdansuvdaerimaydi. Chunkiularsuvbilanvodorodbog‘lanishhosilqilaolmaydi. Ularorganikerituvchilardaeriydi. Ularningo‘zihamerituvchihisoblanadi. 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 | Qutblanuv-<br>chanligi, sm <sup>3</sup> | Dipol<br>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                 |

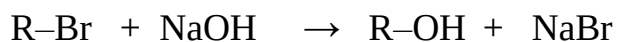
C–F, C–Cl, C–Br, C–Iqatoridakimyoviybog‘ningenergiyasikamayib, bog‘ uzunligivaqutblanuvchanligiesaortibboradi. C–Ibog‘iningenergiyasiengkichik, qutblanuvchanligiengkattabo‘lganligiuchunyodalkanlarnukleofilalmashinishreaksiyalarigaengoson, ftoralkanlaresa, aksincha, judaqiyinkirishadi (amaldakirishmaydi).

### **7.4. Kimyoviy xossalari**

Monogalogenalkanlarreaksiyagakirishishqobiliyatikuchlibo‘lgan organic moddalar jumlasiga kiradi. Ular uchun ayniqsa nukleofil almashinish va ajralish reaksiyalari xarakterlidir.

#### *Nukleofil almashinish reaksiyalari*

Monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalari ikki xil mexanizm (S<sub>N</sub>1 vaS<sub>N</sub>2) bo‘yicha boradi. Bu mexanizmlarni monogalogenalkanlarning gidrolizlanish reaksiyasi misolida ko‘rib chiqamiz.



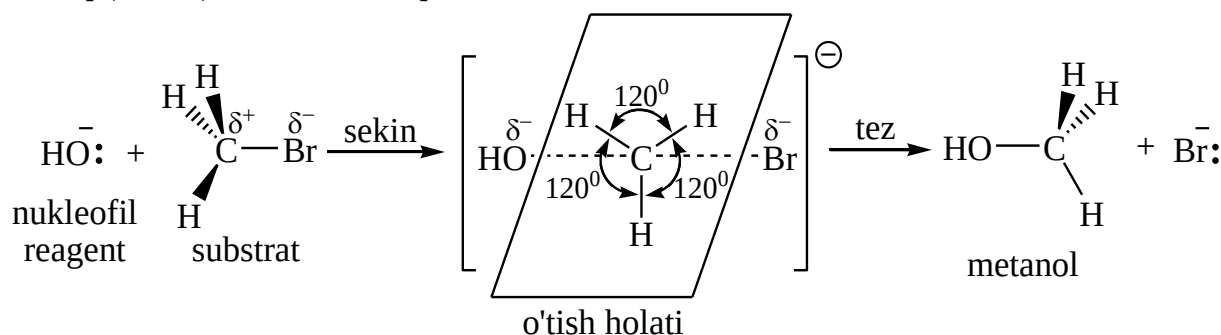
Ingliz olimlari Ingold va Xyuz metilbromid va uning gomologlarini etil spirtining suvdagi 80% li eritmasida gidroksil ionlari ishtirokida gidrolizlanish tezligini o'rganib, nukleofil almashinish reaksiyasining tezligi va mexanizmi galogen atomi bilan bog'langan uglevodorod radikallarining tuzilishiga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

7.4-jadval

#### Alkil bromidlarning gidrolizlanish tezligi

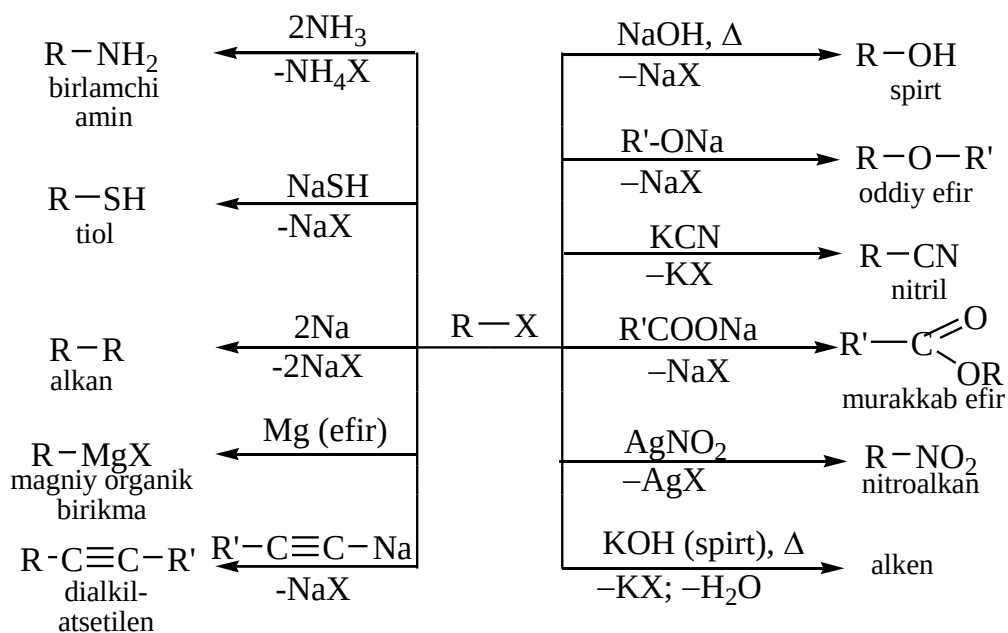
| Alkil bromid                          | Gidrolizlanishning nisbiy tezligi |                  |
|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
|                                       | S <sub>N</sub> 1                  | S <sub>N</sub> 2 |
| CH <sub>3</sub> -Br                   | 0,349                             | 2140             |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -Br  | 0,139                             | 171              |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Br | 0,237                             | 4,75             |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Br  | 1010                              | —                |

Jadvaldagima'lumotlardan ko'rinib turibdiki, metalbromidning gidrolizlanish asosan S<sub>N</sub>2 mexanizmi bo'yicha boradi. Manfiy zaryadli gidroksil guruh metalbromid molekulasi qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga brom joylashgan tomonga qarab 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<sup>δ-</sup> va Br<sup>δ-</sup> bir-biridan maksimal masofada joylashgan. HO<sup>δ-</sup>, uglerod va Br<sup>δ-</sup> 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<sup>2</sup>-gibridlangan atom xarakteriga ega bo'ladi. So'ngra HO<sup>δ-</sup> yaqin kelib, haqiqiy C-OH kovalent bog'ini hosil qiladi, uglerod atomi bilan brom o'rtasidagi bog' esa butunlay uzilib, uglerod atomi sp<sup>3</sup>-gibridlangan holatiga qaytadi.

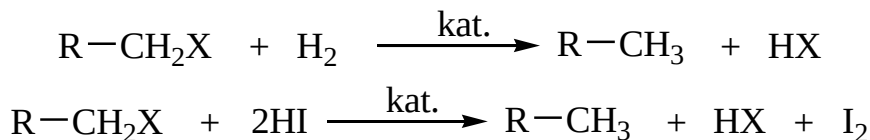
Endi monogalogenalkanlarning nukleofil almashinish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



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

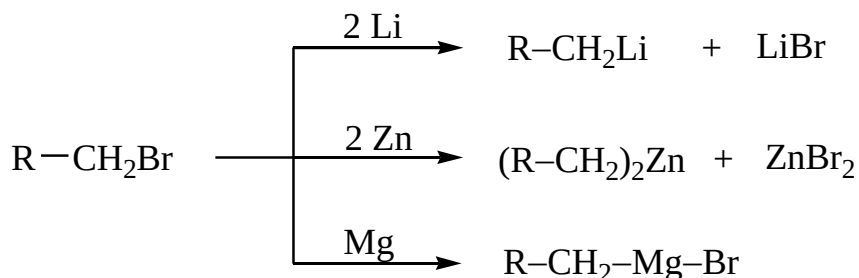
#### *Galogenalkanlarni qaytarish*

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



#### *Galogenning metall atomiga almashinishi*

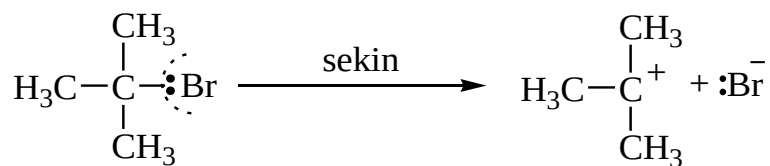
Galogenalkanlar suvsiz dietil efirda litiy, natriy, rux, magniy singari metallar bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi:



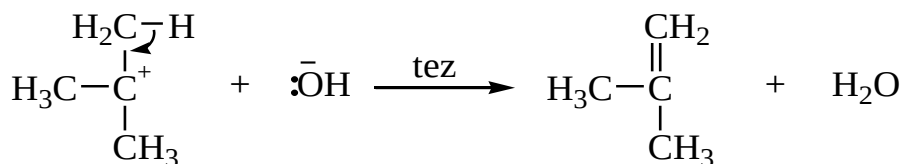
#### *Ajralish reaksiyalari*

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

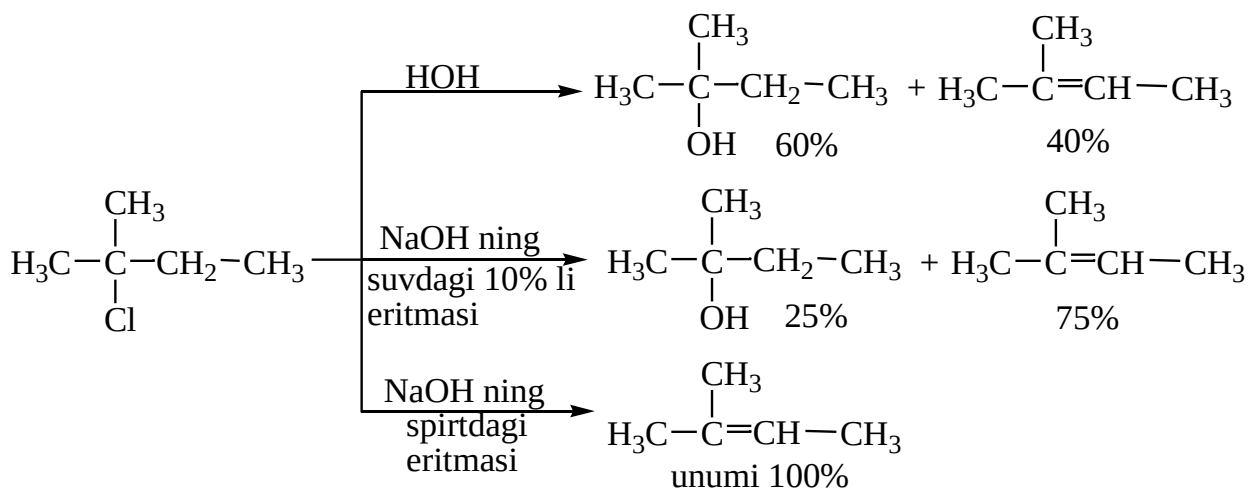
tezligini belgilovchi va sekin boruvchi birinchi bosqichda bitta modda (uchlamchi galogenalkan) molekulasida qatnashadi va uning ionlanishidan karbokation hosil bo'ladi:



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

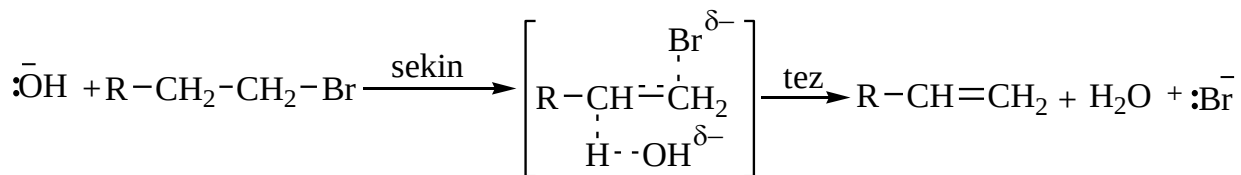


S<sub>N</sub>1- va E<sub>N</sub>1-reaksiyalarning tez boradigan ikkinchi bosqichi turli yo'nalishda amalga oshadi. Hujum qiluvchi reagent o'z elektron juftini protonga bersa ajralish reaksiyasi boradi. Buning natijasida karbokationdagi β-uglerod atomi protonini yo'qotib alken hosil bo'ladi. S<sub>N</sub>1-reaksiyalari kabi E<sub>N</sub>1-reaksiyalarida ham reaksiyaning tezligi faqat uchlamchi galogenalkanning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, :OH<sup>-</sup> ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas. E<sub>N</sub>1-mexanizm bo'yicha reaksiyalarning borishi uchun ionlantiruvchi erituvchi bo'lishi kerak. E<sub>N</sub>1-mexanizm bilan asosan uchlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari boradi. Odatda E<sub>N</sub>1-reaksiyalar bilan bir vaqtda S<sub>N</sub>1-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:

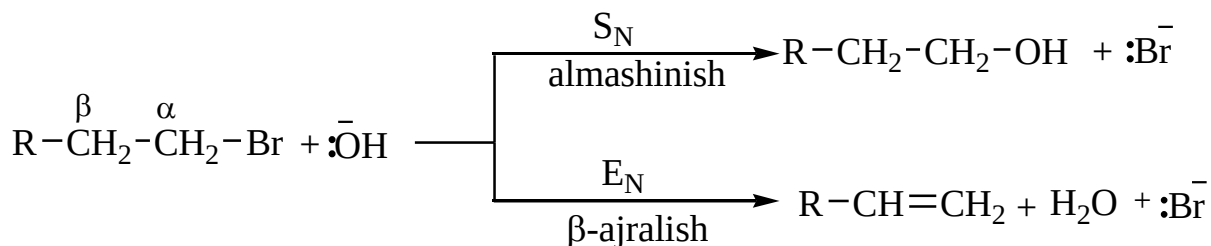


Birlamchi galogenalkanlarning ajralish reaksiyalari asosan E<sub>N</sub>2-mexanizmga boradi. E<sub>N</sub>2-mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalarning tezligi

galogenalkan va asosning konsentratsiyasiga proporsionaldir. E<sub>N</sub>2-reaksiya oraliq holatning hosil bo‘lishi orqali bir bosqichda quyidagicha kechadi:



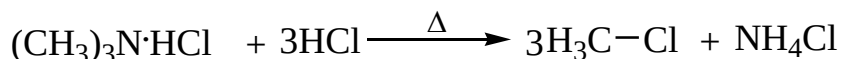
Odatda ayni bir vaqtda bimolekulyar ajralish bilan birga, bimolekulyar almashinish ham boradi:



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

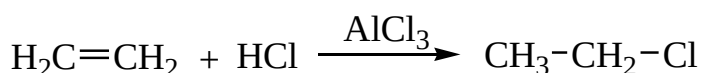
*Metil xlorid*- rangsiz alanga bilan yonadigan, suvda erimaydigan, metil va etil spirtlarida eriydigan rangsiz gaz. Sanoat miqyosida u metanni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorlash yo‘li bilan olinadi. Xlor bilan metanning 1:12 nisbatdagi aralashmasi, 400-500<sup>0</sup>C da katalizator (CuCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>) ustidan o‘tkazilsa, 90-95 % gacha metil xlorid, oz miqdorda metilen xlorid va xloroform hosil bo‘ladi. Metil xloridni trimetilaminning vodorod xloridli tuzini xlorid kislota bilan qizdirish orqali ham olish mumkin:



Metil xlorid laboratoriyada va kimyo sanoatida metillovchi reagent sifatida keng ishlatiladi. **CH<sub>3</sub>Cl** – xlormetan ko‘p miqdorda issiqlikni yutishi sabali **sovitgich inshootlarida** ishlatiladi.

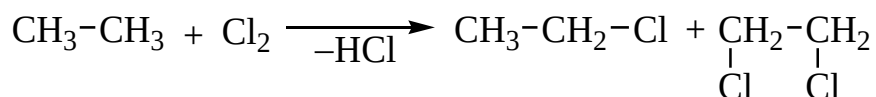
*Etil xlorid* - odatdagi sharoitda suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz gaz. Sovutilganda oson bug‘lanuvchan suyuqlikka (qaynash harorati +13,1<sup>0</sup>C) aylanadi. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Etilenga vodorod xloridning birikishi (gidroxlash):



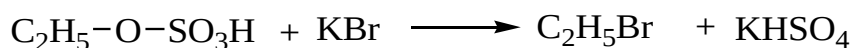
Reaksiya suvsiz alyuminiy xlorid yoki temir xlorid katalizatorligida boradi. Bu etil xlorid olishning asosiy sanoat usulidir.

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



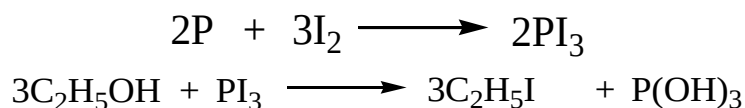
Etil xlorid tetraetilqo'rg'oshin olishda, etil guruhini kiritish talab qilinadigan sintezlarda etillovchi reagent sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl**- tibbiyotda **mahalliy tinchlantiruvchi** vosita sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari og'riqsizlantirish maqsadida 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. **C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>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**

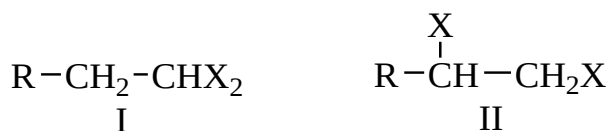
### **8.1. Di- va poligalogenalkanlar**

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:

$\text{CH}_2\text{Br}_2$  - metilen bromid, dibrommetan

$\text{CHCl}_3$  - xloroform, trixlormetan

$\text{CCl}_4$  - to'rt xlorli uglerod, tetraxlormetan

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

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

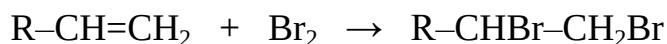
$\text{Br}-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$  - pentametilen dibromid, 1,5-dibrompentan

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

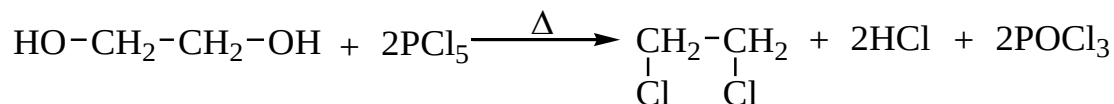
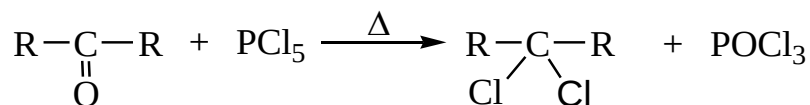
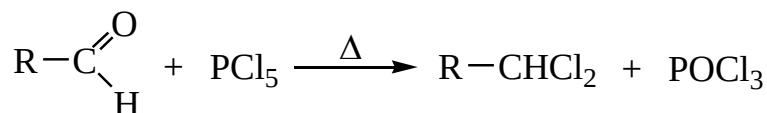
Di- va poligalogenalkanlarda uglerod skeletining izomeriyasi, holat izomeriyasi, asimmetrik uglerod atomi bor vakillarida esa fazoviy izomeriya ham uchraydi. Masalan,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$  tarkibli normal zanjirli birikmalar to'qqizta izomer (1,1-, 2,2-, 3,3-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 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

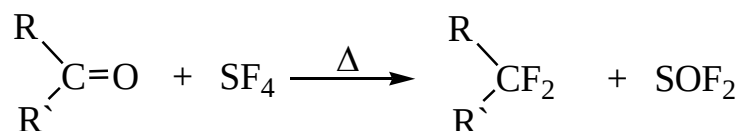
1. Alkenlarga galogenlarning birikishi:



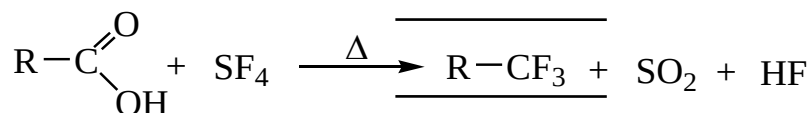
2. Aldegid, keton va ikki atomli spirtlarni  $\text{PCl}_5$  yoki  $\text{PBr}_5$  bilan qizdirish:



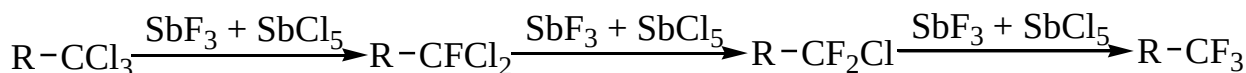
3. Aldegid, keton va karbon kislotalarga  $\text{SF}_4$  ni ta'sir ettirish:



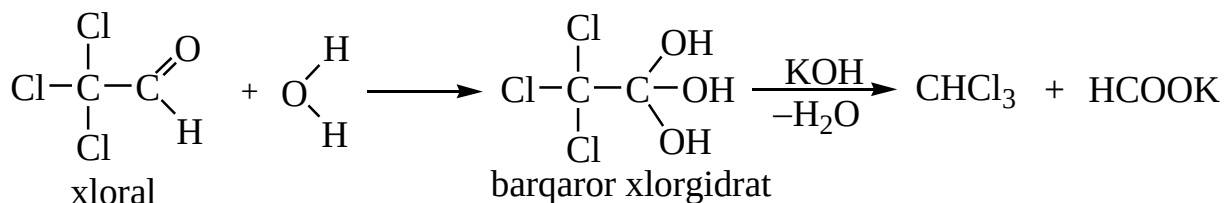
( $\text{R}^I = \text{H}$  yoki alkil)



4. Di- va trifloralkanlar xlor- yoki bromalkanlarga  $\text{SbF}_3$  va  $\text{SbCl}_5$  aralashmasini ta'sir ettirish bilan olinadi:



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



### 8.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

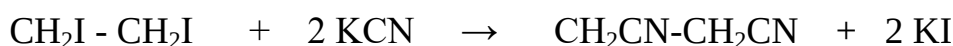
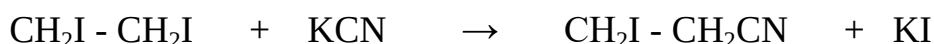
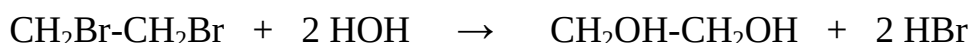
Digalogenalkanlar suvda erimaydigan, monogalogenalkanlar hidiga o'xshash hidga ega bo'lgan, og'ir suyuqliklar yoki qattiq moddalardir. Ayrim di- va poligalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari 8.1-jadvalda keltirilgan.

8.1-jadval

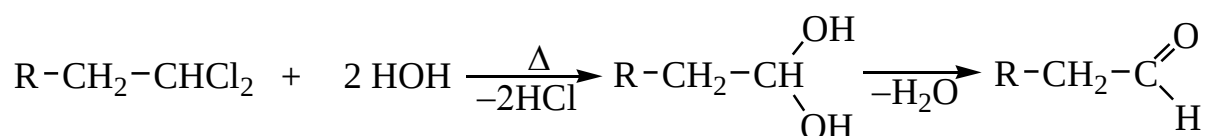
**Muhim di- va poligalogenalkanlarning fizikaviy doimiyliklari**

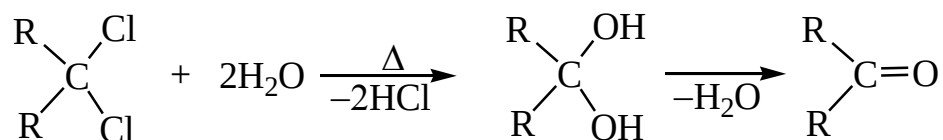
| Formulasi      | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, $d_4^{20}$ |
|----------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| Dixlormetan    | -96,7                    | 40,1                 | 1,336                |
| Xloroform      | -63,5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



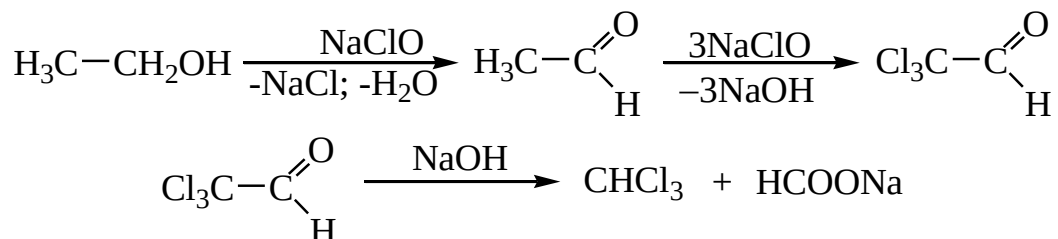


### Muhim vakillari

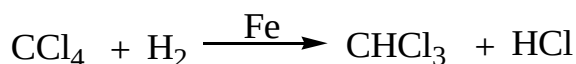
*Metilen xlorid (dixlormetan)* 42°C da qaynaydigan, yonmaydigan va oson uchuvchan suyuqlik. Metanni xlorlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida laboratoriya va sanoatda keng ishlatiladi.

*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 alanganadi. U polimerlar ishlab chiqarish uchun muhim bo'lgan vinil xlorid va etilendiamin olishda, shuningdek, boshqa sintezlarda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

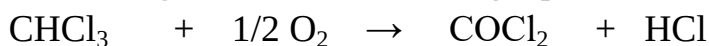
*Xloroform* –o'ziga xos hidli, sal shirinroq ta'mli, rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda juda oz (15°C da 100 g suvda 1 g) eriydi. Sanoatda xloroform etil spirtiga xlorli ohak yoki natriy gipoxlorit ta'sir ettirib olinadi:



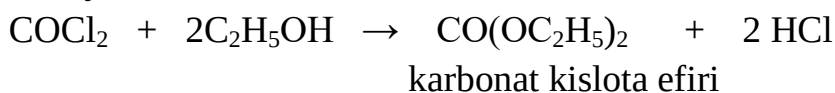
Xloroform sanoatda metanni xlorlash va tetraxlorometanni temir ishtirokida vodorod bilan qaytarib ham olinadi:



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:



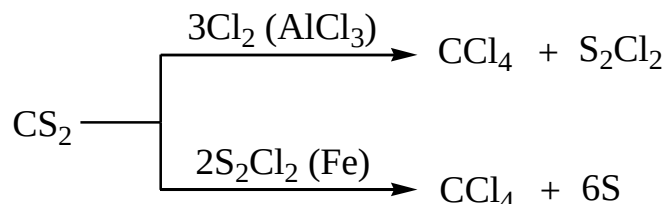
Xloroform kauchuk, smola, yog', alkaloid, sellyulozaning ba'zi efirlari va boshqa organik moddalar uchun erituvchi sifatida keng miqyosda ishlatiladi.

*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  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  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 –  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  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,  $\text{CF}_4$  - metforan,  $\text{C}_2\text{F}_6$  -etforan va hokazo.

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

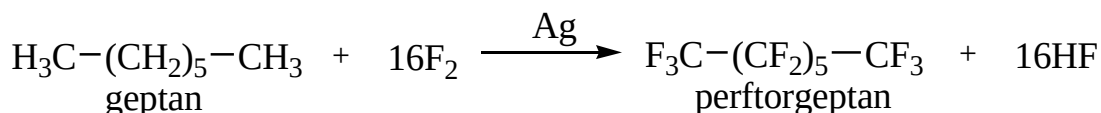
$\text{CF}_4$   
perftormetan

$\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_5 - \text{CF}_3$   
perftorgeptan

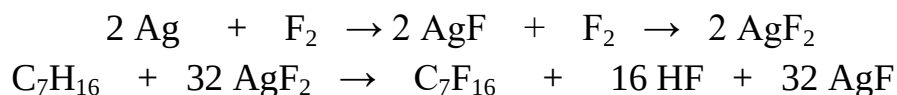
Poliftorxloruglevodorodlar (freonlar)ni nomlashda metan hosilalari ikki xonali sonlar bilan belgilanadi. Birinchi raqam vodorod atomlari sonini, ikkinchi raqam esa ftor atomlari sonini anglatadi. Agar birinchi raqam 1 bo'lsa, vodorod atomi yo'q, 2 bo'lsa bir atom vodorod, 3 bo'lsa ikki atom vodorod bor va hokazo hisoblash qabul qilingan. Masalan,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  diftordixlormetan freon-12,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  diftorxlorometan esa freon-22 deb nomlanadi.

### 8.2.2. Olinish usullari

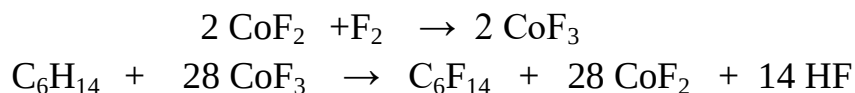
1. Alkanlarni katalizatorlarsiz to'g'ridan-to'g'ri ftorlash reaksiyalari shunchalik shiddatli va katta miqdor energiya ajralishi bilan boradiki, natijada portlash sodir bo'ladi. Bunda alkanlarning C-C bog'lari uzilib, uglevodorod molekulasi parchalanadi. Shuning uchun ham katalizatorlarsiz bevosita ftorlash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



Bu reaksiyada oldin ftor kumush bilan reaksiyaga kirishib,  $\text{AgF}_2$  ni hosil qiladi, so'ngra  $\text{AgF}_2$  geptanni ftorlaydi:



2. Ftor va alkan aralashmasi 250-350<sup>0</sup>C da CoF<sub>2</sub> 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<sup>0</sup>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 xossalarni 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 monoflorli 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 molekulali 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

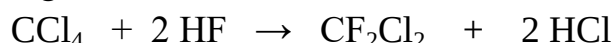
Alkanlarning ftorli hosilalaridan molekulasida ham ftor, ham xlor atomlarini tutgan aralash ftorxloruglerodlar katta ahamiyatga ega. Bu birikmalar texnikada **freonlar** deb ataladi.

8.2-jadval

| Kimyoviy formulasi       | Nomlanishi           | Texnik belgisi | Suyuql temp, °C | Qayn temp, °C | Nisbiy mol massa |
|--------------------------|----------------------|----------------|-----------------|---------------|------------------|
| $\text{CFH}_3$           | ftormetan            | R41            | -141,8          | -79,64        | 34,033           |
| $\text{CF}_2\text{H}_2$  | diftormetan          | R32            | -136            | -51,7         | 52,024           |
| $\text{CF}_3\text{H}$    | triftormetan         | R23            | -155,15         | -82,2         | 70,014           |
| $\text{CF}_4$            | tetraftormetan       | R14            | -183,6          | -128,0        | 88,005           |
| $\text{CFClH}_2$         | ftorxlorometan       | R31            | --              | -9            | 68,478           |
| $\text{CF}_2\text{ClH}$  | diftorxlorometan     | R22            | -157,4          | -40,85        | 86,468           |
| $\text{CF}_3\text{Cl}$   | triftorxlorometan    | R13            | -181            | -81,5         | 104,459          |
| $\text{CFCl}_2\text{H}$  | ftordixlorometan     | R21            | -127            | 8,7           | 102,923          |
| $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ | diftordixlorometan   | R12            | -155,95         | -29,74        | 120,913          |
| $\text{CFCl}_3$          | ftortrioxlorometan   | R11            | -110,45         | 23,65         | 137,368          |
| $\text{CF}_3\text{Br}$   | triftobrommetan      | R13B1          | -174,7          | -57,77        | 148,910          |
| $\text{CF}_2\text{Br}_2$ | diftordibrommetan    | R12B2          | -141            | 24,2          | 209,816          |
| $\text{CF}_2\text{ClBr}$ | diftorxlorobrommetan | R12B1          | -159,5          | -3,83         | 165,364          |
| $\text{CF}_2\text{BrH}$  | diftorbrommetan      | R22B1          | --              | -15,7         | 130,920          |
| $\text{CFCl}_2\text{Br}$ | ftordixlorobrommetan | R11B1          | --              | 51,9          | 181,819          |
| $\text{CF}_3\text{I}$    | triftoriodmetan      | R13I1          | --              | -22,5         | 195,911          |

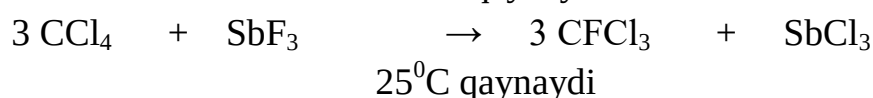
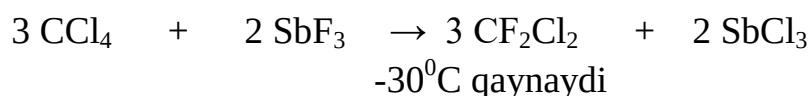
*Diftordixlorometan (freon-12)* odatdagi sharoitda rangsiz va hidsiz gazdir. Bosim ostida osonlik bilan  $-30^\circ\text{C}$  da qaynaydigan suyuqlikka aylanadi. U yonmaydi va zaharli emas,  $550^\circ\text{C}$  gacha chidamli, kimyoviy jihatdan inert bo‘lgani uchun apparatura va uskunalarni zanglatmaydi. 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<sup>0</sup>C da surma(V)-xlorid ishtirokida tetraxlorometanga vodorod ftorid ta’sir ettirib olinadi:



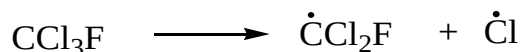
Freon-12 sovutgich va kondisionerlarda sovutuvchi suyuqlik sifatida keng ishlatiladi. Bundan tashqari freon aerosol ballonchalarda krem, soch uchun har xil lak, dezodorantlar tayyorlashda ham qo‘llaniladi.

Freonlar olishning yana bir qulay usuli surma(V)-xlorid ishtirokida CCl<sub>4</sub> ga surma trifloridi ta’sir etishdir:

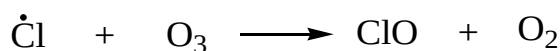


1,1,2,2-tetraftor-1,2-dixloreten va diftorxlorometan ham freon-12 singari sovutuvchi agent sifatida qo‘llaniladi.

Ftorxloruglerodlar (CFCl<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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-triflor-2-brom-2-xloreten)*– xloroform hidiga ega bo‘lgan rangsiz, uchuvchan suyuqlik. Tibbiyotda umumiy narkoz uchun ishlatiladi. U xloroformga nisbatan ancha zaharsiz.

*Triflorbrommetan* –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:

|                                                             |                                                            |                                                                  |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$<br>vinil xlorid           | $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$<br>viniliden xlorid             | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$<br>allil bromid     |
| $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$<br>xloropren | $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$<br>ftoropren | $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{I}$<br>propargil iodid |

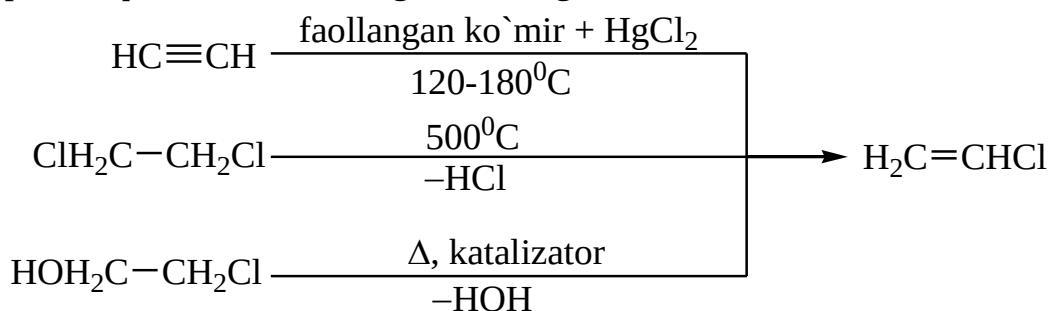
Sistematik nomenklaturaga binoan to‘yinmagan galogenbirikmalarni nomlashda bosh zanjirni raqamlash qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ yaqin turgan tomondan boshlanadi:

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \text{H}_2\text{C} & =\text{CH} & -\text{CH} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 \\ & &   & &   \\ & & \text{CH}_3 & & \text{Br} \end{array}$ <p>5-brom-3-metilpenten-1</p> | $\begin{array}{ccccccc} 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H}_3\text{C} & -\text{CH} & =\text{C} & -\text{CH} & =\text{C} & -\text{CH}_3 \\ & &   & &   \\ & & \text{Br} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>4-brom-2-xlorgeksadiyen-2,4</p> | $\begin{array}{ccccccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{I} & -\text{CH}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$ <p>4-iodbutin-1</p> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

To‘yinmagan galoidbirikmalarning izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishiga, shuningdek, galogen va qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ning zanjirdagi holatiga bog‘liq.

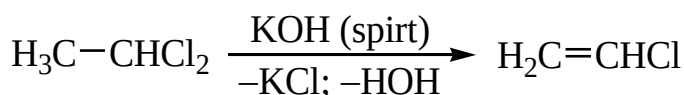
#### 8.3.2. Olinish usullari

Vinil xlorid sanoatda atsetilenga vodorod xloridni biriktirish, dixloretanni piroliz qilish va etilenxloridrinni degidratlash bilan olinadi:

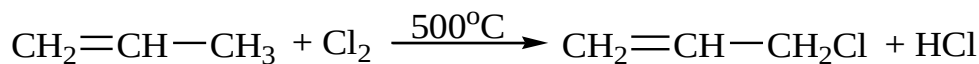


Geminal digalogenalkanlarni degidrogenlash bilan ham galogenvinillarni olish mumkin:

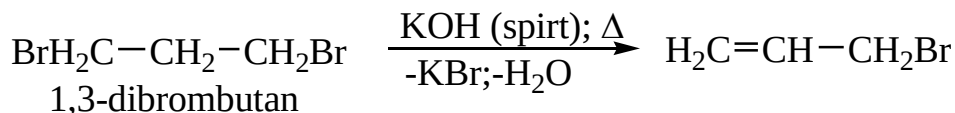
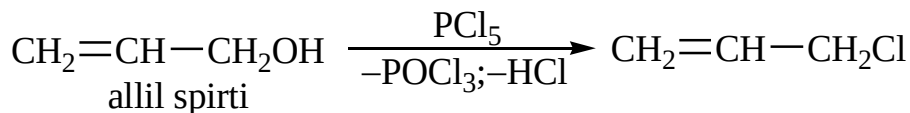




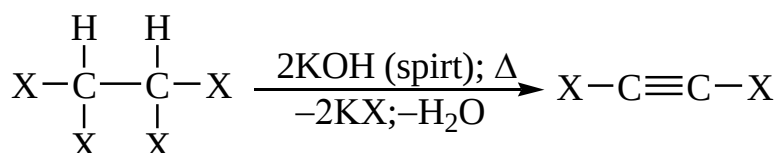
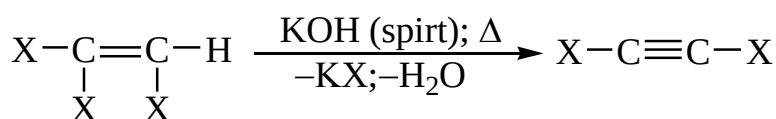
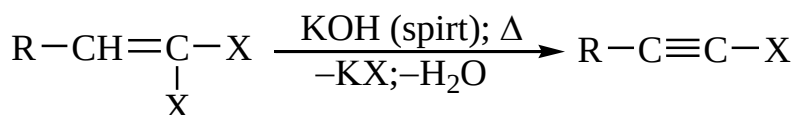
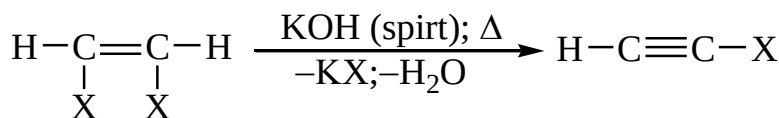
Allilxlorid sanoatda propilenni erkin radikalli xlorlash bilan olinadi:



Galogenallillar qiyidagicha ham olinadi:



Galogenalkinlar digalogenalken, trigalogenalken va tetragalogenalkanlarni ishqorning spirtidagi eritmasi bilan bevosita degidrogalogenlab olinadi:



### 8.3.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Galogenalkenlar suvda erimaydigan, oʻziga xos hidli, rangsiz gaz yoki suyuqliklardir (8.3-jadval).

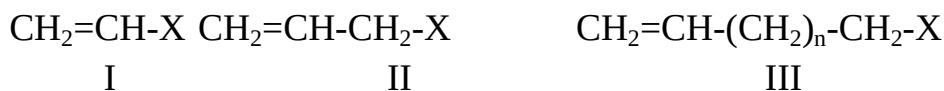
8.3-jadval

Ayrim galogenalkenlarning fizikaviy doimiyliklari

| Formulasi                                    | Suyuqlanish harorati, $^{\circ}\text{C}$ | Qaynash harorati, $^{\circ}\text{C}$ | Zichligi, $d_4^{20}$              |
|----------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$                  | -159,7                                   | -13,9                                | 0,919 ( $d_4^{15}$ )              |
| $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$                  | -137,8                                   | 15,8                                 | 1,517 ( $14^{\circ}\text{C da}$ ) |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | -136,4                                   | 44,6                                 | 0,938                             |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ | -119,4                                   | 71,3                                 | 1,398                             |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{-I}$ | -99,3                                    | 103,1                                | 1,848 ( $d_{12}^{15}$ )           |
| $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$                 | -73,0                                    | 87,0                                 | 1,456 ( $d_4^{25}$ )              |
| $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$                | -22,2                                    | 121,0                                |                                   |

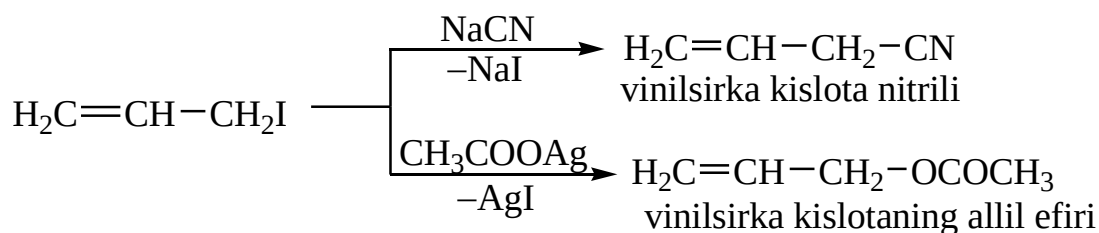
|  |  |  |       |
|--|--|--|-------|
|  |  |  | 1,623 |
|--|--|--|-------|

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:

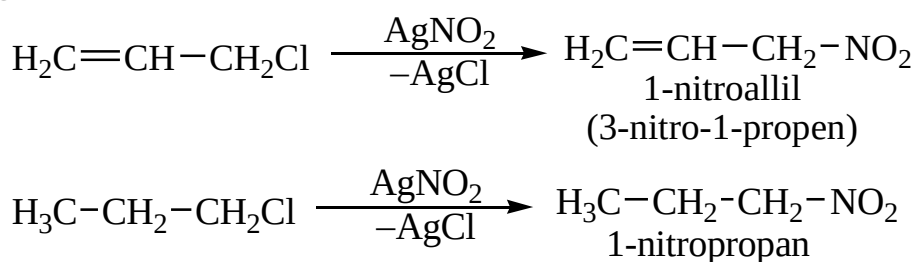


I guruh galogenalkenlar (galogenvinillar) da qo'shbog' va galogen bitta uglerod atomi bilan, II guruh galogenallillarda esa galogen qo'shbog'ga nisbatan  $\alpha$ -holatda turgan uglerod bilan bog'langan. III guruh galogenalkenlarda galogen va qo'shbog' bir-biridan ikki va undan ortiq oddiy C-C bog'lari 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:

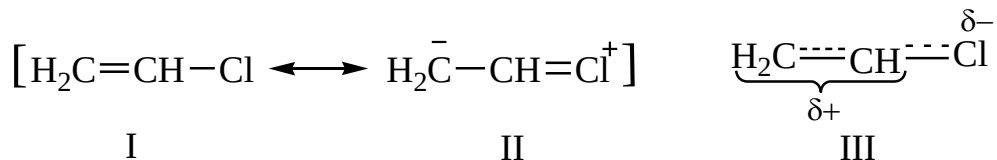


Allil xloriddagi xlorning bunday harakatchanligi uning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan allil kationining birlamchi propil kationiga nisbatan barqarorligi bilan tushuntiriladi:

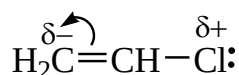


Galogenallilardan farqli galogenvinillar bir xil sharoitda kumush atsetat, ammiak, kumush nitrit va natriy sianidi bilan reaksiyaga kirishmaydi.

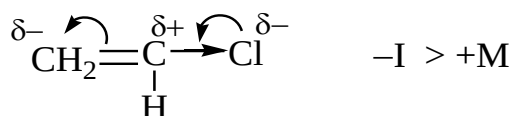
Galogenvinillardagi galogen atomining kimyoviy inertligi sabablarini tushuntirish uchun vinil xloridning tuzilishini ko'rib chiqamiz. Vinil xlorid I va II rezonans strukturalarning gibrididir. Vinil xlorid molekulasida elektron zichligining taqsimlanishini mezomer formula ( III ) bilan ham tasvirlash mumkin:



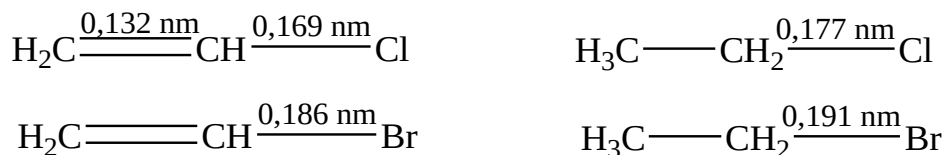
Vinil xlorid molekulasidagi xlor atomining umumlashmagan elektron jufti qo'sh bog'ning  $\pi$ -elektronlari bilan  $p, \pi$ - tutashish hosil qiladi. Buning natijasida  $\pi$ -elektron zichligi xlor atomidan uglerod atomlari tomon siljiydi. Boshqacha aytganda, xlor atomi +M-effekt namoyon qiladi.  $p, \pi$ -Tutashish oqibatida  $\pi$ -elektronlar zichligining taqsimlanishi va C-Cl bog'ining tabiati o'zgaradi:



Bir vaqtning o'zida  $\sigma$ -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:

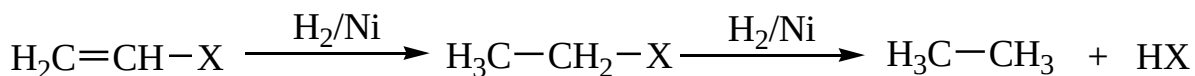


Galogenvinillardagi uglerod-galogen bog'larining uzunligi galogenalkanlardagiga nisbatan qisqargan:

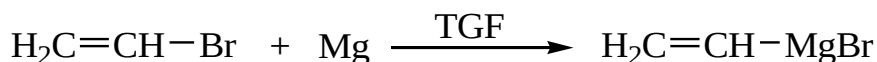


Shunday qilib, vinil xlorid molekulasidagi C-C va C-Cl bog'lar na qo'sh bog' va na oddiy bog'dir. Chunki C-C  $\pi$ -bog'ning elektron buluti C-C va C-Cl bog'lar o'rtasida delokallashgan. Natijada C-C bog' ham C-Cl bog' ham bitta elektron juftidan ko'proq elektronlar bilan bog'langan. Vinil xloriddagi 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'yingadi, so'ngra esa galogen almashinadi:

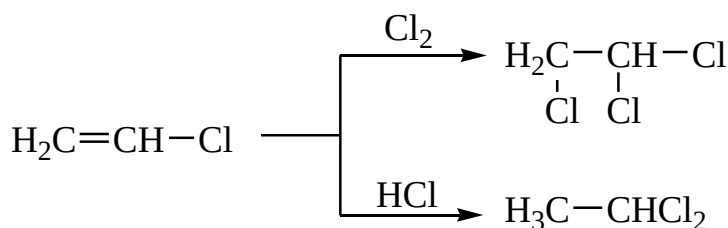


2. Galogenvinillar metallar bilan ham turlicha reaksiyaga kirishadi. Ishqoriy metallar ularning polimerlanishini initsiirlasa, magniy faqat maxsus sharoitda tetragidrofuran eritmasida reaksiyaga kirishadi:

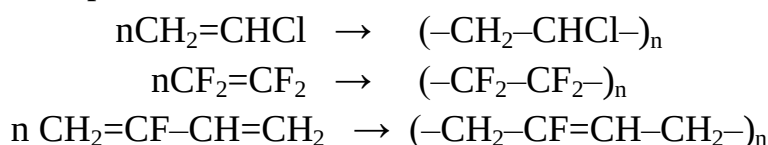


3. Vinil galogenidlarning ishqor, ammiak, alkoksidlarning singari nukleofil reagentlar bilan  $\text{S}_\text{N}$ -reaksiyalari odatdagi sharoitda kutilgan yo'nalishda bormaydi. 100-200°C da esa qo'shimcha reaksiyalar (birikish, ajralish, polimerlanish) ustunlik qiladi.

4. Galogenvinillarning galogen, vodorod galogenid va boshqa elektrofil reagentlar bilan birikish reaksiyalari tegishli alkenlarga nisbatan sekin boradi:

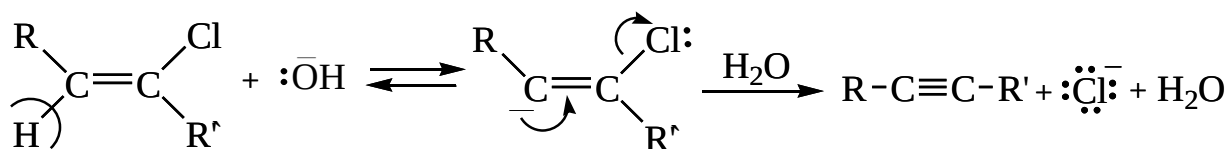


5. Galogenvinil va galogenalkadiyenlar initsiator yoki katalizatorlar ishtirokida juda oson polimerlanadi:



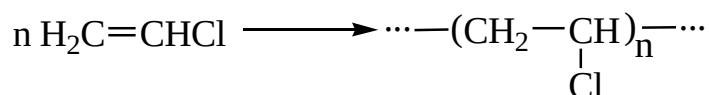
Bu reaksiyalar sanoatda polimerlar va sintetik kauchuklar ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega.

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

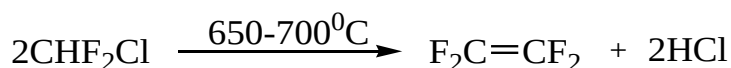
*Vinil xlorid* –suvda erimaydigan, organik erituvchilarda eriydigan xloroform hidli rangsiz gaz. Uning radikalli polimerlanishidan polivinilxlorid hosil bo'ladi:



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<sup>0</sup>C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik. Propenni yuqori haroratli xlorlash bilan olinadi. Allil spirt va glitserin olishda xomashyo hisoblanadi.

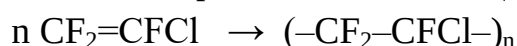
*Tetraftoretillen* – rangsiz gaz. U monoxlordiftormetan (freon-22)ni piroliz qilib olinadi:



Uni 70-80<sup>0</sup>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<sup>0</sup>C dan +300<sup>0</sup>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<sup>0</sup>C da suyuqlikka aylanadigan rangsiz gaz. Uning polimerlanishidan politrftorxloretilen (ftoroplast-3) olinadi:



*Trixloretilen* – xloroform hidli rangsiz suyuqlik bo‘lib, yog‘, moy, smola va kauchukning yaxshi erituvchisidir. U asosan atsetilendan olinadi:



*Xloropren* 59<sup>0</sup>C da qaynaydigan, rangsiz suyuqlik. Xloropren kauchugi olishda ishlatiladi.

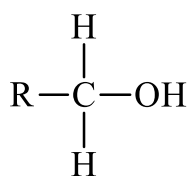
**CHCl<sub>2</sub>-CHCl<sub>2</sub>**-tetraxloretilan yog‘ va ko‘p organik moddalarning yaxshi erituvchisi hisoblanadi. Uning muhim xossaligidan biri **o‘t olish xavfi** yo‘qligi bois o‘t o‘chirish maqsadlarida foydalaniladi.

## 9. BOB. BIR ATOMLI TO'YINGAN SPIRTLAR

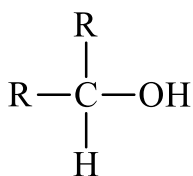
### 9.1. Sinflanishi

Molekulasida bir yoki bir necha gidroksil guruhi tutgan uglevodorodlarning hosilalariga **spirtlar** deyiladi. Spirtlar ochiq zanjirli va halqali, to'yingan va to'yinmagan bo'ladi.

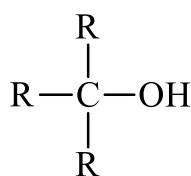
Bir atomli to'yingan spirtlarning gomologik qatori 12-jadvalda keltirilgan bo'lib, ularning umumiy formulasi  $C_nH_{2n+1}OH$  yoki  $C_nH_{2n+2}O$  bilan ifodalanadi. Gidroksil guruhining birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab spirtlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi:



birlamchi



ikkilamchi

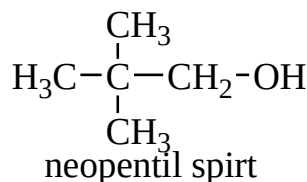
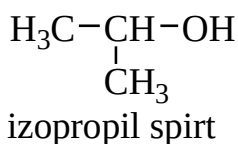
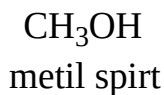


uchlamchi

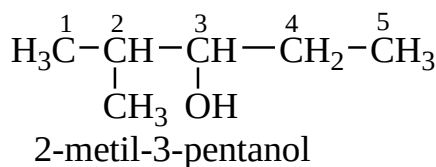
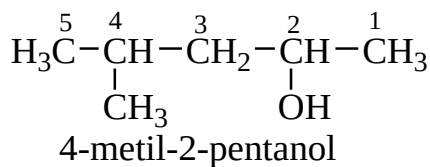
$R=CH_3, C_2H_5$  va  
boshqa alkillar

### 9.2. Nomlanishi va izomeriyasi

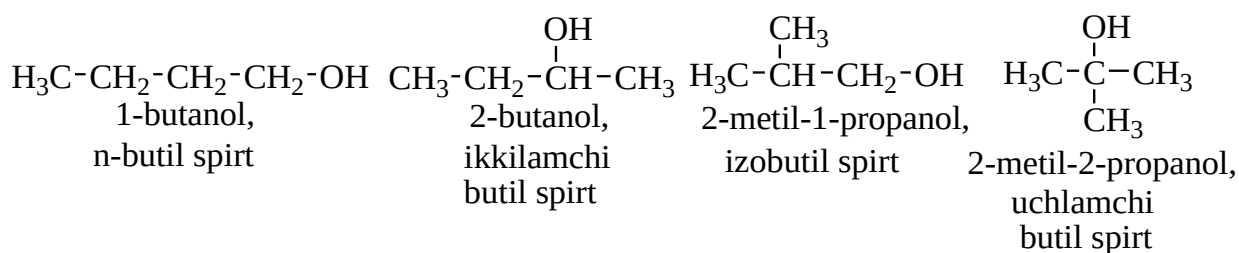
Ko'pincha spirtlarning nomlari gidroksil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikali nomiga spirt so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



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:

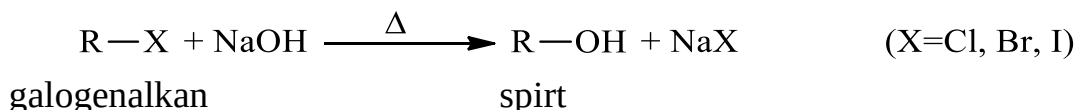


Molekulasida uglerod atomlari sonining oshishi bilan spirtlarda izomerlar soni tez oshib boradi. Masalan:  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  ning 8 ta,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  ning 17 ta,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$  ning 39 ta,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$  ning esa 507 ta izomeri bor.

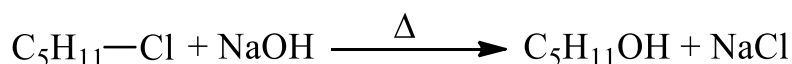
### 9.3. Olinish usullari

Alkanollarning olinish usullari turlicha bo'lib, ularning eng muhimlari bilan tanishamiz:

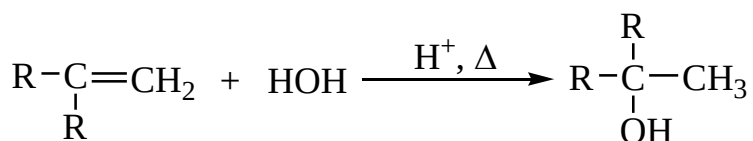
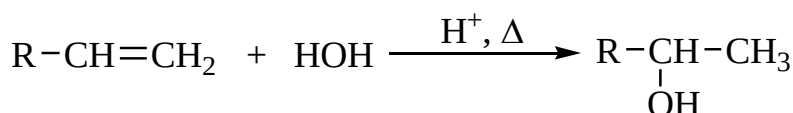
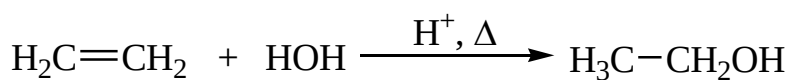
1. *Monogalogenalkanlarni ishqorning suvdagi eritmasi bilan gidrolizlash:*



Ishqorlar gidroliz tezligini oshiradi va reaksiyani qaytmas qiladi. Sanoatda bu usul bilan amil (pentil) spirtlari aralashmasi olinadi:

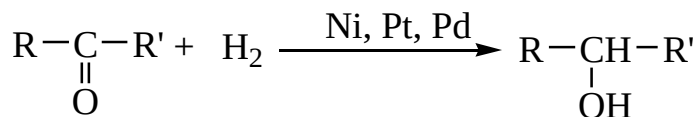
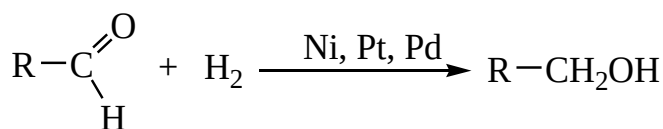


2. *Alkenlarni katalitik gidratlash.* Alkenlarning suv bilan reaksiyasidan spirtlar olinadi. Masalan, etilendan birlamchi, uning gomologlaridan esa ikkilamchi va uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

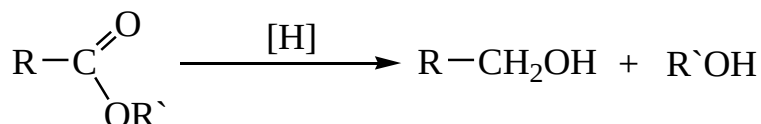


Alkenlarning suv bilan reaksiyasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  va boshqa katalizatorlar ishtirokida qizdirish orqali olib boriladi.

3. *Karbonil birikmalarni qaytarish.* Ni, Pt va Pd katalizatorlar ishtirokida vodorod yoki  $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{Na}^+\text{BH}_4^-$  bilan qaytarilganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi:

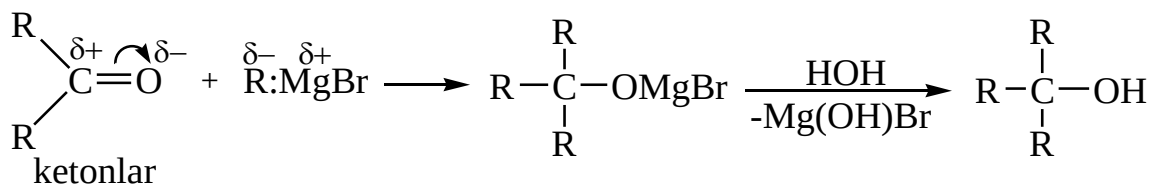
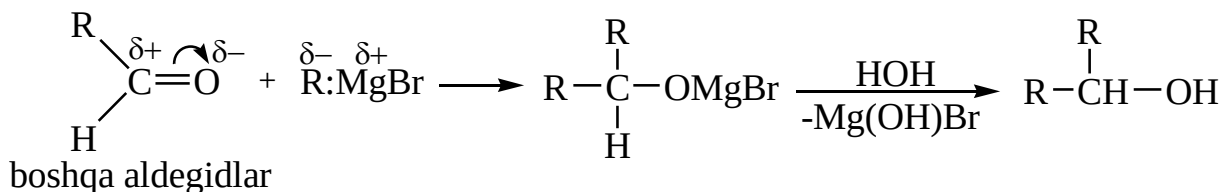
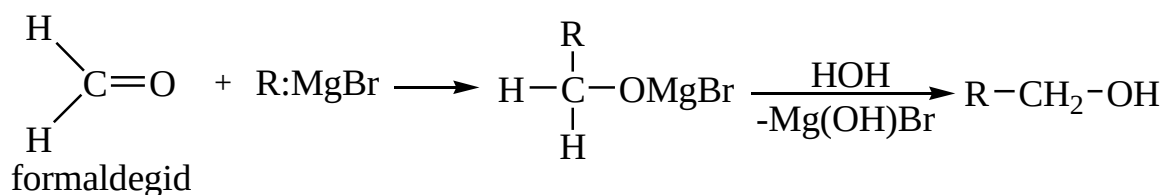


Karbon kislotalarning murakkab efirlari vodorod bilan nikel katalizatori ishtirokida va  $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  yoki  $\text{LiAlH}_4$  bilan qaytarilganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

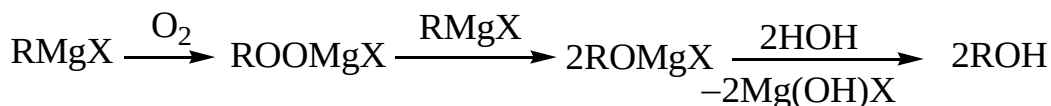


#### 4. Metallorganik birikmalar orqali sintez qilish.

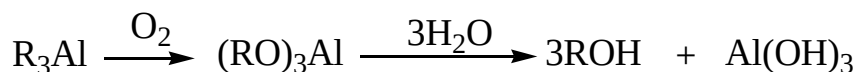
Metallorganik birikmalar aldegid va ketonlarga oson birikib, hosil qilgan mahsulotlarining suv bilan reaksiyasidan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olinadi:



Metallorganik birikmalarni oksidlash orqali ham spirtlarni olish mumkin:



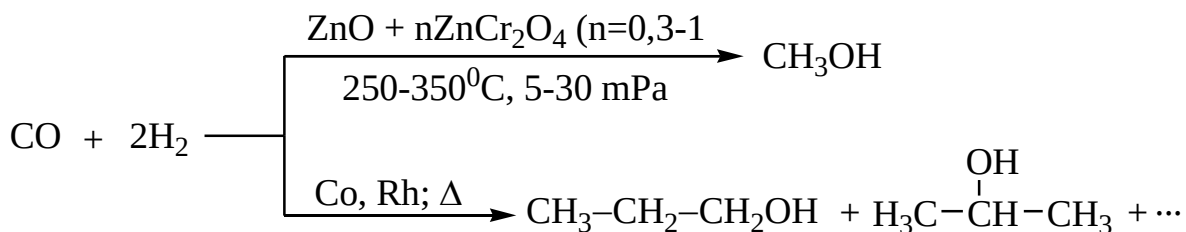
Sanoatda alyuminiyorganik birikmalarni oksidlab alkanollar olinadi (K. Sigler):



5.  $\text{CO}$  va  $\text{H}_2$  dan olish. Reaksiyada ishlatiladigan katalizator, reaksiya harorati va reagentlar ( $\text{CO}$  va  $\text{H}_2$ ) 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.

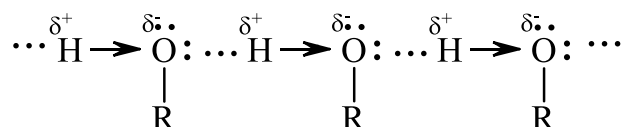
8. Yog‘ochni quruq haydash orqali metal spirit olinadi.

#### 9.4. Fizikaviy xossalari

Alkanollar rangsiz birikmalardir.  $\text{C}_1\text{--C}_{11}$  alkanollar suyuq,  $\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$  – moysimon,  $\text{C}_{21}$  va undan yuqori vakillari qattiq moddalar. Quyi alkanollar o‘ziga xos hidga ega. Butanollar, pentanollar va  $\text{C}_6\text{--C}_{11}$  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 doimiyliklari**

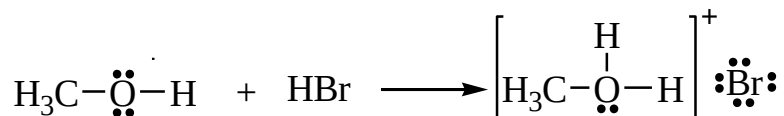
| Nomi               | Formulasi                                            | Suyuq.<br>harorati,<br>°C | Qaynash<br>harorati,<br>°C      | Zichligi,<br>$d_4^{20}$ ,<br>g/sm <sup>3</sup> | 100g. suvda<br>eruvchanligi,<br>gramm |
|--------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Metanol            | CH <sub>3</sub> OH                                   | -97,8                     | 64,4                            | 0,792                                          | ∞                                     |
| Etanol             | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                   | -117,3                    | 78,4                            | 0,789                                          | ∞                                     |
| 1-Propanol         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH   | -127,0                    | 97,2                            | 0,804                                          | ∞                                     |
| 1-Butanol          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH   | -89,5                     | 117,7                           | 0,810                                          | 7,9                                   |
| 2-Metil-1-propanol | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH | -108                      | 107,9                           | 0,802                                          | 10,2                                  |
| 2-Butanol          | CH <sub>3</sub> CH(OH)C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -114                      | 99,5                            | 0,808                                          | 12,5                                  |
| 2-metil-2-propanol | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH                  | 25,5                      | 83,0                            | 0,788                                          | ∞                                     |
| 1-Pentanol         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH   | -78,5                     | 138                             | 0,817                                          | 2,3                                   |
| 1-Geksanol         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH   | -52                       | 155,8                           | 0,820                                          | 0,6                                   |
| 1-Geptanol         | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH   | -34                       | 176,3                           | 0,822                                          | 0,2                                   |
| 1-Oktanol          | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH   | -16                       | 194,0                           | 0,827                                          | 0,05                                  |
| 1-Oktadekanol      | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> OH  | 59,5                      | 210,5(15<br>mm. sim.<br>ustuni) | 0,805                                          | 0                                     |

Spirtmolekulalarining 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.

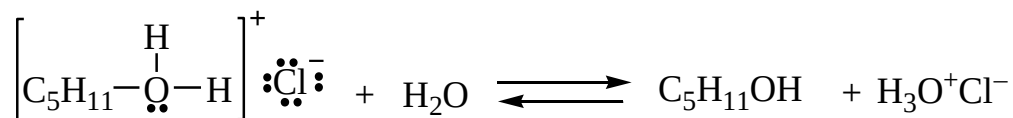
Spirtlar molekulyar massalarining oshib borishi bilan suvda eruvchanligining kamayishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Spirt molekulalari ikki qismdan - gidrofil gidroksil guruhdan va gidrofob uglevodorod radikalidan tuzilgan. Uglevodorod radikali kichik bo'lsa, spirt gidroksil guruhining suv molekulalari 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:



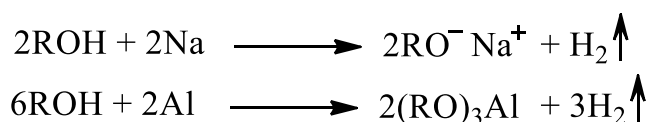
Bu reaksiyada metanolning kislorodi protonni biriktirib olganligi uchun asoslik xossasini namoyon qiladi. Suvda erimaydigan pentil spirti konsentrlangan xlorid kislota da eriydi. Bunda u xlorid kislota bilan ta'sirlashib, ionli oksoniy birikmani hosil qiladi. Suyultirilgan xlorid kislota da oksoniy birikma gidrolizlanadi va pentil spirt ajraladi:



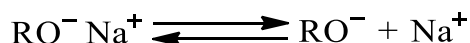
Alkanollarning asoslik xossalari suvga nisbatan kuchliroq namoyon bo'ladi. Alkil guruhlarining +I-effekti ta'sirida alkanollarning asoslik xossalari quyidagi tartibda oshib boradi:



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:



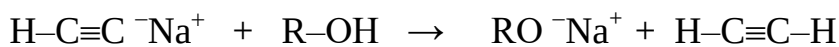
Alkogolyatlar **alkoksidlar** deb ham yuritiladi. Ulardagi O–M bog'i kuchli qutblangan bo'lib, spirt da yaxshi eriydi va dissotsilanib, *alkoksid anionlarini* hosil qiladi:



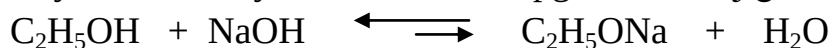
Alkoksid anionlari gidroksil ionga nisbatan vodorod ionini suv molekulasidan oson ajratib oladi va kam dissotsilanadigan spirt molekulasini hosil qiladi. Shu sababli natriy va kaliy alkogolyatlar NaOH va KOH ishqorlariga nisbatan ancha kuchli asoslar hisoblanadi. Alkanollar suvga nisbatan ancha kuchsiz, lekin atsetilenga nisbatan kuchli kislotalardir. Suv alkanollarga nisbatan ancha kuchli kislota bo'lganidan, ularni alkogolyatlardan siqib chiqaradi:



Atsetilenidlarga spirt ta'sir ettirilsa, ancha kuchli kislota – spirt o'ziga nisbatan kuchsiz kislota – atsetilenni uning “tuzi” hisoblangan atsetilenididan siqib chiqaradi:



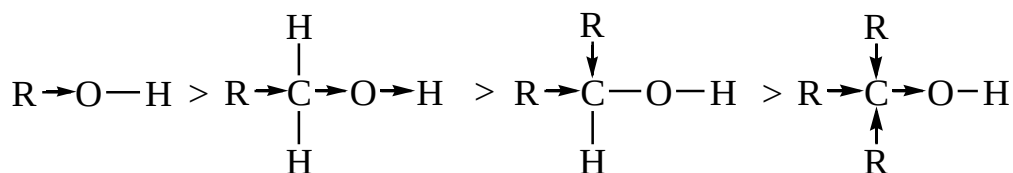
Spirtlar suvga nisbatan kuchsiz kislota bo'lgani uchun natriy alkogolyatlarni spirt bilan o'yuvchi natriydan sintez qilib bo'lmaydi. Chunki spirt suvni siqib chiqara olmaydi va reaksiya muvozanati chapga kuchli siljigan bo'ladi:



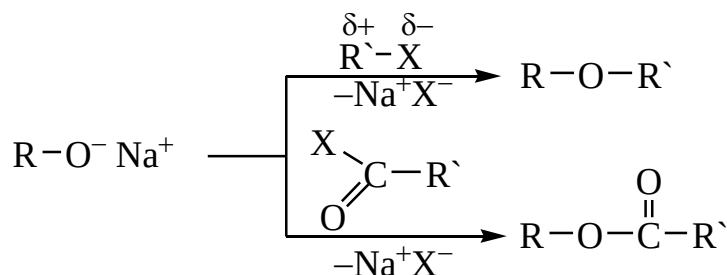
Alkanollarning suvga nisbatan kuchsiz kislota xossalariga egaligining sababi nimada? Suv va alkanollarning molekula tuzilishiga qarasak, alkanollar suvdan alkil guruhini saqlashi bilangina farq qiladi:



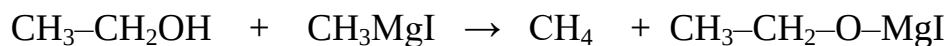
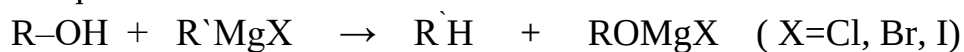
Demak, alkil guruhi alkanolni suvga nisbatan kuchsiz kislota ekanligiga sabab bo'ladi. Darhaqiqat, alkil guruh elektronlarning donori bo'lgani uchun elektron bulutlarini o'zidan itarib, kislorod atomidagi manfiy zaryad qiymatini oshiradi. Natijada anion vodorodni qattiqroq tortadi va spirt kuchsiz kislota bo'lib qoladi. Kislorod atomidagi elektron bulutining zichligi ortishi bilan O–H bog'ning dissotsilanish darajasi kamayadi. Shuning uchun metanol, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi alkanollarning kislotali xossalari qatorda quyidagi tartibda kuchsizlanib boradi:



Alkogolyatlar nafaqat kuchli asoslar, balki kuchli nukleofil reagentlar bo'lganligi uchun ularni oson alkillash va atsillash mumkin:



Alkanollar magniyorganik birikmalar bilan reaksiyaga kirishganda alkanlar ajralib chiqadi:

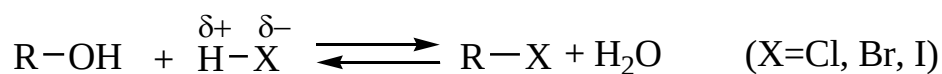


Ajralib chiqqan metanning miqdorini o'lchash bilan alkanollarning gidroksil guruhlari sonini aniqlash mumkin (Chugayev-Serevetinov-Terentev usuli).

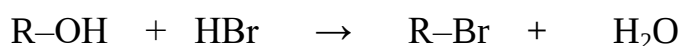
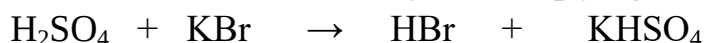
## 2. Gidroksil guruhining almashinishi bilan boradigan reaksiyalar.

Bu reaksiyalar natijasida alkanollarning turli hosilalari yoki alkenlar olinadi.

A. Alkanollarga vodorod galogenid kislotalarning ta'siri:



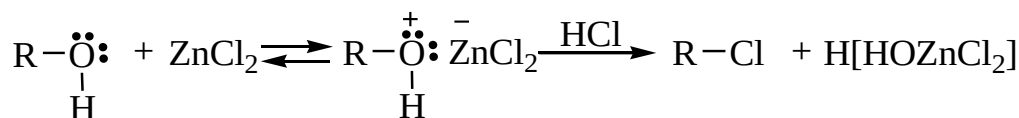
Reaksiya qaytar bo'lgani uchun uni amalga oshirishda spirtga to'yinguncha quruq vodorod galogenid yuboriladi yoki spirt galogenid kislotalarning konsentrlangan eritmasi bilan suv tortib oluvchi reagentlar ishtirokida qizdiriladi. Ba'zan reaksiyalarda HBr o'rniga uning tuzlari (KBr, NaBr) va konsentrlangan sulfat kislota ishlatiladi, chunki ajralib chiqayotgan HBr faol ta'sir qiladi:



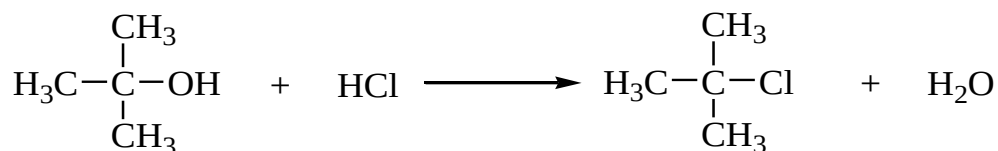
Alkanolning tuzilishi va galogenid kislotalardagi galogenlarning tabiatiga qarab, reaksiya tezligi turlicha bo'ladi va quyidagi tartibda kamayadi:



Reaksiyaga kirishish qobiliyati kichik bo'lgan HCl birlamchi va ikkilamchi spirtlar bilan faqat  $\text{ZnCl}_2$  ishtirokida qizdirilganda reaksiyaga kirishishi mumkin:

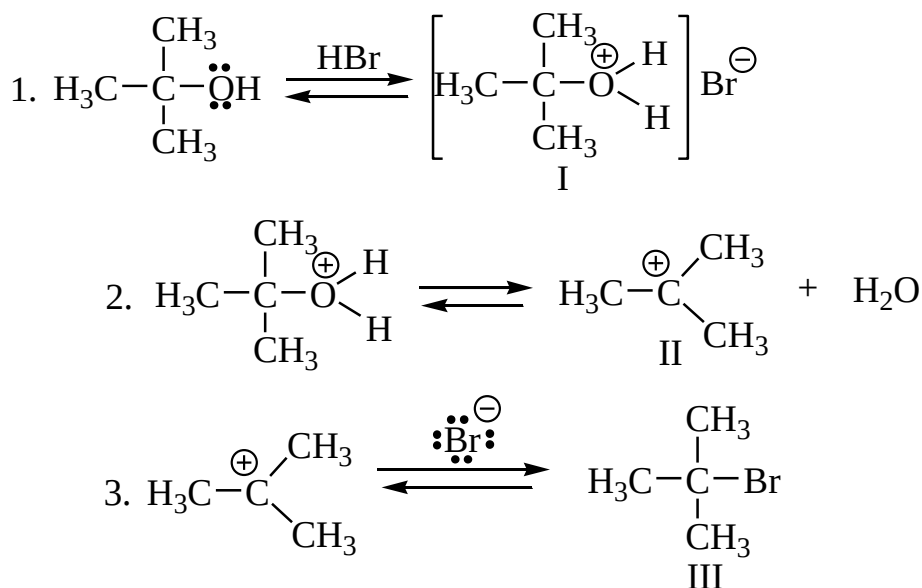


Reaksiyaga kirishish qobiliyati eng kuchli bo'lgan uchlamchi spirtlar esa hatto xona haroratida konsentrlangan xlorid kislota bilan chayqatilganda tegishli xloridlarga aylanadi:

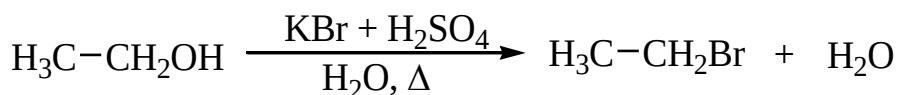


*Uchlamchi spirtlar vodorod galogenidlar bilan  $S_N1$ -mexanizmida reaksiyaga kirishadi.* Buni uchlamchi butil spirtning HBr bilan reaksiyasi misolida ko'rib chiqamiz:

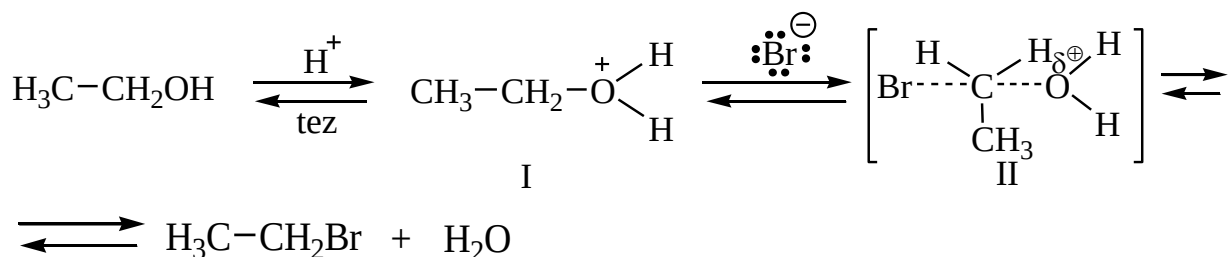
Birinchi bosqichda bromid kislotalarning vodorod ioni spirtidagi kislorod atomining umumlashmagan elektron juftiga birikib, alkilgidroksoniy tuzi (I)ni hosil qiladi. Reaksiya umumiy tezligini belgilovchi sekin boradigan ikkinchi bosqichda alkilgidroksoniy ioni karbkation (II) bilan suvga dissotsilanadi. 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 mexanizمنى etanol bilan faol HBr reaksiyasi misolida keltiramiz:

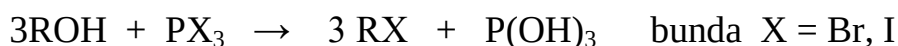
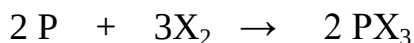


Reaksiyaning 1-bosqichida HBr ning  $\text{H}^+$  ioni etanol kislorodining umumlashmagan elektron juftiga birikishidan etilgidroksoniy ion (I) hosil bo'ladi. 2-bosqichda bromid-ion etilgidroksoniy ioniga birikib, o'tish holati (II)ni hosil qiladi. So'ngra (II) suvni ajratib, etil bromidga aylanadi:

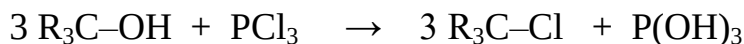


#### B. Alkanollarga fosforning galogenli hosilalarining ta'siri

Alkanollarga  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PI}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{POBr}_3$  ta'sir ettirganda gidroksil guruhi galogenga almashinadi.  $\text{PBr}_3$  va  $\text{PI}_3$  reaksiya vaqtida fosfor bilan brom va ioddan hosil qilinadi:



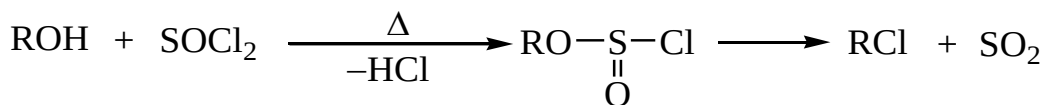
$\text{PCl}_3$  uchlamchi spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, uchlamchi xloralkanlarni hosil qiladi:



$\text{PCl}_5$  va  $\text{PBr}_5$  alkanollar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



#### D. Alkanollarga tionil galogenidlarning ta'siri



Bu reagentlarning afzalligi shundaki, reaksiya natijasida toza galogenalkanlar va faqat gazsimon  $\text{SO}_2$  hosil bo'ladi. Binobarin, reaksiya aralashmadan galogenalkanlarni ajratib olish osonlashadi.

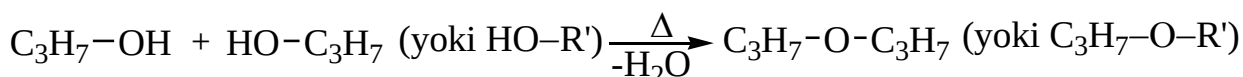
#### E. Degidratlanishi

Alkanollarni degidratlash uchun, ular suvni tortib oluvchi moddalar ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  va hokazo) bilan qizdiriladi.

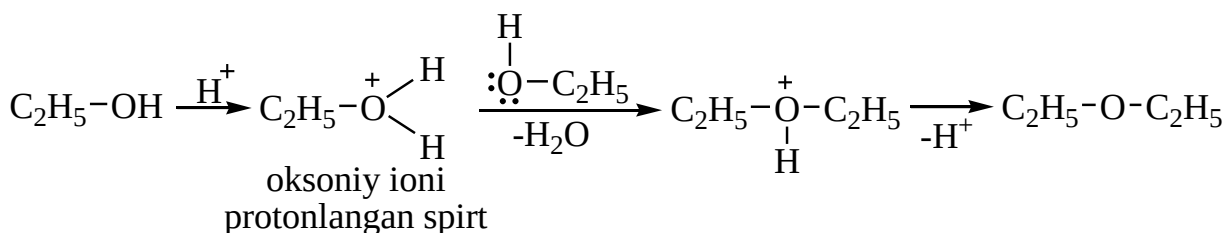
Degidratlanish reaksiyalarida alkanollarning suvni oson ajratish qobiliyati quyidagi tartibda kuchayib boradi:

birlamchi alkanollar < ikkilamchi alkanollar < uchlamchi alkanollar

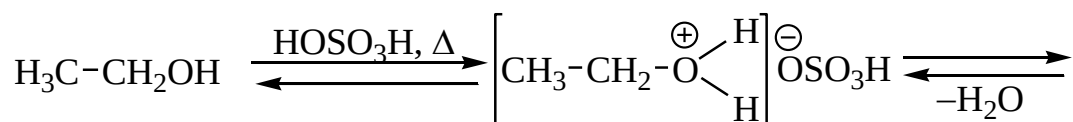
Agar reaksiyaga spirt mo'l miqdorda olinib, kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilan past haroratda qizdirilsa, asosan oddiy efirlar hosil bo'ladi:

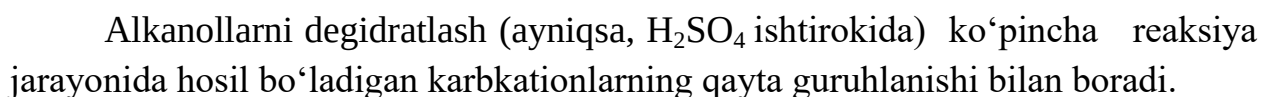
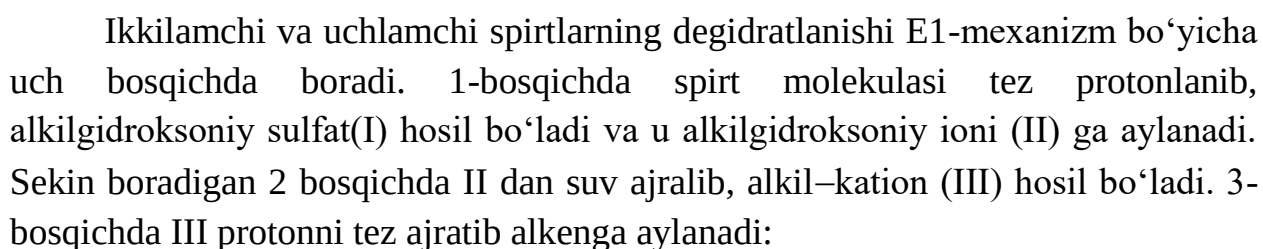
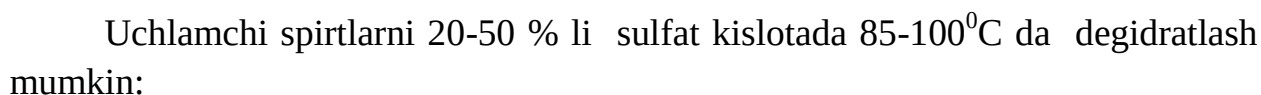
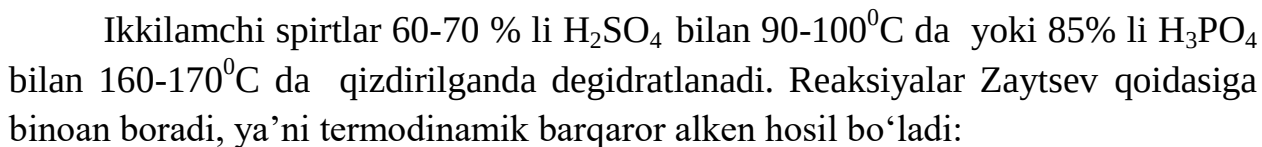


Birlamchi spirtlardan oddiy efirlarning hosil bo'lishi  $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizmida boradi. Reaksiyada spirt kislotaning protonini biriktirib oladi va oksoniy ionini hosil qiladi, keyin ikkinchi molekulasi oksoniy ioni bilan ta'sirlashib efir hosil bo'ladi:



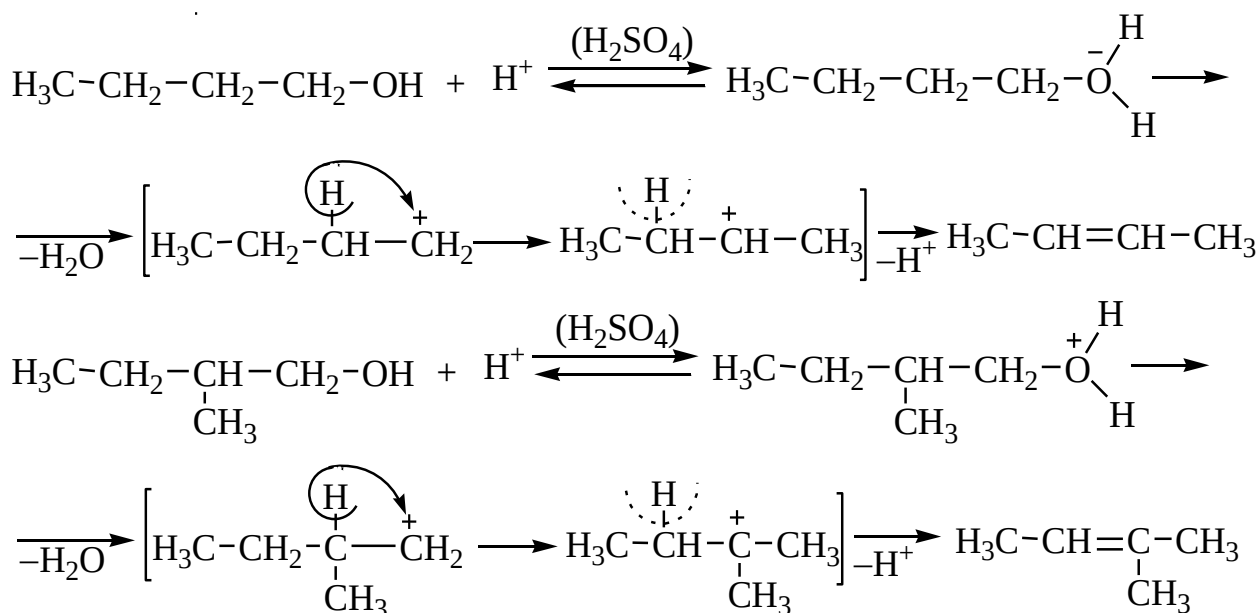
Birlamchi spirtlar kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilan qizdirilganda, reaksiya harorati hamda spirt va  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ning nisbati (1:1 yoki 1:2)ga qarab, asosan ichki molekulyar degidratlanish mahsulotlari (alkenlar) yoki molekulalararo degidratlanish mahsulotlari (oddiy efirlar) hosil bo'ladi. Masalan, etanol degidratlanganda dastlab etiloksoniy sulfat (I) hosil bo'ladi. I suvni ajratib, etilsulfat (II)ga aylanadi. II dan sulfat kislota molekulasi ichki molekulyar ajralsa etilen, molekulalararo ajralganda esa dietil efir hosil bo'ladi:



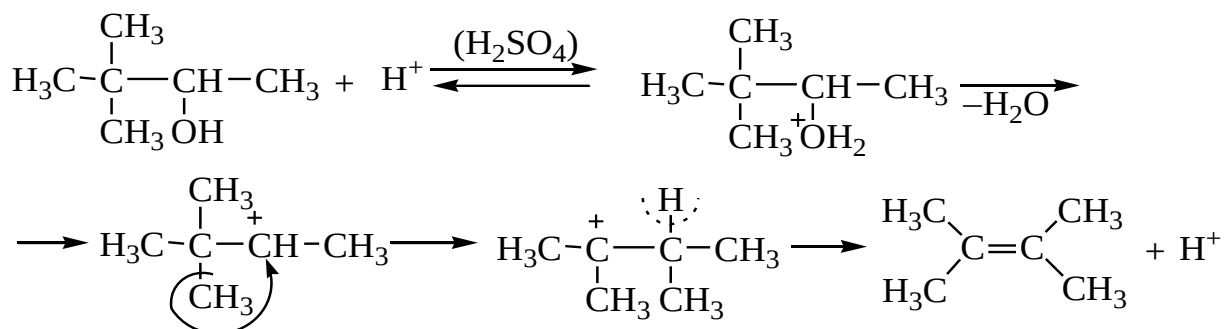


124





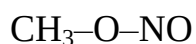
Ikkilamchi karbkationdagi alkil guruhining musbat zaryadli qo'shni atomga o'tishi (1,2-alkil siljishi yoki retropinakolin qayta guruhlanishi) natijasida barqaror uchlamchi karbokation hosil bo'ladi va u protonini yo'qotib alkenga aylanadi:



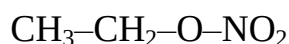
Yuqorida keltirilgan alkanollar degidratlanish reaksiyalari tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, karbkationlarning qayta guruhlanishi oqibatida qo'sh bog' alken molekulasining kutilmagan joyida hosil bo'ladi, ba'zida uglerod skeleti o'zgarishi ham mumkin.

#### E. Ma'dan kislotalarning alkil efirlari

Bu murakkab efirlarda kislorod atomi bitta alkil va bitta ma'dan kislota qoldig'i (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H va boshqalar) bilan bog'langan:



metilnitrit yoki nitrit

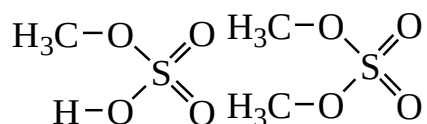


etilnitrat yoki nitrat

kislotaning metil efiri

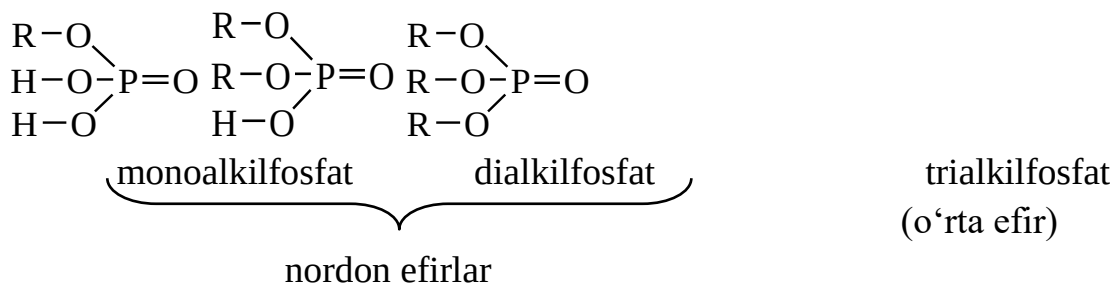
kislotaning etil efiri

Ikki, uch va ko'p asosli ma'dan kislotalar o'rta va nordon murakkab efirlar hosil qila oladi:



metilgidrosulfat  
(sulfat kislotaning  
nordon metil efiri)

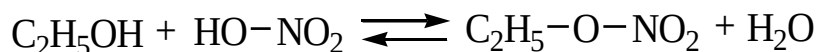
dimetilsulfat  
(sulfat kislotaning  
o'rta yoki to'la metil efiri)



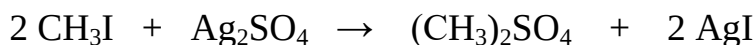
Nordon efirlar kislotalar hisoblanadi va metilsulfat kislota, etilsulfat kislota deb ham yuritiladi. O'rta alkil efirlar mutlaqo dissotsilanmasligi bilan kislota va spirtlardan farq qiladi.

Ma'dan kislotalarning alkil efirlari quyidagi usullar bilan olinadi:

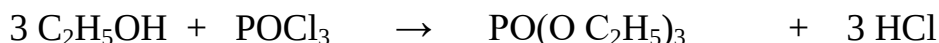
1. Spirtlarga ma'dan kislotalarini ta'sir ettirish:



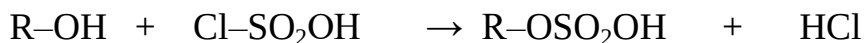
2. Galogenalkanlarga ma'dan kislotalarning tuzlarini ta'sir ettirish:



3. Spirt va oddiy efirlarga ma'dan kislotalarning angidridlari yoki xlorangidridlarini ta'sir ettirish:

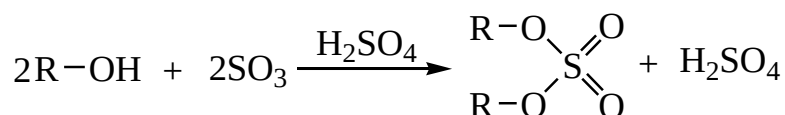


Sulfat kislotaning nordon efirlarini spirtlarga xlorosulfon kislota ta'sir ettirish yoki alkenlarga sulfat kislotani biriktirish bilan ham olish mumkin:

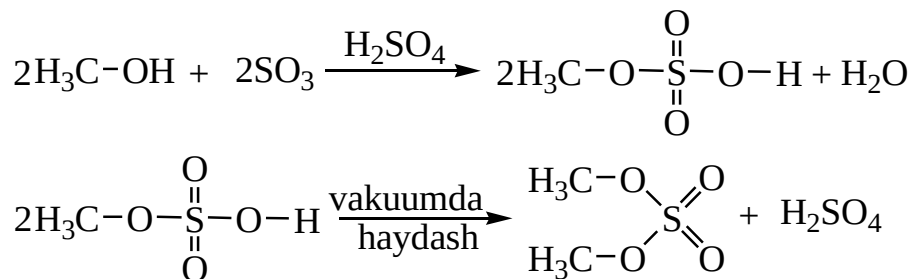


Alkilsulfat kislotalar suvda yaxshi eriydigan, qiyomsimon gigroskopik moddalar bo'lib, xossalari bilan sulfat kislotaga o'xshaydi. Metil va etilsulfat kislotalar alkillovchi vositalar sifatida ishlatiladi.

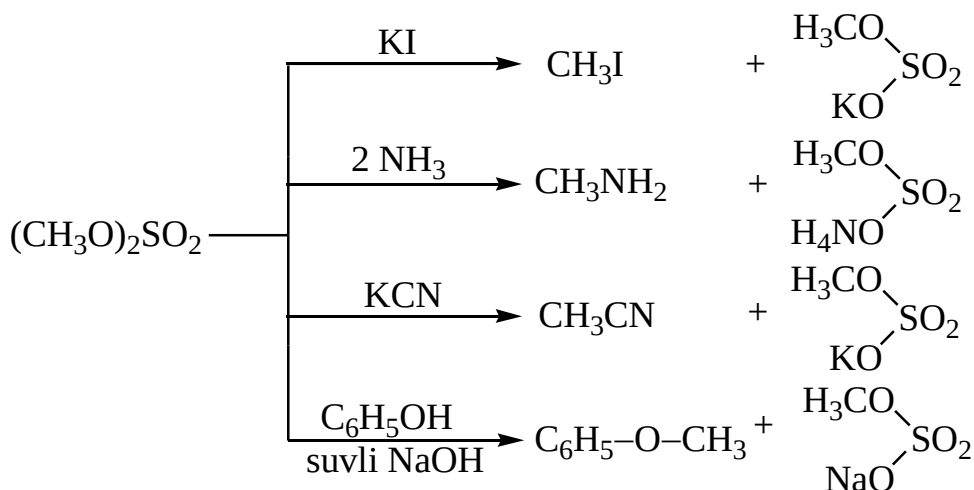
Dialkilsulfatlar olish uchun mo'l miqdordagi spirtga tutovchi sulfat kislota (oleum) ta'sir ettiriladi:



**Dimetilsulfat** 188<sup>0</sup>C 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:

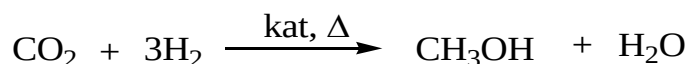


### Muhim vakillari

**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.

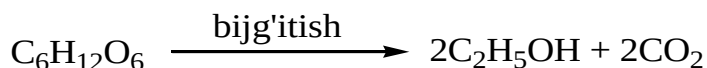
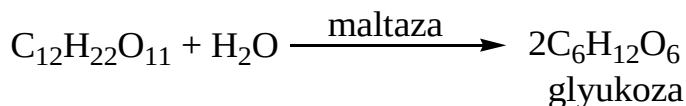
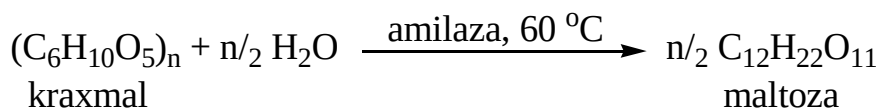
Hozirgi vaqtda metanolning asosiy miqdori CO ni past bosimda mis-ruxli katalizator ishtirokida gidrogenlash bilan olinadi.

Uni CO<sub>2</sub> va H<sub>2</sub> dan ham olish mumkin:



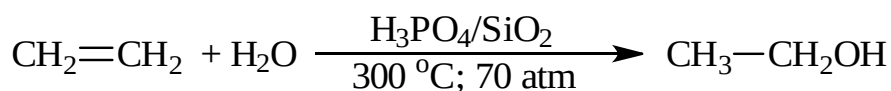
Metanol formaldegid, dimetilanilin, metilamin, murakkab efirlar, bo‘yoqlar, dorivor moddalar ishlab chiqarishda keng qo‘llaniladi. Metanol kuchli zahardir. **CH<sub>3</sub>OH**-metanol (karbanol, yog‘och spirt) 30gr miqdori odamni ko‘r qiladi, oshig‘i o‘ldiradi. Uni ichish mumkin emas.

**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:

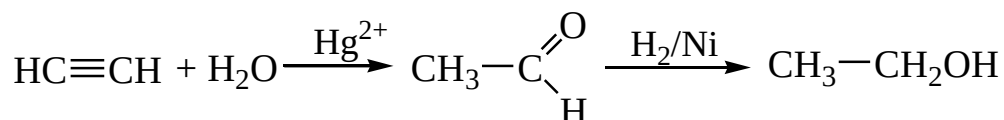


Bu usulda olingan etanol oziq-ovqat va farmatsevtika sohasida ishlatiladi.

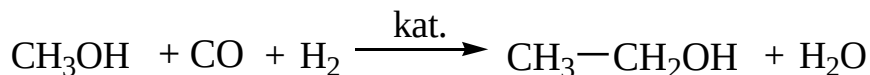
Sanoatda etanol etilenni katalizator (ortofosfat kislotasi bilan ishlov berilgan silikagel) ishtirokida gidratlash bilan ham olinadi:



Etil spirtni atsetilendan olish katta ahamiyatga ega:

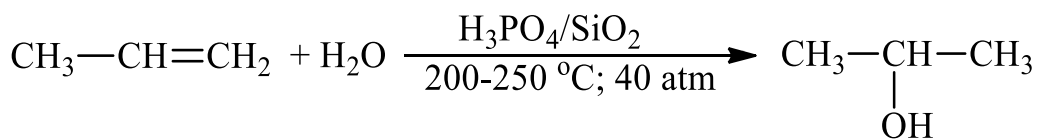


Etanolni metanol va CO dan olish yana bir dolzarb masaladir:



Etanol lak, dori, bo‘yoq va atir-upa mahsulotlari ishlab chiqarishda, shuningdek sintezlarda arzon erituvchi sifatida, sirka aldegid, sirka kislotasi, xloroform, xloral, dietil efir, karbon kislotalarning etil efirlari va boshqa moddalarni olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

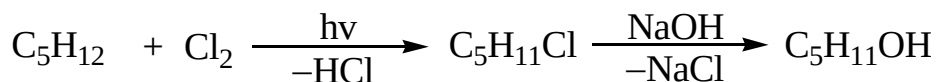
**Propanol-2** –sanoatda propilenni katalitik gidratlash bilan olinadi:



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:

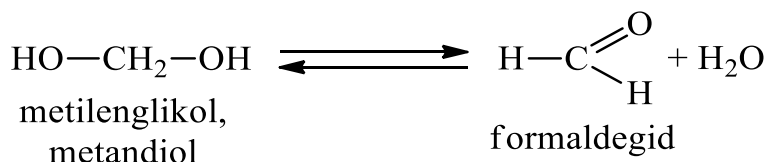


Amilenlarning sulfat kislota ishtirokida gidratlanishida ikkilamchi va uchlamchi amil spirtlar hosil bo‘ladi. Amil spirtlar va ularning efirlari erituvchi sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

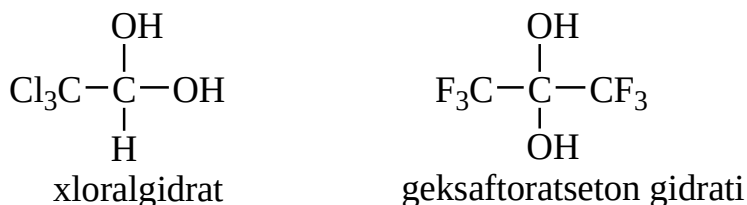
## 10-BOB. KO‘P ATOMLI SPIRTLAR. TO‘YINMAGAN SPIRTLAR.ODDIY EFIRLAR

### 10.1. Glikollar (alkandiollar)

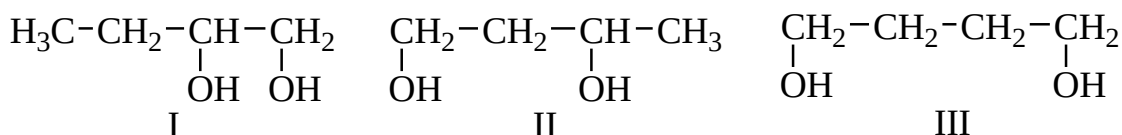
**Glikollar** alkanlarning turli uglerod atomlari bilan bog‘langan ikkita gidroksil guruhi bor hosilalaridir. Gidroksil guruhlari bitta uglerod atomi bilan bog‘langan *gem*-diollar beqaror bo‘lib, suvni oson ajratadi (Erlenmeyer qoidasi). Shuning uchun metandiol (metilenglikol) faqat suvdagi eritmalarda 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:



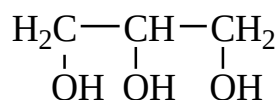
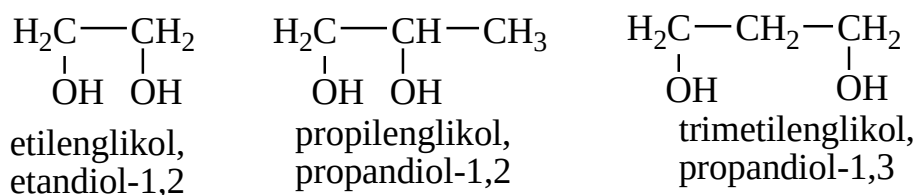
Glikollarning umumiy formulasi  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ . Gidroksil guruhlarning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, ular  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - va hokazo glikollarga bo‘linadi. OH-guruhlari  $\alpha$ -glikollarda (I) qo‘shni uglerod atomlari bilan bog‘langan,  $\beta$ -glikollarda (II) bir-biridan bitta uglerod atomi bilan,  $\gamma$ -glikollarda (III) esa ikkita uglerod atomi bilan ajratilgan bo‘ladi:



#### 10.1.1. Nomlanishi va izomeriyasi

Ratsional nomenklaturada  $\alpha$ -glikollarning nomlari tegishli etilen uglevodorodlar nomiga glikol so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi. Sistematik

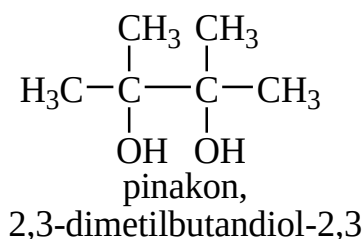
nomenklaturaga binoan nomlashda tegishli alkan nomiga diol qo'shimchasini qo'shib aytiladi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi o'rni raqam bilan ko'rsatiladi:



Propantriol

Glitserin

Gidroksil guruhleri qo'shni *uchlamchi*-uglerod atomlari bilan bog'langan diollarga **pinakonlar** deyiladi:

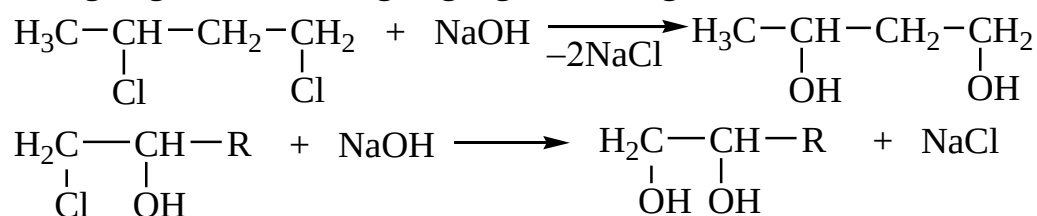


Glikollarning izomeriyasi uglerod skeletining tuzilishi va gidroksil guruhlarining zanjirdagi holatiga bog'liq. Masalan,  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_2$  tarkibli glikolning 6 ta tuzilish izomeri (1,2-, 1,3-, 1,4- va 2,3-butandiollar, 2-metil-1,2-propandiol va 2-metil-1,3-propandiol) bor.

### 10.1.2. Olinish usullari

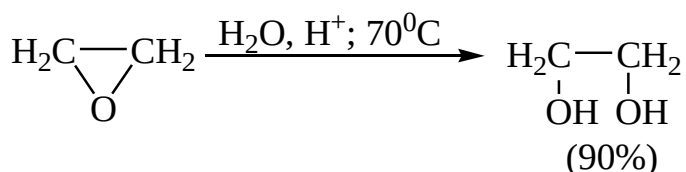
Glikollarni alkanollarning olinish usullari va maxsus usullar bilan olish mumkin.

1. Digalogenalkanlar va galogengidrinlarni gidrolizlash:

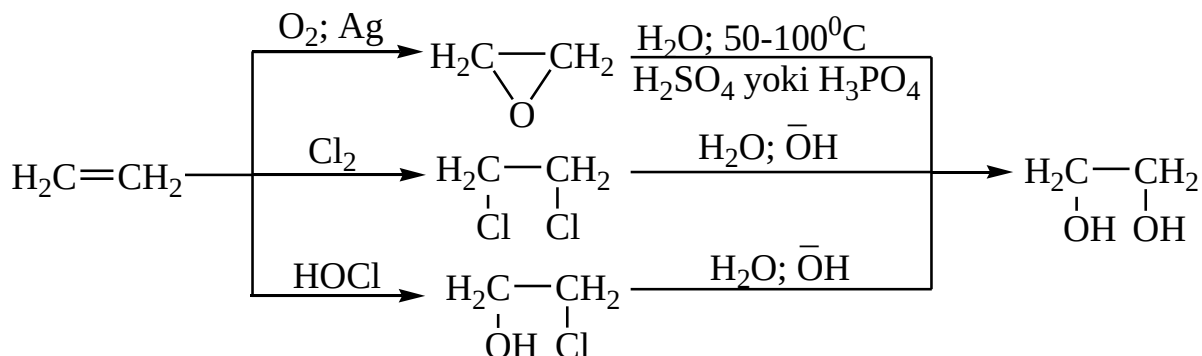


2. Alkenlarni gidroksillash (Vagner reaksiyasi, 120-bet).

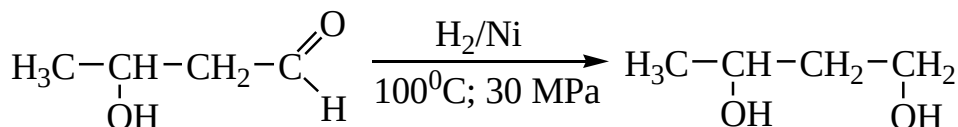
3. Etilenglikol sanoatda etilen oksidini sulfat kislotaning suvdagi 0,5 % li eritmasi bilan qizdirib olinadi:



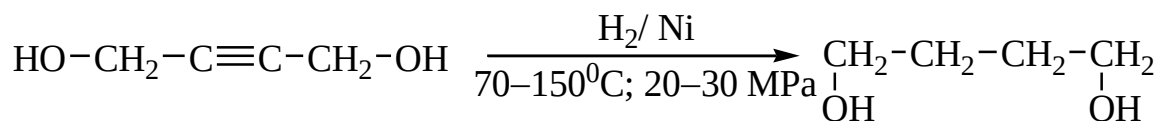
Etilenglikol etilendan quyidagicha ham olinishi mumkin:



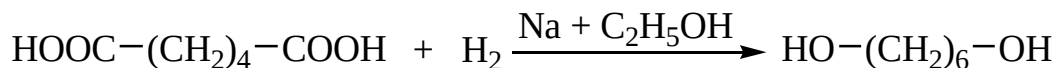
1,3-butandiol aldolni katalitik gidrogenlab olinadi:



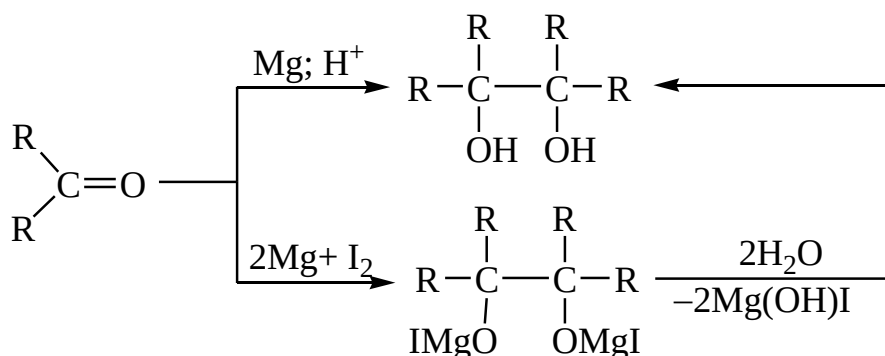
1,4-butandiolni olish uchun to'yinmagan glikollar gidrogenlanadi:



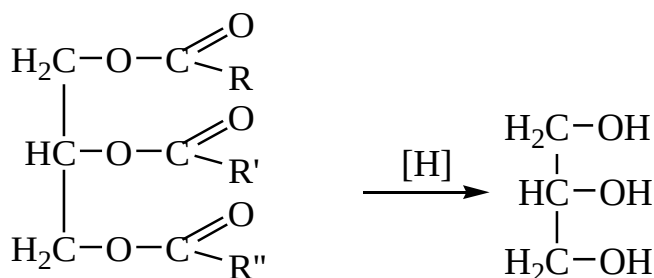
1,6-geksandiol sanoatda adipin kislotani gidrogenlash bilan olinadi:



Pinakonlar ketonlarga iod ishtirokida magniy ta'sir ettirish yoki ketonlarni kislota va metallar (Mg, Al, Zn, Na) bilan qaytarib olinishi mumkin:



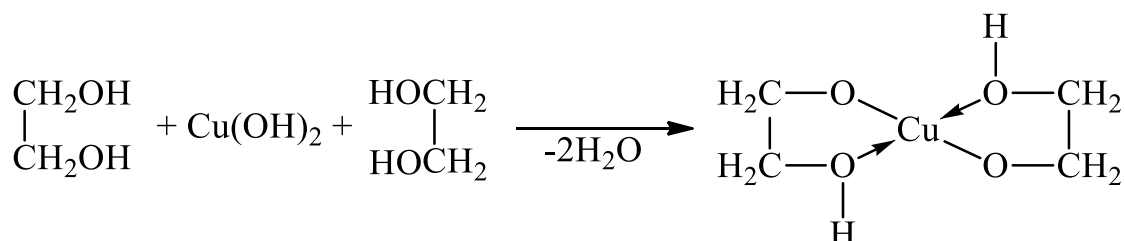
Yog'larning gidrolizlanishidan glitserin olinadi



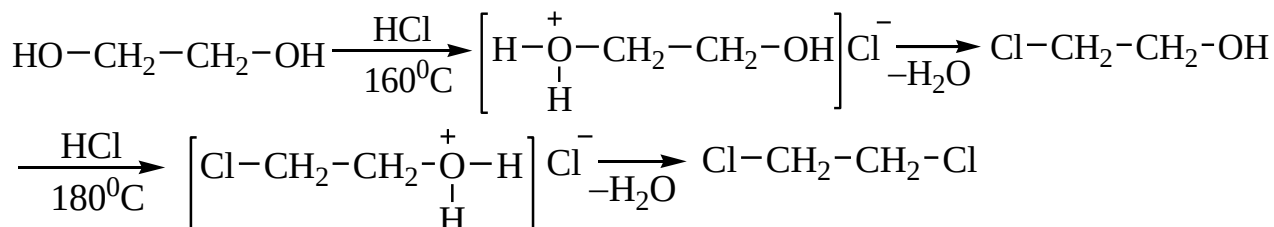
### 10.1.3. Xossalari

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:



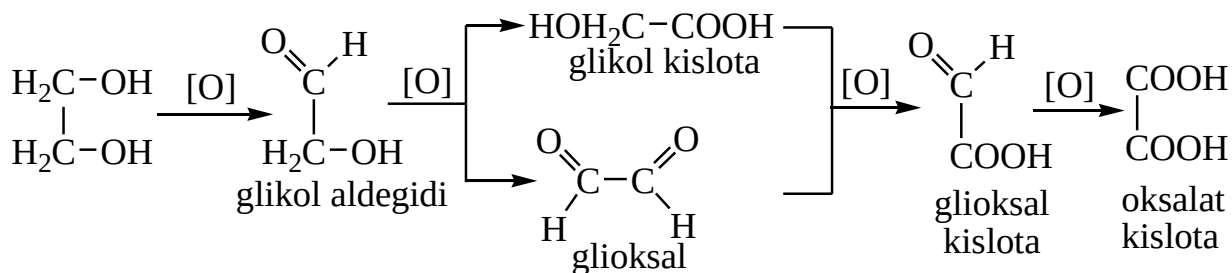
Glikollar alkanollar singari asos xossalari ham namoyon qiladi. Ular kuchli ma'dan kislotalar ta'sirida protonlanadi. Bu reaksiyalar yordamida bir yoki ikkala gidroksil guruhini galogenga almashtirish mumkin:



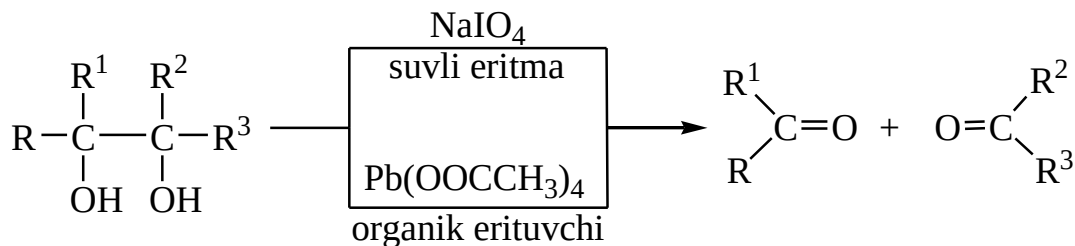
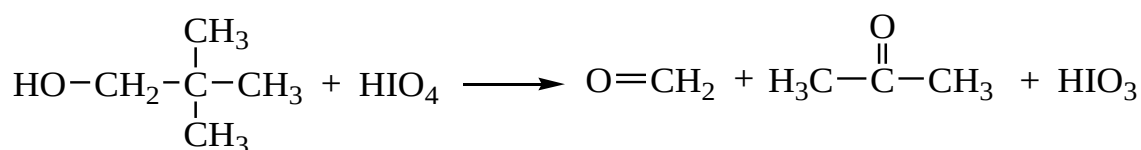
Glikollar alkanollarga nisbatan oson oksidlanadi. Reaksiya sharoiti, oksidlovchi va glikolning tuzilishiga qarab, turli mahsulotlar – aldegidlar, ketonlar,



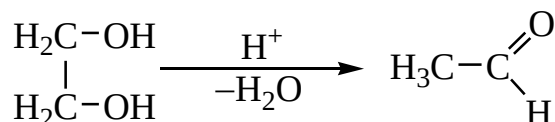
karbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, glikolni nitrat kislotasi bilan oksidlab, quyidagi birikmalarni ajratish mumkin:



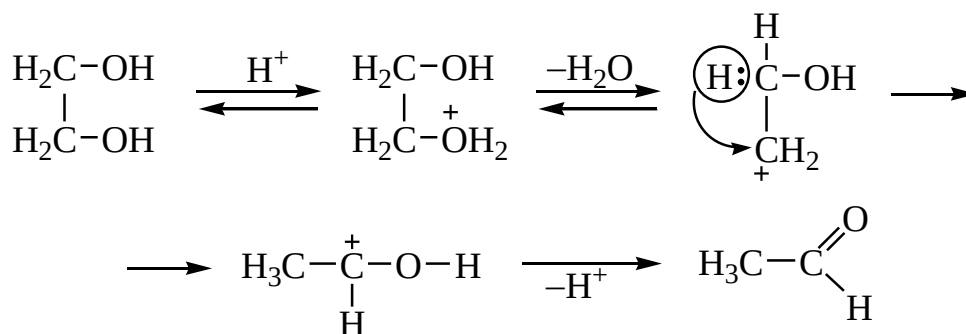
Vitsinal diollarni iodat kislotasi, periodatlar va qo'rg'oshintetraatsetat bilan oksidlaganda, gidroksil guruhlar bilan bog'langan uglerod atomlari orasidagi bog' uziladi va gidroksil guruhlar karbonilga aylanadi (Malaprad reaksiyasi):



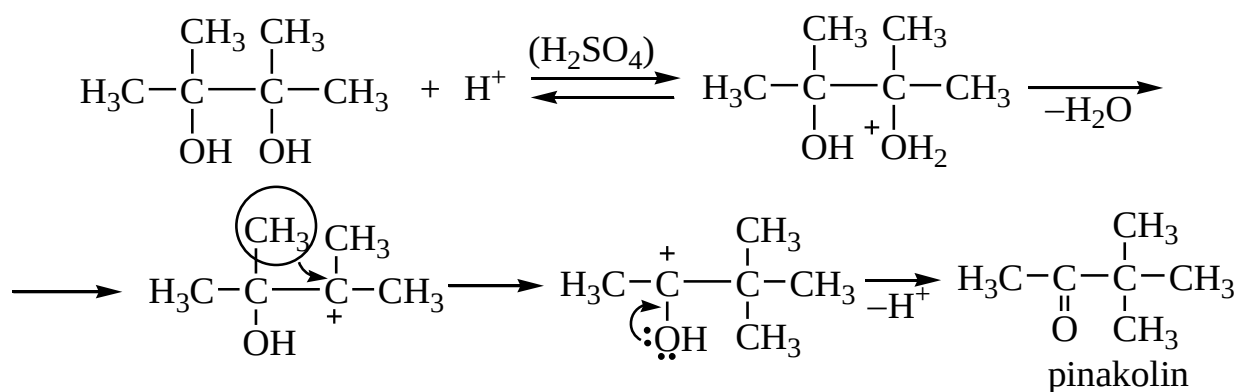
$\alpha$ -Glikollarning kuchli kislotalar ishtirokida ichki molekulyar degidratlanishidan karbonil birikmalar hosil bo'ladi:



Bu reaksiya karbokationning qayta guruhlanishi (gidrid-anionning siljishi) bilan boradi:

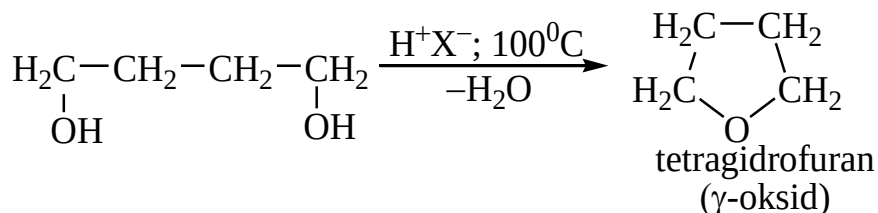
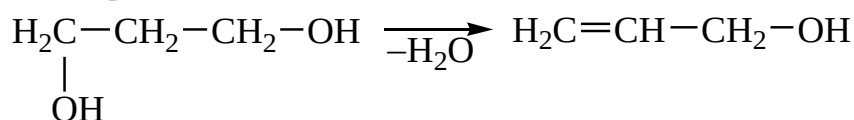


Pinakondan suvning ajralishi karbokationning skeletli qayta guruhlanishi (metil guruhining siljishi) bilan boradi:

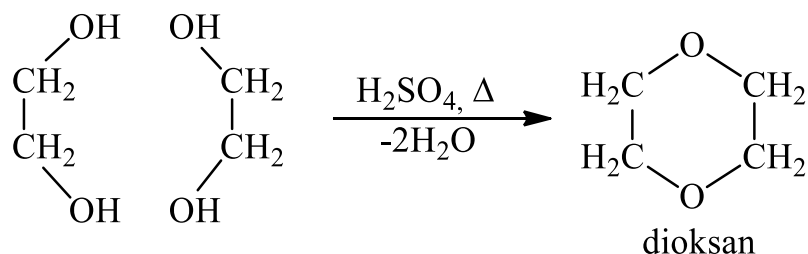


Bu reaksiya pinakolin qayta guruhlanishi deyiladi.

Degidratlanish natijasida  $\beta$ -glikollardan to'yinmagan spirtlar,  $\gamma$ -glikollardan esa ichki halqali efirlar hosil bo'ladi:

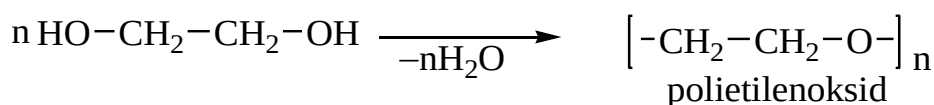
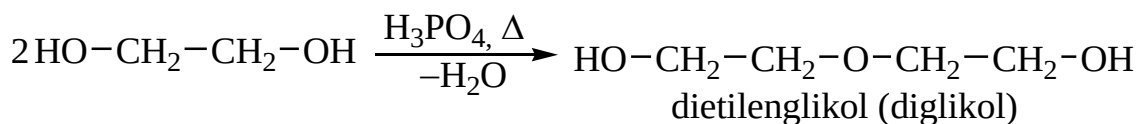


Etilenglikolning molekulararo degidratlanishidan halqali efir – dioksan hosil bo'ladi:

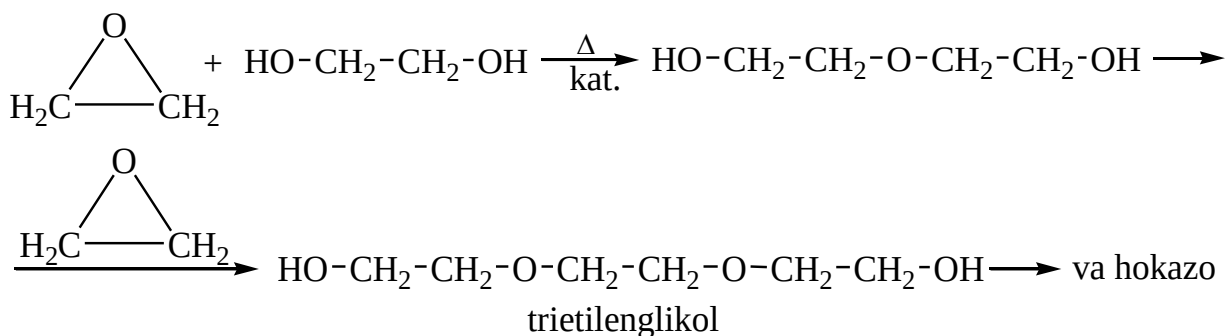


Hosil bo'lgan dioksan sanoatda eng yaxshi erituvchi sifatida keng qo'llaniladi.

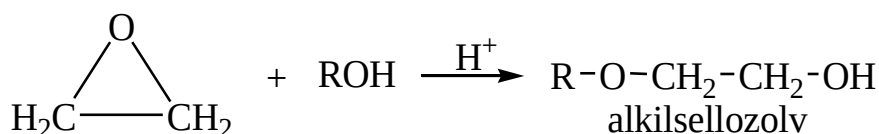
Etilenglikolni degidratlovchi agentlar bilan qizdirilganda, di- va polietilenglikollar hosil bo'ladi:



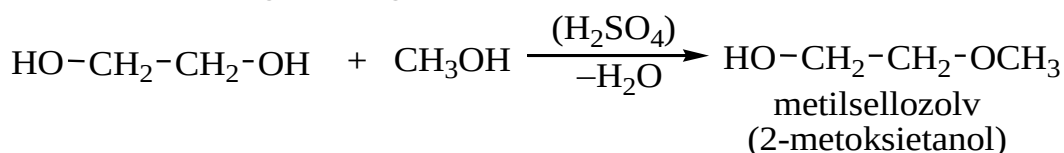
Di, tri va polietilenglikollar etilenoksid bilan etilenglikolning o'zaro ta'siridan ham olinadi:



Diglikol erituvchi sifatida ishlatiladi. Etilenglikolning monoefirlari (alkilsellozolvlar) etilenoksid va alkanollardan olinadi:

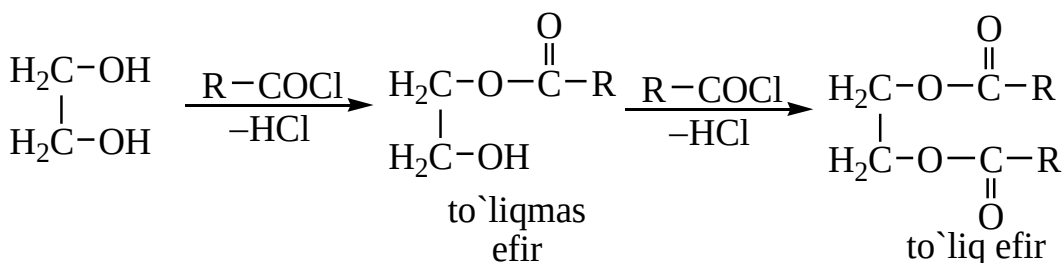


Sellozolvlarni  $\alpha$ -glikollarga alkanollarni ta'sir ettirib olish ham mumkin:



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 ( $-75^\circ\text{C}$  gacha) muzlaydi. Shuning uchun undan antifriz (radiatorlar uchun muzlamaydigan suyuqlik)lar tayyorlanadi.

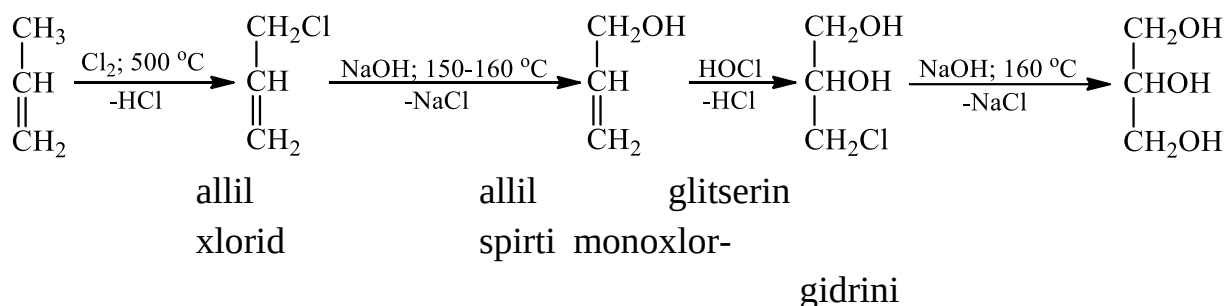
Butandiol-1,3 dan sanoatda butadiyen-1,3 va poliefirlar olinadi. Butandiol-1,4 polimerlar olish uchun monomer sifatida, organik sintezda esa xomashyo sifatida ishlatiladi. Geksandiol-1,6 polimerlar, poliefirlar va poliuretanlar olishda keng qo'llaniladi.

## 10.2. Glitserin

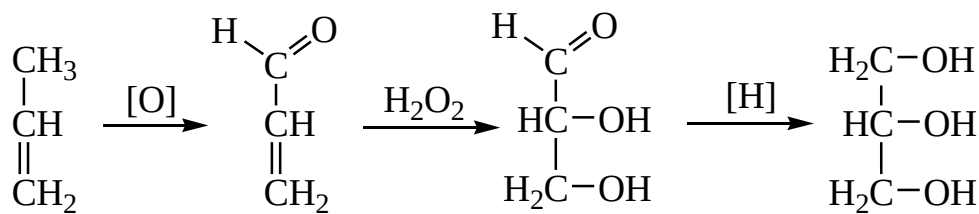
Glitserin (1,2,3-propantriol) – shirin ta'mli, rangsiz, suvda yaxshi eriydigan, siropsimon suyuqlik bo'lib, yog' va moylar tarkibiga kiradi. U quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Yog'larni gidrolizlash.

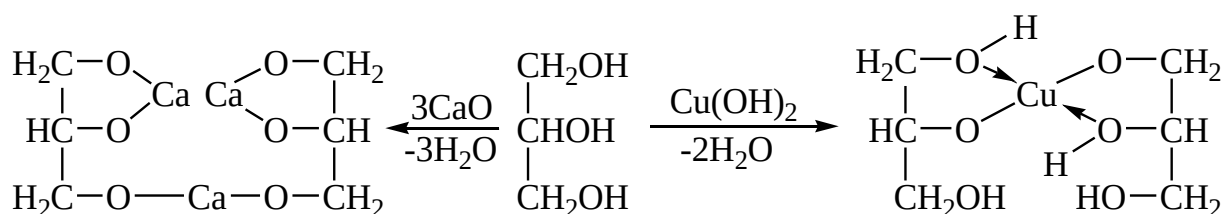
2. Propilendan olish (Vilyams, 1947-yil):



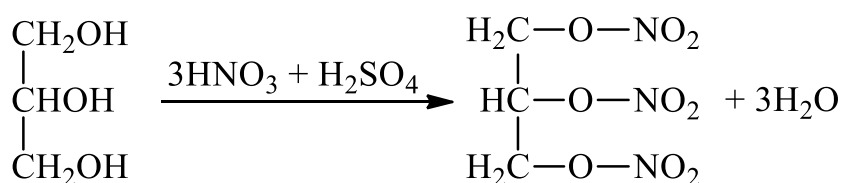
Propilenni yuqori haroratda, katalizator ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ishtirokida oksidlab olinadigan akroleindan sintez qilish:



Glitserin kimyoviy xossalari jihatidan etilenglikolga o'xshaydi. U etilenglikolga nisbatan kuchli OH-kislotalidir. Ishqoriy metallar, metall oksidlari va og'ir metallarning gidroksidlari bilan glitseratlar hosil qiladi:

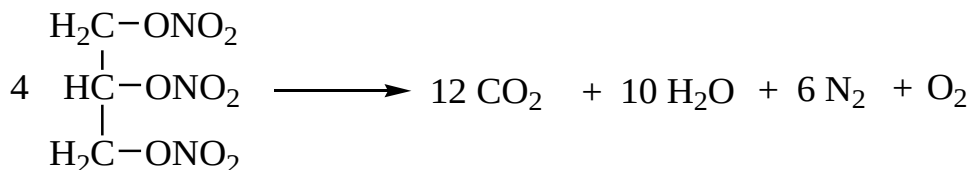


Glitseringa nitrolovchi aralashma (konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalarning aralashmasi) ta'sir ettirilganda, nitrat kislotaning murakkab efiri – glitserin trinitrati hosil bo'ladi (Sabrero, 1847-yil):



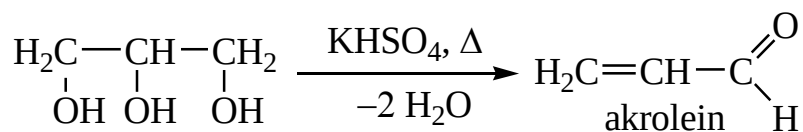
Glitserin trinitrat (ko'pincha bu birikma nitroglitserin deb noto'g'ri nomlanadi) – suvda erimaydigan, lekin spirta yaxshi eriydigan moysimon suyuqlik. U qizdirilganda yoki sal zarbadan ham katta kuch bilan portlaydi.

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.

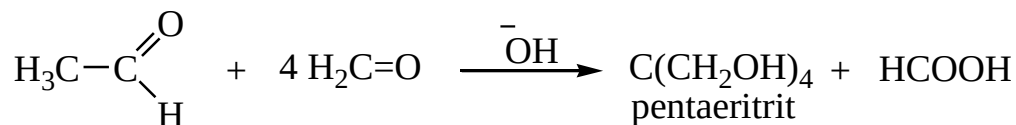
Glitserinni  $\text{KHSO}_4$  bilan qizdirganda akrolein hosil bo'ladi:



Glitserin plastmassalar ishlab chiqarishda, to'qimachilik, atir-upa, ko'ncilik, tibbiyotda va oziq-ovqat sanoatida, bosmaxona bo'yoqlari va portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. U antifrizlar, malhamlar, tormoz suyuqliklari va plastifikatorlar tarkibiga kiradi.

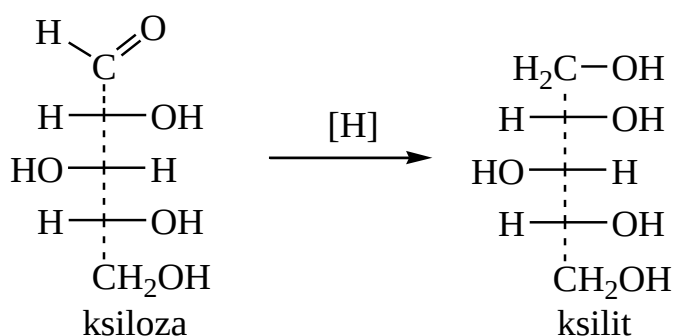
### 10.3. Ko'p atomli spirtlar

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:



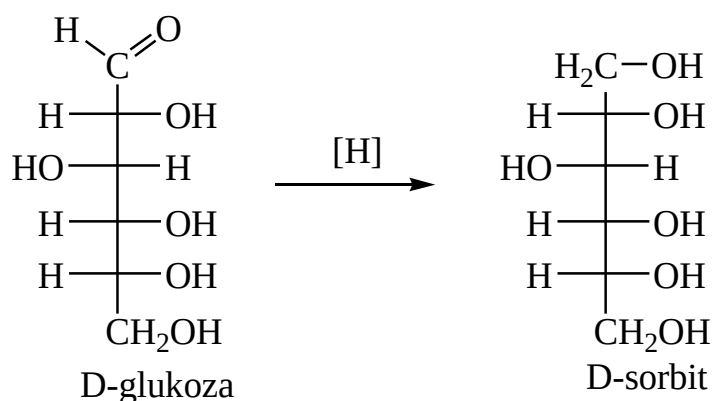
**Pentaeritrit** 263,5°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, alkanollarning barcha kimyoviy xossalarini (ajralish reaksiyalaridan tashqari) namoyon qiladi. U sanoatda poliefirlar va portlovchi moddalar (pentaeritrit tetranitrati) olishda ishlatiladi.

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.

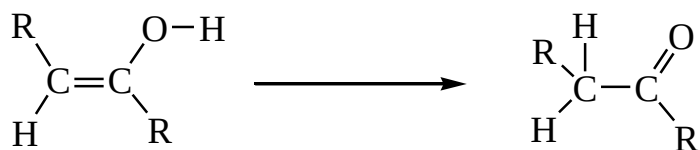
**D-sorbit** 110-111°C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan, shirin ta'mli modda bo'lib, ko'pchilik mevalarda (ayniqsa ryabina unga boy) uchraydi. U D-glyukozani NaBH<sub>4</sub> yoki katalizatorlar ishtirokida vodorod bilan qaytarganda hosil bo'ladi:



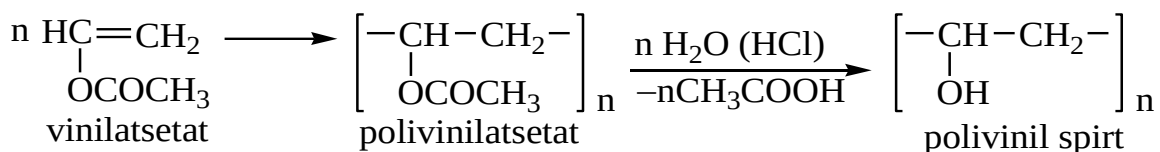
#### 10.4. To'yinmagan spirtlar

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:

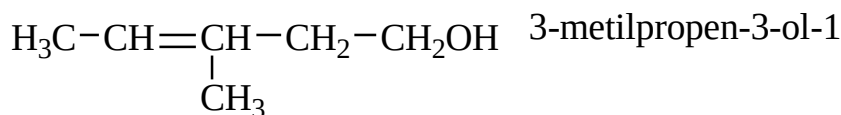


Polivinil spirti, hamda vinil spirtining oddiy va murakkab efirlari esa barqarordir. Shu sababdan polivinil spirti polivinilatsetatni gidrolizlab olinadi:

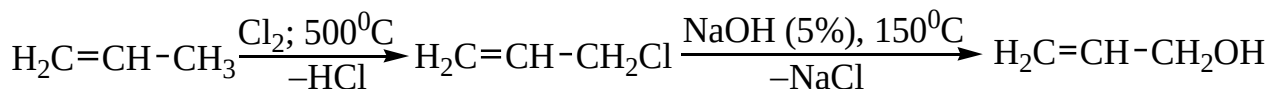


Gidroksil guruhlarining ko'pligi uchun polivinil spirt suvda eriydi. Polivinilatsetat va polivinil spirt xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llaniladi.

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 spirt dan 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.

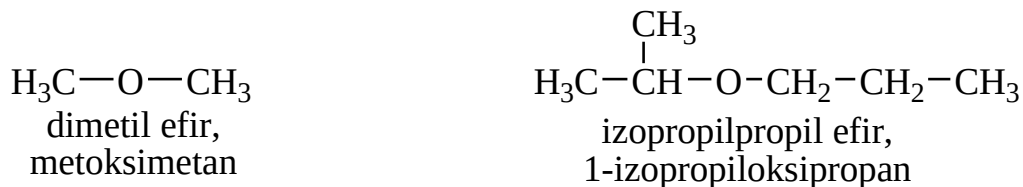
### 10.5. Oddiy efirlar

Oddiy efirlarda ikkita bir valentli uglevodorod radikali kislorod atomi bilan bog'langan. C-O bog'idagi uglerod atomining gibridlanganligiga qarab, ular  $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{O}$ ,  $\text{C}_{(\text{sp}^2)}-\text{O}$  va  $\text{C}_{(\text{sp})}-\text{O}$  bog'ini tutgan oddiy efirlarga bo'linadi.  $\text{C}_{(\text{sp}^3)}-\text{O}$  bog'ini tutgan oddiy efirlardan dialkil efirlar va halqali efirlar bilan tanishamiz.

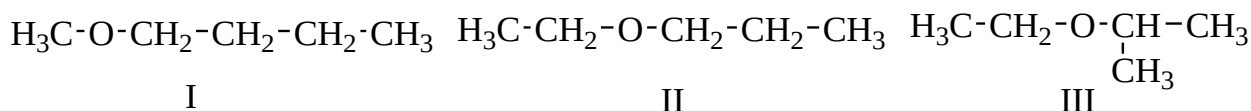
Dialkil efirlarning umumiy formulasi  $\text{R}-\text{O}-\text{R}$  yoki  $\text{R}-\text{O}-\text{R}^I$ . Ikkita bir xil uglevodorod radikalini tutgan dialkil efirlar simmetrik, ikki xil uglevodorod radikalidan tashkil topgan efirlarga esa aralash dialkil efirlar deyiladi.

### 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:

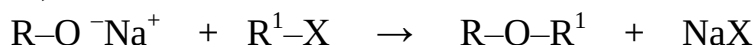


I va II bir-biriga metamer. I va II III dan uglerod skeletining tuzilishi bilan farq qiladi.

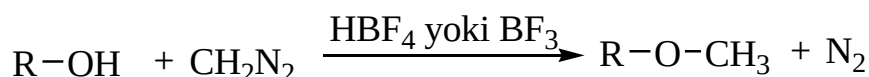
### 10.5.2. Olinishi

Dialkil efirlar quyidagi usullar bilan olinadi:

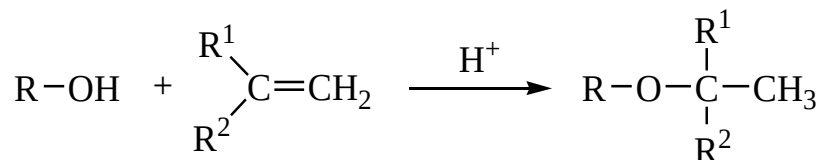
1. Alkogolyatlarga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlarni ta'sir ettirish (Vilyamson sintezi):



2. Alkanollarni diazometan bilan metillash:



3. Alkanollarni kislotalar ishtirokida alkenlar bilan alkillash (sanoat usuli):



3. Alkanollarni degidratlash (alkanollar mavzusiga qarang).

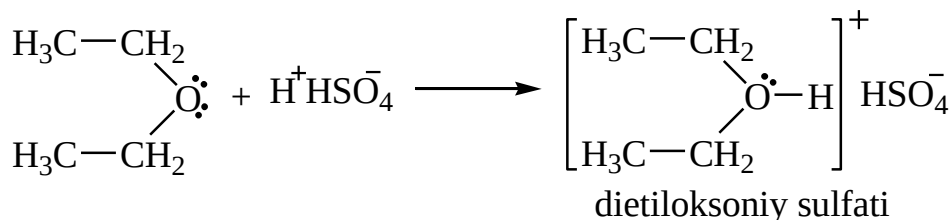
### 10.5.3. Xossalari

Dimetil efir  $-23^\circ C$  da va etilmetil efiri  $10,8^\circ C$  da qaynaydigan odatdagi sharoitda gaz moddalar. Boshqa dialkil efirlar tegishli alkanollarga nisbatan past haroratda qaynaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqliklardir. Ular inert

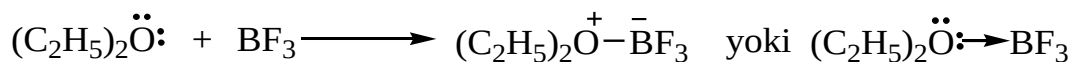


moddalar bo'lib, gidrolizlanmaydi. Sovuqda natriy metali,  $\text{PCl}_5$  va ko'pchilik suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

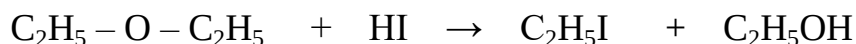
Dialkil efirlar alkanollar singari kuchsiz asos xossalariga ega bo'lib, kuchli kislotalar (masalan,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  va  $\text{HBr}$ ) ta'sirida beqaror oksoniy tuzlarini hosil qiladi:



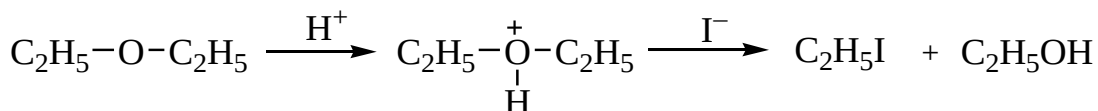
Dialkil efirlarga Lyuis kislotalari ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  va hokazo) ta'sir ettirganda barqaror koordinatsion komplekslar (efiratlar) hosil bo'ladi:



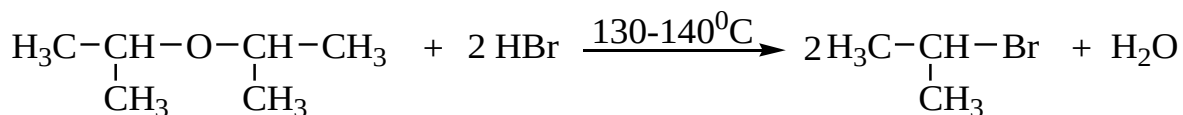
Bu efirlarda kislorod atomining umumlashmagan elektron jufti hisobiga donor-akseptor (koordinatsion) bog' hosil bo'ladi. Konsentrlangan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va  $\text{HI}$  ta'sirida, shuningdek, Lyuis kislotalari ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) bilan qizdirilganda dialkil efirlarning C-O bog'i uziladi. Konsentrlangan iodid kislota hatto sovuqda ham dialkil efirlarni parchalaydi:



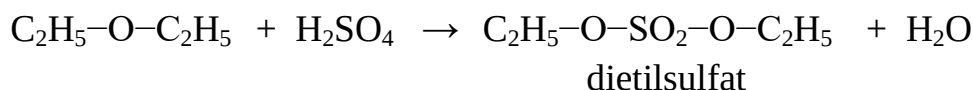
Bu reaksiyada dastlab kislota protoni efirga birikib, protonlangan efirga aylanadi. So'ngra iod ioni protonlangan efirga nukleofil hujum qilib, reaksiyaning oxirgi mahsulotlarini hosil qiladi:



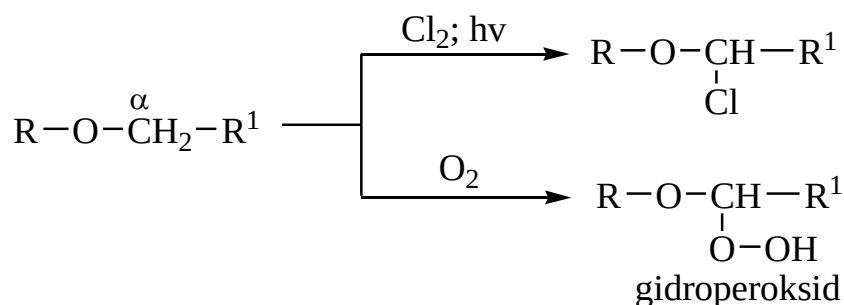
Agar dialkil efirlar bilan konsentrlangan bromid kislota reaksiyasi qizdirish bilan olib borilsa, ikki molekula alkil bromid hosil bo'ladi:



Konsentrlangan sulfat kislota hatto sovuqda ham dialkil efirlarni parchalaydi:



Dialkil efirlar erkin radikalli xlorlanish va avtooksidlanish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Bu reaksiyalar  $\alpha$ -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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ustida 300°C da degidratlab 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<sub>3</sub> ishtirokida propen bilan alkallab olinadi. Avtomobil yoqilg'isiga antidetonator sifatida qo'shiladi.

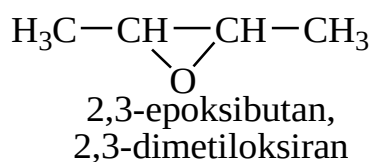
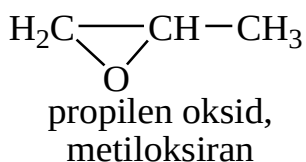
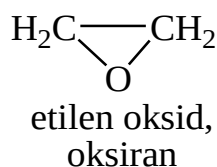
## 10.6. Halqali oddiy efirlar

Halqali oddiy efirlar alkandiollarning efir bog'i tutgan hosilalaridir. Ular halqaning kattaligi va kislorod atomlarining soniga qarab, bir necha guruhga bo'linadi. Biz ulardan epoksidlar, tetragidrofuran, 1,4-dioksan va kraun-efirlar bilan tanishamiz.

### Epoksidlar (alkenoksidlar)

#### 10.6.1. Nomlanishi

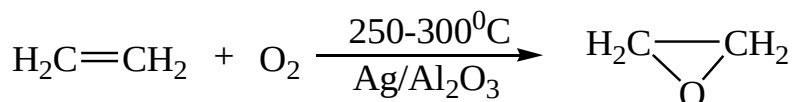
Bu uch a'zoli halqali oddiy efirlar geterotsiklik birikmalar nomenklaturasiga binoan oksiranlar deyiladi. Oddiy vakillari uchun etilen oksid va propilen oksid nomlari saqlangan. Epoksidlarni nomlashda tegishli alkan nomiga epoksi so'zi qo'shiladi:



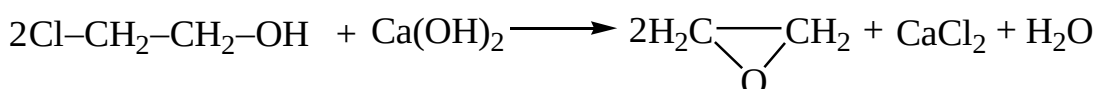
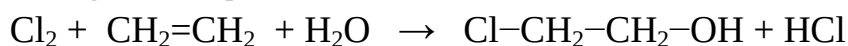
### 10.6.2. Olinishi

Etilen oksid sanoatda etilendan ikki usulda olinadi:

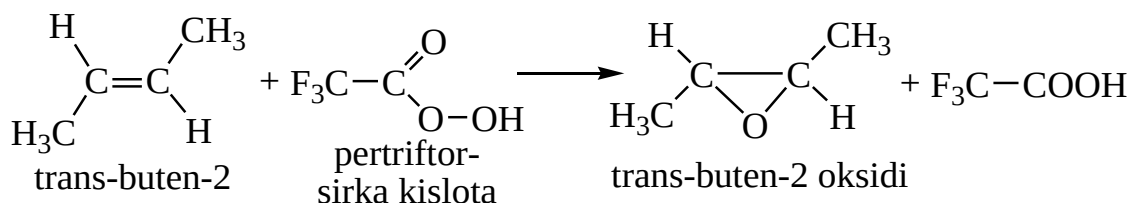
1. Etilenni havo kislorodi bilan tarkibida kumush tutgan katalizator ishtirokida oksidlash:



1. Etilenxlorgidrin orqali:



3. Epoksibirikmalar alkenlarni perkarbon kislotalar (R-COOOH) bilan oksidlab olinadi:

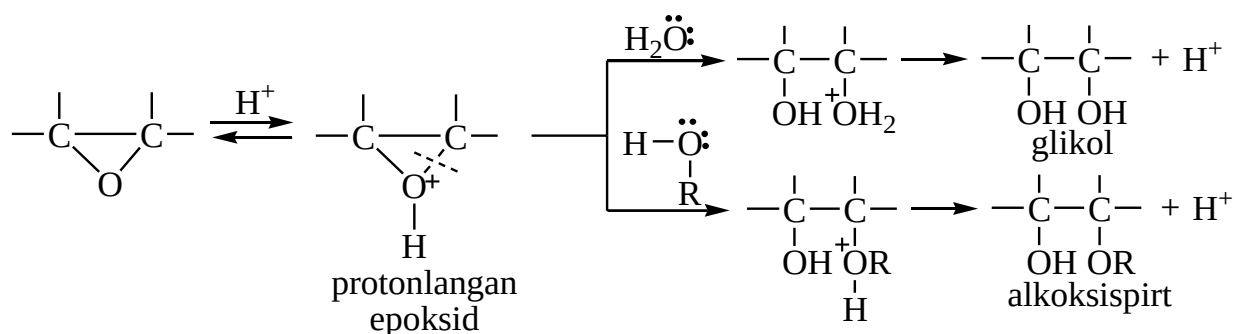


### 10.6.3. Xossalari

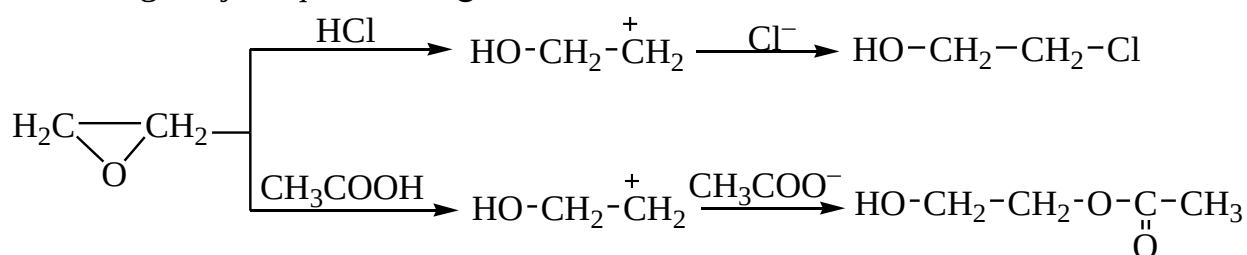
**Etilen oksid** 10,7<sup>0</sup>C da qaynaydigan, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan efir hidli, rangsiz suyuqlik. Dialkil efirlardagi C-O-C valent burchagi 109-112<sup>0</sup> ga, katta kuchlanishli epoksid halqasidagi valent burchaklar esa ~ 60<sup>0</sup> ga teng:



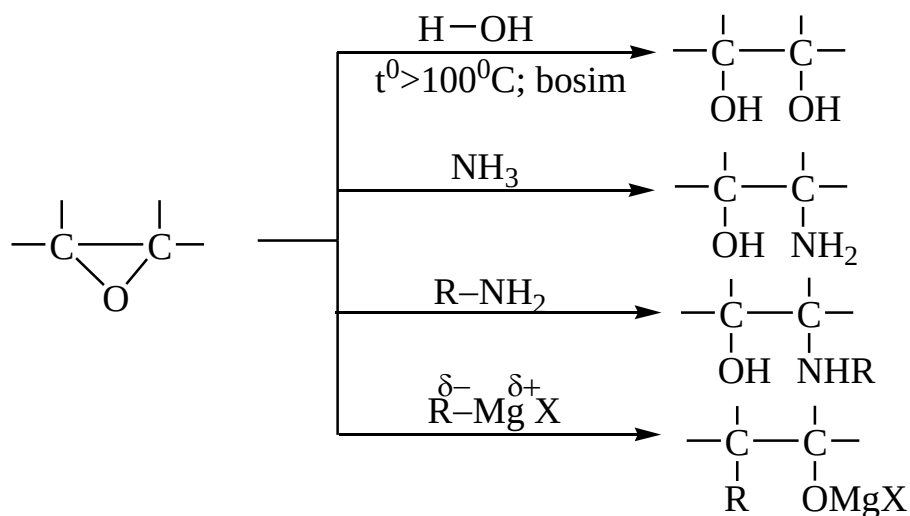
Atomlar epoksid halqasida joylashganda atom orbitallar dialkil efirlardagidek maksimal emas, balki qisman qoplanadi. Demak epoksidlardagi bog‘lar dialkil efirlardagi bog‘lardek mustahkam emas. Shuning uchun epoksidlar nukleofil va elektrofil reagentlar bilan dialkil efirlarga nisbatan reaksiyaga juda oson kirishadi. Kislotalar (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yoki H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) katalizatorligida epoksidlar halqasi oson ochiladi. Chunki kislota protoni ta’sirida hosil bo‘ladigan protonlangan epoksidlarga nukleofillar hujumi osonlashadi:



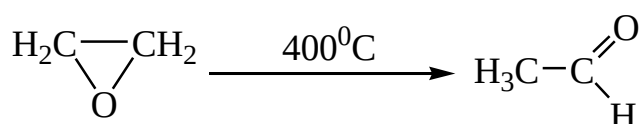
Suvsiz kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda oldin vodorod ionni epoksid kislorodiga hujum qiladi, so'ngra esa kislota anioni birikadi:



Epoksidlar katalizatorsiz kuchsiz nukleofillar (masalan, suv) bilan yuqori harorat va bosimda kuchli nukleofillar (ammiak, aminlar, metallorganik birikmalar) bilan esa odatdagi sharoitda reaksiyaga kirishadi:

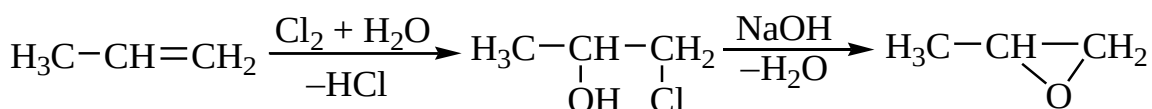


Termik beqaror bo'lganligidan etilen oksid 400<sup>0</sup>C da sirka aldegidga izomerlanadi:



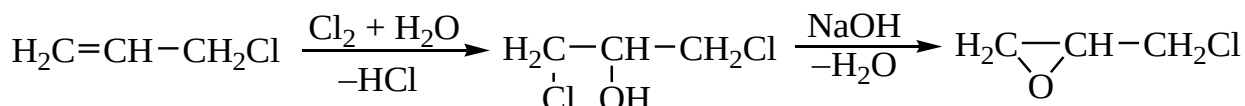
Etilen oksid muhim sanoat mahsuloti bo'lib, organik sintezda, ayniqsa, erituvchilar va sirt-faol moddalar olishda keng qo'llaniladi.

**Propilen oksid** 34,30C da qaynaydigan, suvda spirt va efirda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, propendan olinadi:



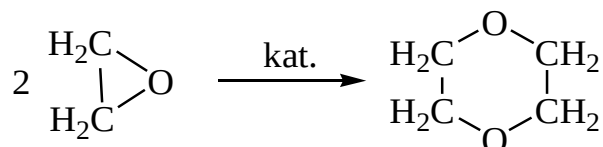
Molekulasida bitta asimmetrik uglerod atomi borligidan, propilenoksid ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi. U polipropilenoksid olishda, turli sintezlarda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

**Epixlorgidrin (3-xlor-1,2-epoksipropan).** Allil xloriddan olinadi:

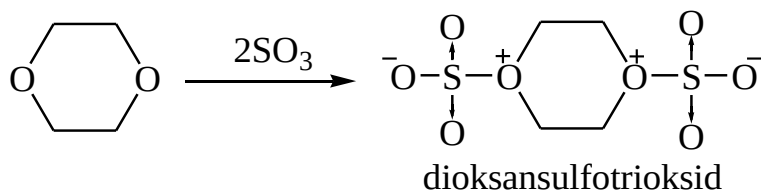


Asimmetrik uglerod atomi borligi uchun ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi. Uning ratsemati 110°C da qaynaydigan, xloroform hidli suyuqlik. Epixlorgidrin molekulasidagi faol epoksid halqasi va C-Cl bog'i hisobiga reaksiyalarga oson kirishadi. U epoksid smolalar olishda keng ishlatiladi.

**1,4-dioksan** 101,3°C da qaynaydigan, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan kuchsiz hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, etilenglikoldan kislota ta'sirida yoki etilenoksiddan olinadi:

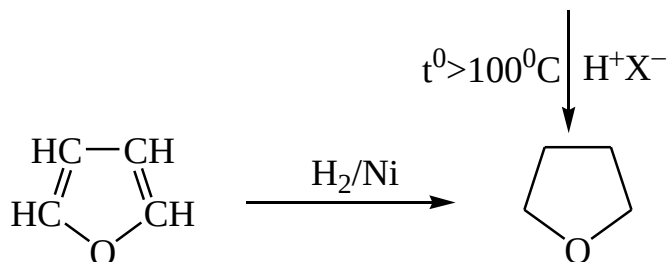
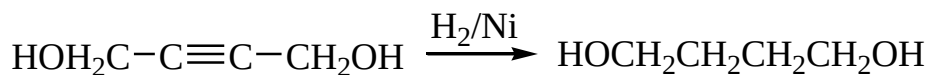


1,4-dioksan Br<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, ICl va boshqa anorganik moddalar bilan kristall donor-akseptor komplekslarni hosil qiladi:

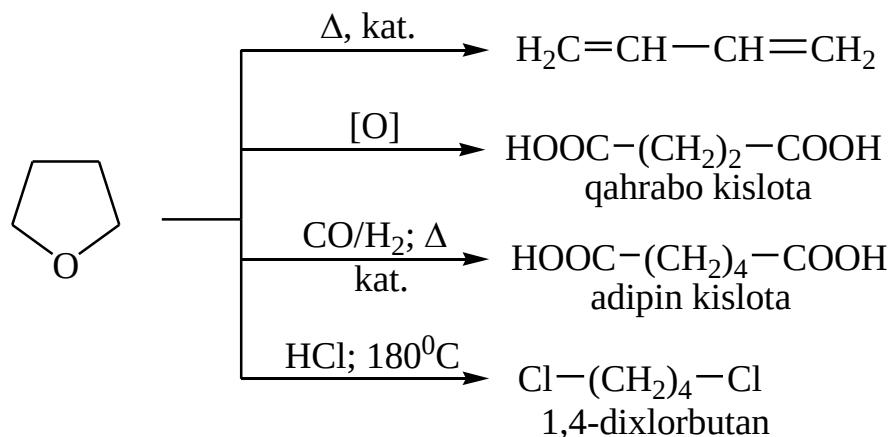


Dioksan sulfotrioksid neytral modda bo'lib, atsidofof organik birikmalarni sulfolovchi reagent sifatida ishlatiladi. 1,4-Dioksan yaxshi erituvchidir.

**Tetragidrofuran** 65,7°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:

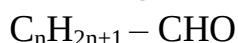


## 11-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR

### 11.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Molekulasida karbonil (okso-) guruh  $>C=O$  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.

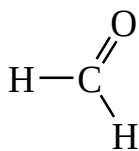
To'yingan aldegidlar uglevodorod radikali bilan bog'langan aldegid guruhi  $-CHO$  ni tutgan moddalardir. Ularning umumiy formulasi:



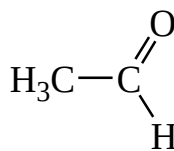
Ikkita uglevodorod radikali bilan bog'langan karbonil guruhi bor moddalarga ketonlar deyiladi. To'yingan ketonlarning umumiy formulasi:



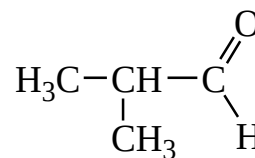
Aldegidlarning tarixiy nomlari, ular oksidlanganda hosil bo'ladigan tegishli karbon kislotalar nomidagi kislota so'zini aldegid so'zi bilan almashtirib hosil



qilinadi: chumoli aldegid

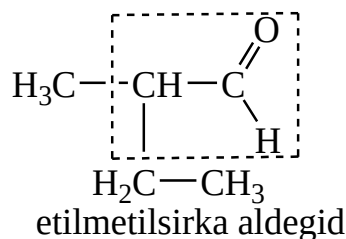
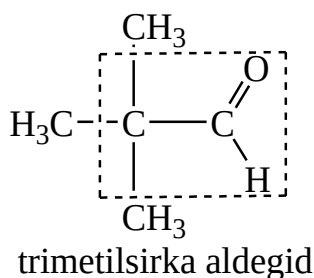


sirka aldegid

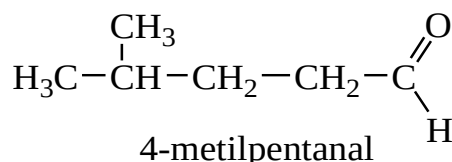
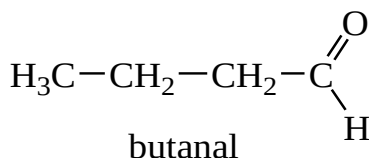


izomoy aldegid

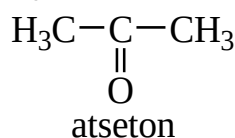
Ratsional nomenklaturada murakkab aldegidlar sirka aldegidning hosilasi deb qaraladi:



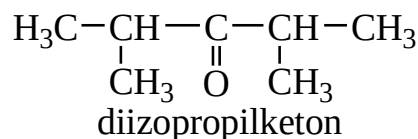
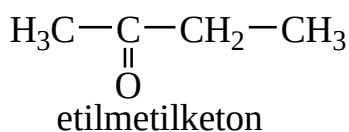
Sistematik nomenklaturaga ko'ra aldegidlarning nomlari tegishli alkan nomiga **-al** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi:



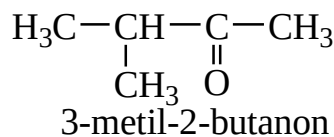
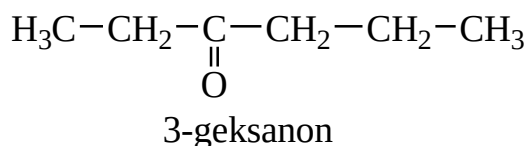
Ayrim ketonlarning trivial nomlari hozir ham ishlatiladi:



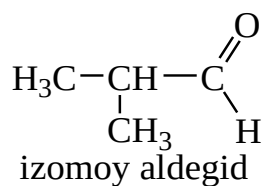
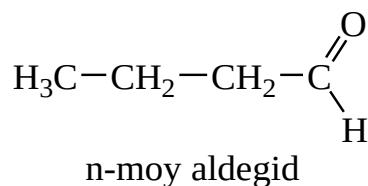
Ratsional nomenklatura bo'yicha ketonlarning nomlari karbonil guruhi bilan bog'langan uglevodorod radikallari nomiga keton so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



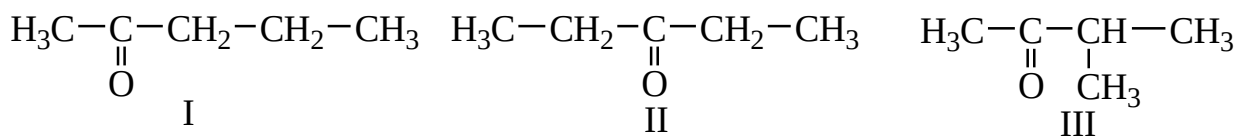
Sistematik nomenklaturaga ko'ra ketonlarning nomlari tegishli uglevodorod nomiga **-on** qo'shimchasini qo'shish bilan hosil qilinadi va karbonilning zanjirdagi holati raqam bilan ko'rsatiladi. Raqamlash karbonil zanjir chetiga yaqin tomondan boshlanadi:



Aldegidlar izomeriyasi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq. Bu radikal normal yoki izotuzilishli bo'lishi mumkin:



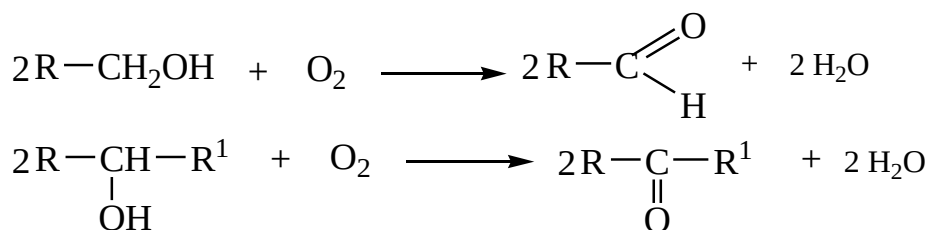
Ketonlarning izomeriyasi uglevodorod radikallarining tuzilishi va karbonil guruhining zanjirdagi holatiga (metameriya) bog'liq. Masalan,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  tarkibli ketonning quyidagi izomerlari bor:



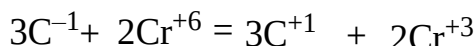
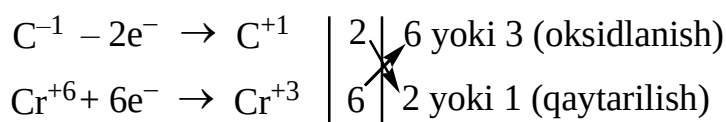
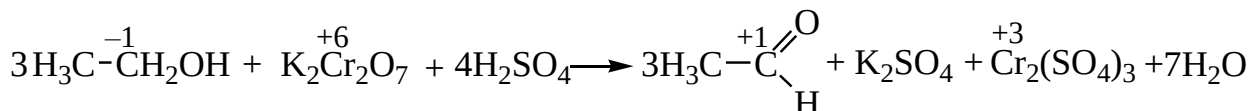
I va II izomerlar bir-biriga metamerdir.

## 11.2. Olinish usullari

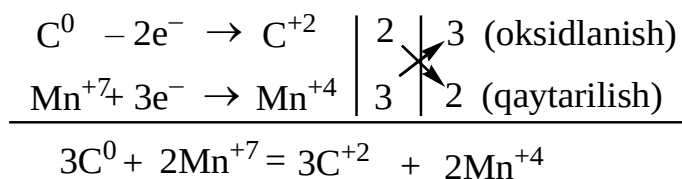
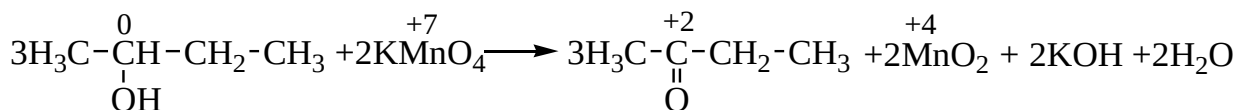
**1. Spirtlarni oksidlash va degidrogenlash.** Birlamchi spirtlar oksidlanganda aldegidlar, ikkilamchi spirtlar oksidlanganda esa ketonlar hosil bo‘ladi. Spirtlarni oksidlash reaksiyalari gaz va suyuq fazalarda olib boriladi. Gaz fazasida oksidlash uchun spirt bug‘ining havo bilan aralashmasi 300-600°C da katalizator (Cu, Zn) ustidan o‘tkaziladi:



Spirtlarni suyuq fazada oksidlash uchun  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , va boshqa oksidlovchilar ishlatiladi. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarga oksidlovchilar ta’sir ettirilganda sodir bo‘ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga misollar keltiramiz:

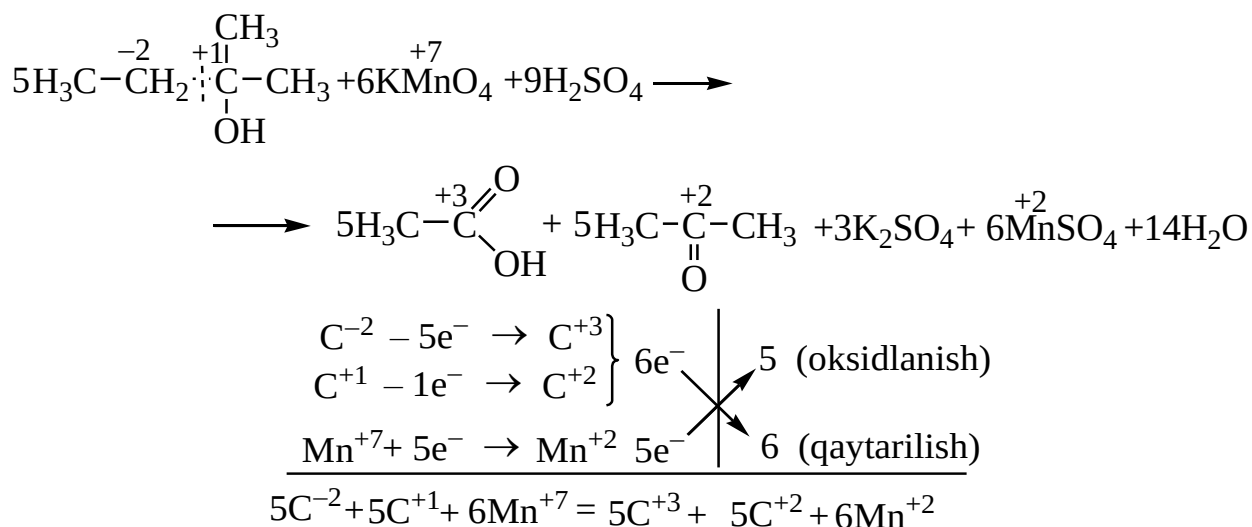


Hosil bo‘lgan aldegidlarning oksidlanib, karbon kislotalarga aylanmasligi uchun ularni reaksiya muhitidan tezda chiqarish lozim.

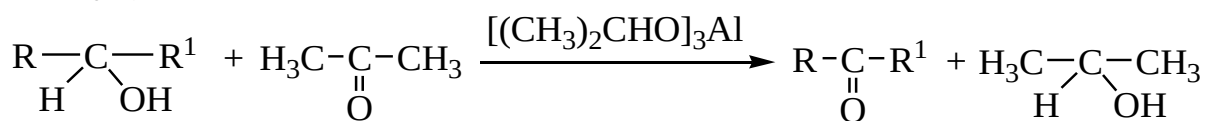




Uchlamchi spirtlar qiyin oksidlanadi va oksidlanish C-C bog'ining uzilishi bilan boradi. Reaksiya natijasida dastlabki olingan spirtga nisbatan uglerod atomlarining soni kam bo'lgan kislota va ketonlar aralashmasi hosil bo'ladi:



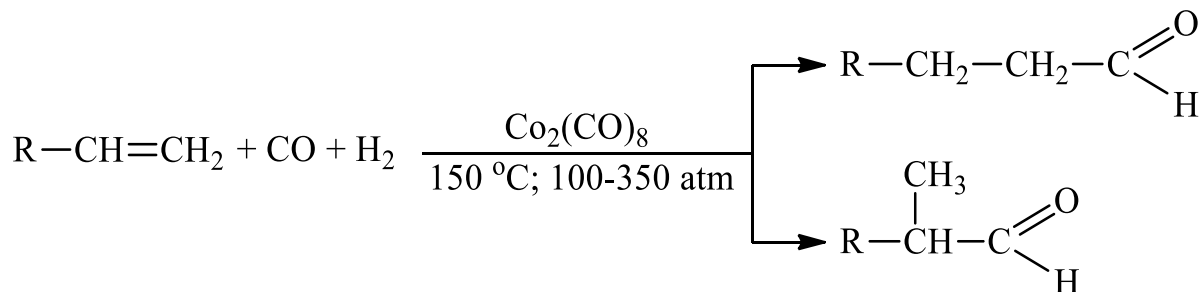
Ikkilamchi spirtlar alyuminiy izopropilat yoki uchlamchi butilat ishtirokida atseton bilan reaksiyaga kirishganda, ketonlar hosil bo'ladi (Oppenauer reaksiyasi, 1937-yil):



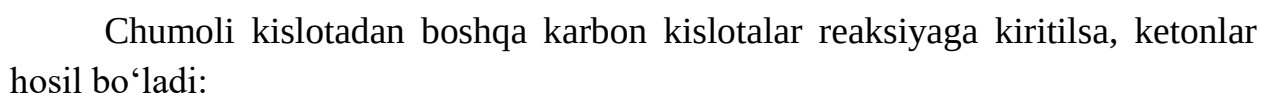
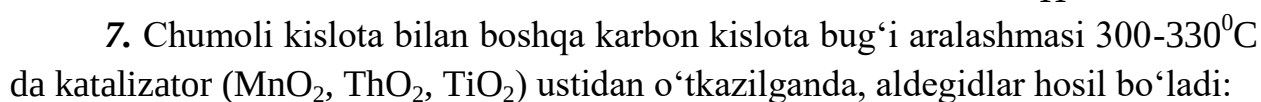
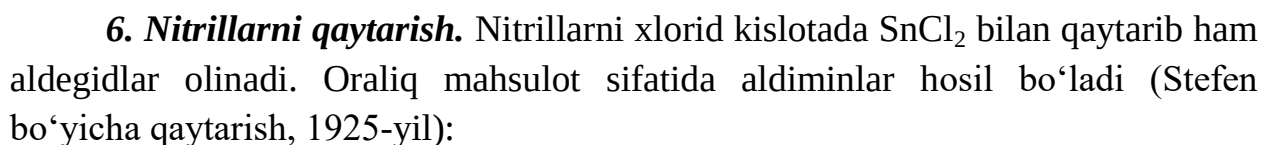
## 2. Alkenlarni oksidlash va ozonlash

## 3. Alkinlarni gidratlash

**4 Oksosintez.** Texnikada aldegidlar CO va H<sub>2</sub> ni alkenlarga to'g'ridan-to'g'ri biriktirish (oksosintez) bilan olinadi. Reaksiya 100-200<sup>0</sup>C va 150-250 atm bosimda kobalt yoki nikel katalizatorlari (masalan, Co+ ThO<sub>2</sub>+MgO) ishtirokida olib boriladi. Bu usul bilan etilendan propion aldegid, etilen gomologlaridan esa normal va izotuzilishli aldegidlarning aralashmasi hosil bo'ladi:

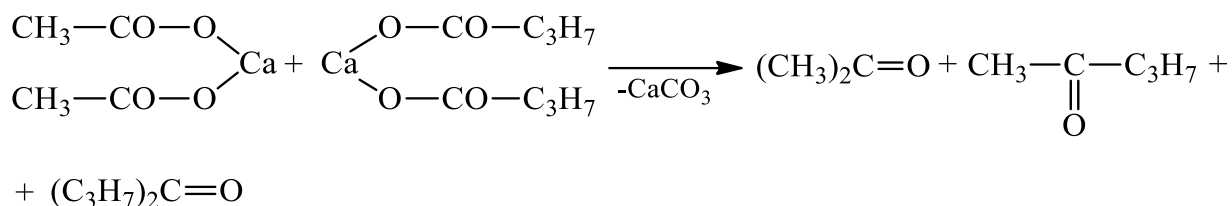


**5. Xlorangidridlarni qaytarish.** Karbon kislotalarni aldegidlargacha to'g'ridan-to'g'ri qaytarish qiyin. Shuning uchun ham ularning xlorangidridlarini palladiy ishtirokida qaytarib aldegidlar olinadi (Rozenmund reaksiyasi, 1918-yil):


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O} \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Ca} + \text{Ca} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{O}-\text{CO}-\text{H} \\ \text{O}-\text{CO}-\text{H} \end{array} \longrightarrow 2\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array} + 2\text{CaCO}_3$$
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{Mn} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{MnCO}_3$$

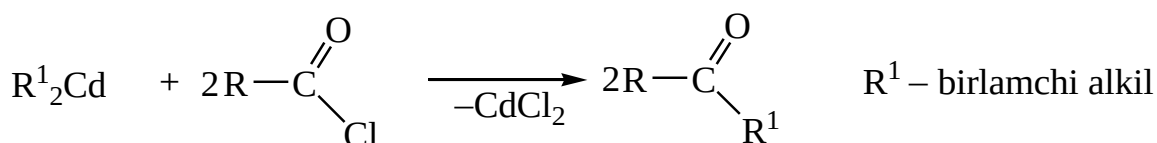
marganets propionati

Ikki xil karbon kislota tuzlari aralashmasi piroliz qilinganda uch xil keton hosil bo'ladi:



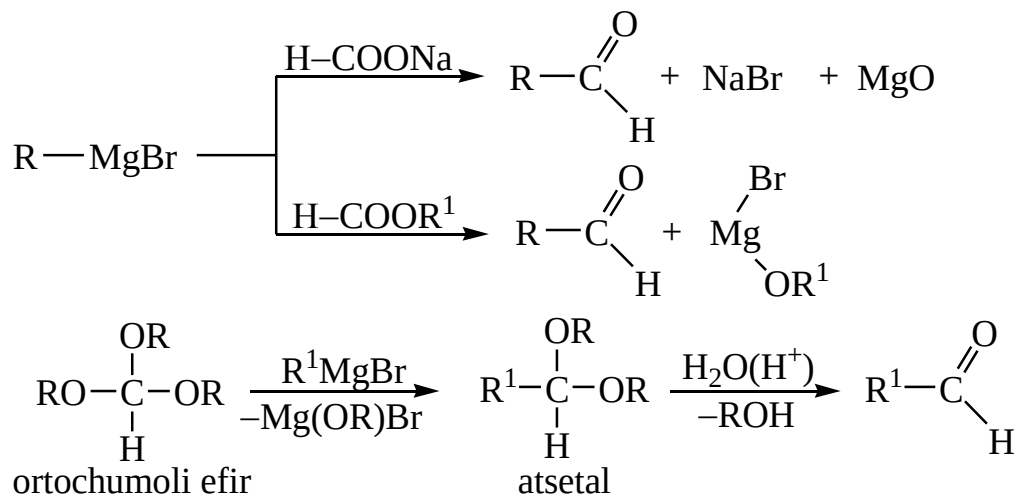
**10.  $\alpha$ -Glikollarni  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{NaIO}_4$  yoki  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  bilan oksidlab parchalash.**

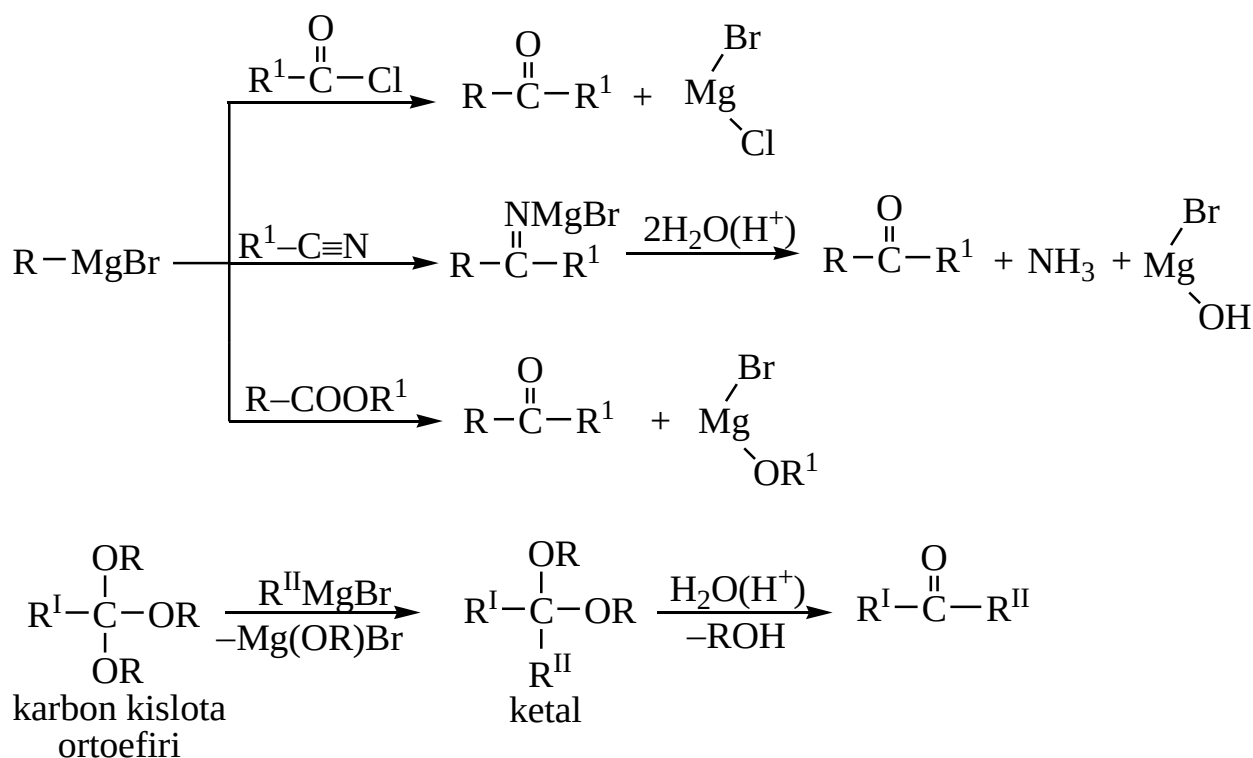
**11. Elementorganik birikmalar va xlorangidridlardan olish.** Ketonlarni kadmiyorganik birikmalar va xlorangidridlardan olish mumkin:



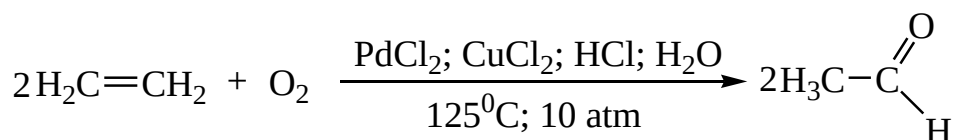
Birlamchi alkil guruhini tutgan barqaror kadmiyorganik birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati unchalik kuchli bo'lmaganligidan, ular hosil bo'lgan ketonlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Shuning uchun bu usul ketonlar sintezida keng qo'llaniladi.

**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 kislotadagi eritmasi muhitida etilen kislorod bilan oksidlanadi:

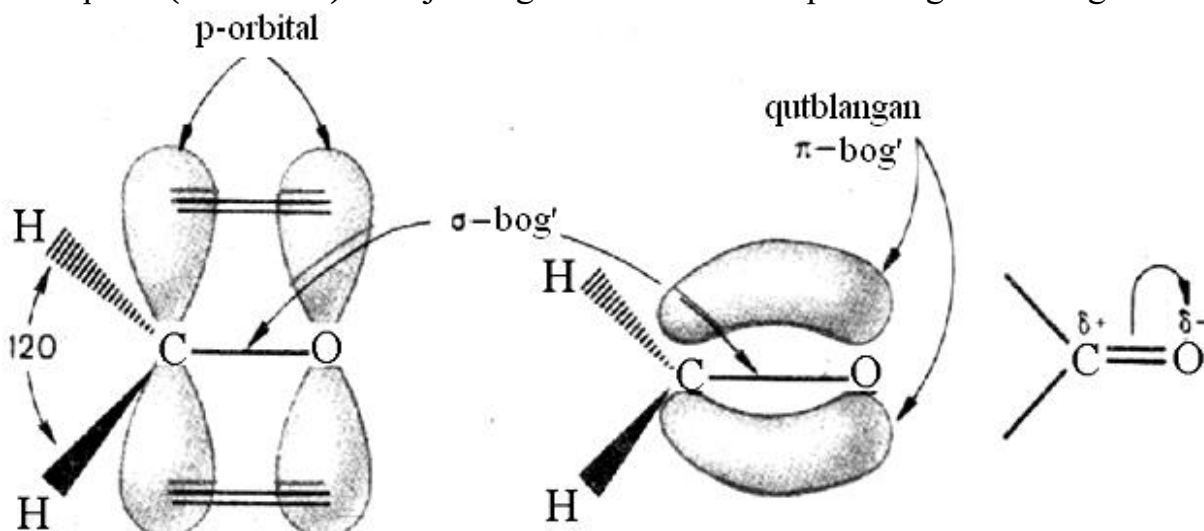


### 11.3. Karbonil guruhining elektron tuzilishi

#### 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  $\sigma$ -bog'lar orqali bog'langan. Bu uchta  $\sigma$ -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  $\sigma$ -bog'lar bir tekislikda joylashgan va ular orasidagi burchak  $120^\circ$  ga yaqin. Uglerodning sarf bo'lmagan to'rtinchi elektron buluti gorizontall 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  $\sigma$ -bog' hosil qilishda, ikkinchisi oldingi tekislikka perpendikulyar

yoʻnalishda uglerod atomining p-elektroni buluti bilan bir-birini qoplab,  $\pi$ -bogʻni hosil qiladi (11.1-rasm). Natijada uglerod va kislorod qoʻsh bogʻ bilan bogʻlanadi:



11.1-rasm. Chumoli aldegid molekulasiining elektron tuzilishi

Kislorod atomi elektronni kuchli tortadi va oʻzining 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 oʻrtasidagi bogʻ kuchli qutblangandir. Karbonil guruhning qutblanganligi molekuladagi qoʻshni C-C va C-H bogʻlariga ham taʼsir qiladi. Karbonil guruh qoʻshni uglerod atomi bilan bogʻlangan vodorod atomlari ( $\alpha$ -vodorod atomlari)ning kimyoviy faolligini oshiradi. Chunki qoʻshni C-H bogʻlar elektron bulutlari zichligining karbonil guruh tomoniga qarab siljishi natijasida karbonil uglerodi bilan unga qoʻshni uglerod oʻrtasidagi bogʻ 0,008 nm ga qisqaradi. C-H bogʻlar esa zaiflashib,  $\alpha$ -vodorodlarning almashinishini osonlashtiradi:



Chumoli aldegid odatdagi sharoitda oʻtkir hidli gaz, gomologik qatorning keyingi vakillari oʻtkir hidli suyuqliklar, yuqori aldegidlar esa qattiq birikmalardir. Atseton va uning oʻrta gomologlari oʻziga xos hidli suyuqliklar, yuqori ketonlar esa qattiq moddalardir. Ayrim aldegid va ketonlarning fizikaviy doimiyliklari 11.1-jadvalda keltirilgan. Aldegid va ketonlarda molekulalararo vodorod bogʻlanish yoʻqligidan, 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

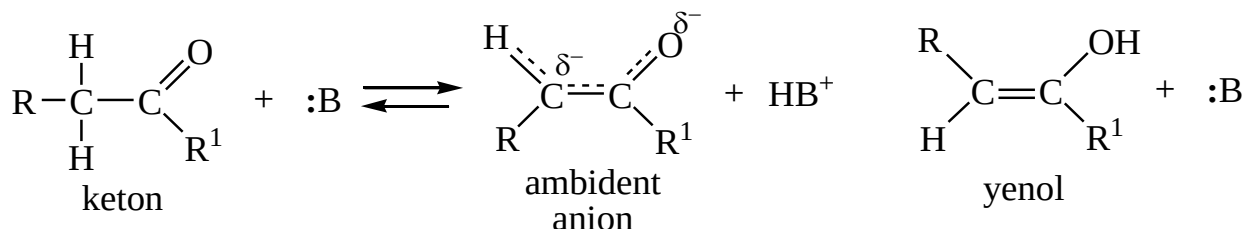
| Birikma                | Formulasi                                                           | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, $d_4^{20}$ g/sm <sup>3</sup> | Dipol momenti, (20°C da benzolda) |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Chumoli aldegid        | H-CHO                                                               | -92                      | -21                  | 0,8150 (-20°C)                         | 2,27                              |
| Sirka aldegid          | CH <sub>3</sub> -CHO                                                | -123,5                   | 20,2                 | 0,7800                                 | 2,49                              |
| Propion aldegid        | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO                               | -81                      | 48,8                 | 0,8070                                 | 2,54                              |
| n-Moy aldegid          | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CHO                                | -99                      | 74,7                 | 0,8170                                 | 2,57                              |
| n-Valerian aldegid     | n - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - CHO                             | -91,5                    | 103,4                | 0,8100                                 | 2,57                              |
| Palmitin aldegid       | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> - CHO                               | 34                       | 200-202 (38,6kPa)    | --                                     | --                                |
| Stearin aldegidi       | C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> -CHO                                | 55                       | 261 (13,3kPa)        | 0,792                                  | 2,72 (18°C da)                    |
| Dimetilketon (atseton) | CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>                                 | -95,0                    | 56,5                 | 0,805                                  | 2,79 (15°C da)                    |
| Etilmetilketon         | CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                | -86,4                    | 79,6                 | 0,816 (19°C)                           | 2,72 (15°C da)                    |
| Dietilketon            | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | -42,0                    | 102,7                | --                                     | --                                |
| Palmiton               | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -CO-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> | 82,2                     | --                   | --                                     | --                                |
| Stearon                | C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> -CO-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> | 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  $\alpha$ -vodorod atomi

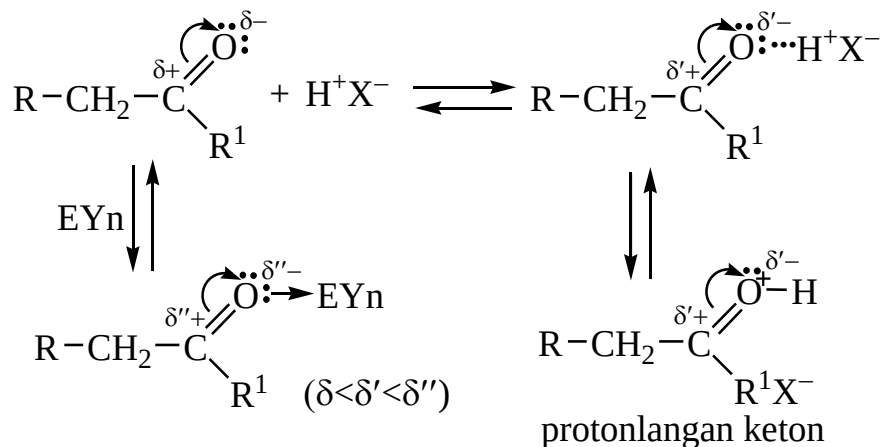
bo'lmagan, ya'ni yenol hosil qilmaydigan karbonil birikmalar  $[H-CHO, R_3C-CHO, R_3C-CO-C(CH_3)_3]$  ba'zi reaksiyalari bilan  $\alpha$ -vodorod atomi bor aldegid va ketonlardan farq qiladi.

**A. Kislotaligi va yenollanishi.**  $\alpha$ -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.

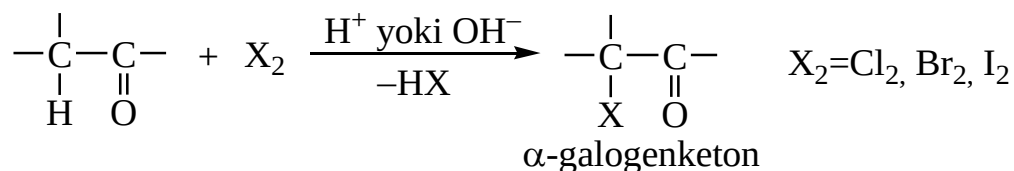
**B. Asos xossalari.** Karbonil kislorodidagi umumlashmagan elektron jufti hisobidan aldegid va ketonlar juda kuchsiz asos ( $pK_{BH^+} = 6-8$ ) xossalari namoyon qiladi. Protonli kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda karbonil birikma kislotaning kuchi va konsentratsiyasiga qarab protonni vodorod bog'lanish yoki O-H  $\sigma$ -bog' hosil qilish orqali biriktiradi. Lyuis kislotalari bilan esa donor-akseptor bog' orqali bog'langan birikish mahsuloti hosil bo'ladi:



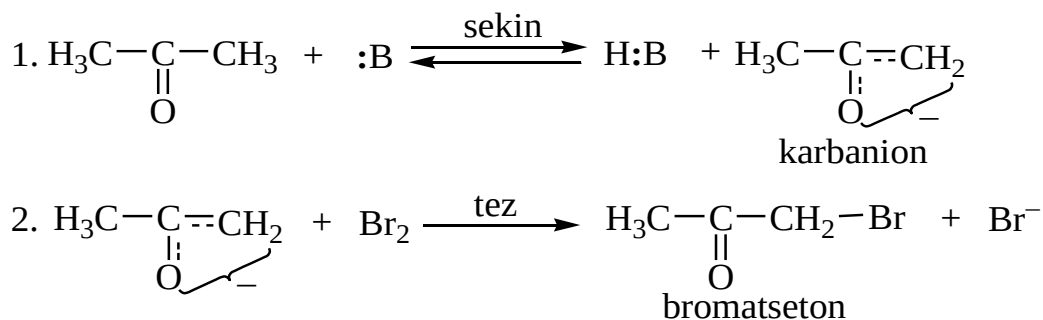
60-80 % li sulfat kislota protonlangan karbonil birikmaning konsentratsiyasi 0,1-1 %ga yetadi. Hatto vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi ham karbonil guruhining kuchsiz nukleofillar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

#### D. $\alpha$ -Uglerod atomida boradigan reaksiyalar

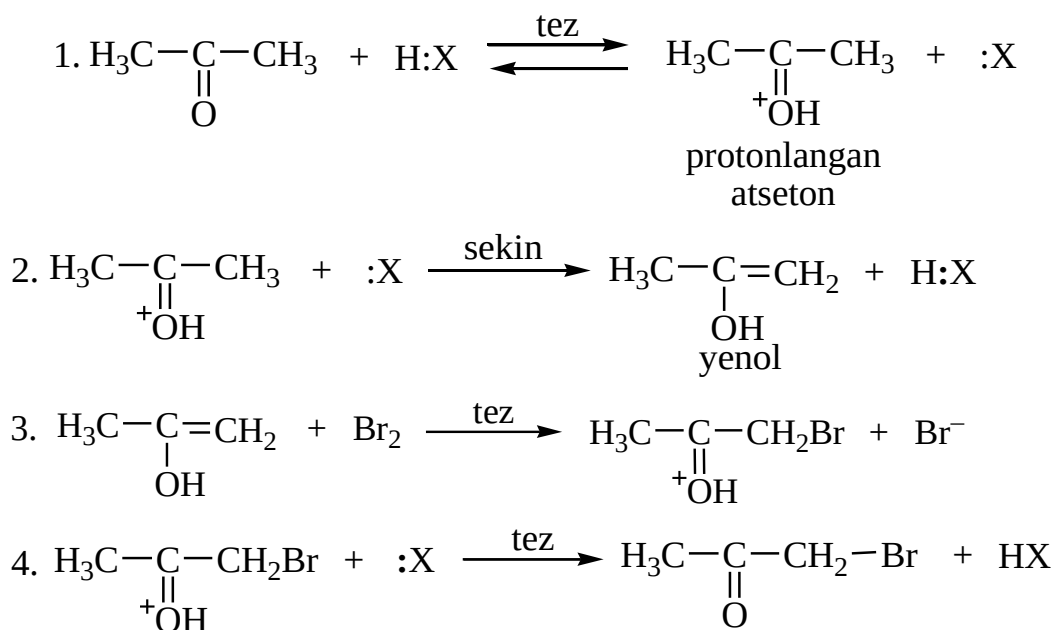
**Galogenlash.** Galogenlash kislota yoki asos katalizatorligida boradi:



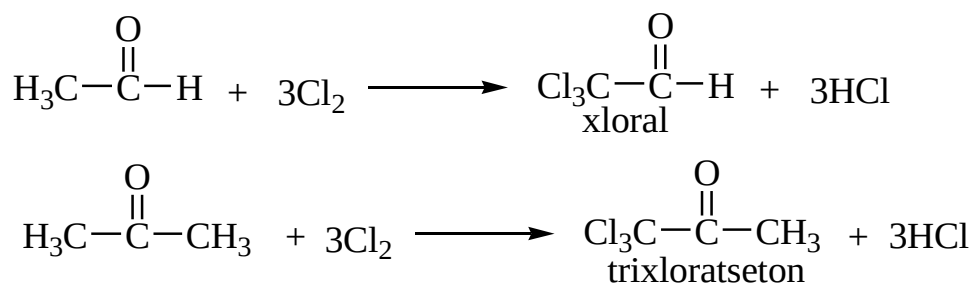
Asos (masalan, gidroksil-ion, atsetat-ion va hokazo) ishtirokida reaksiya ikki bosqichda kechadi:



Kislotalar (vodorod ion) katalizatorligida galogenlash yenol hosil bo'lish bosqichi orqali boradi:

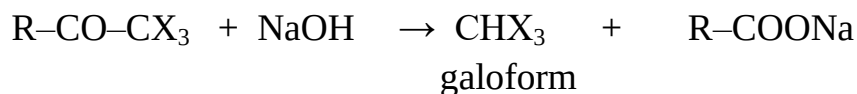


Galogen mo'l olinsa, oksobirikmadagi barcha  $\alpha$ -vodorod atomlari galogenga almashinadi:

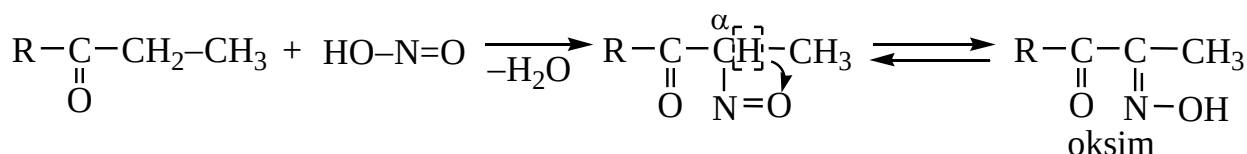




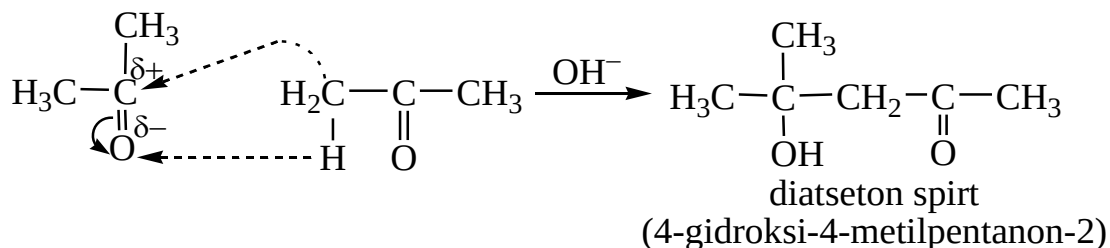
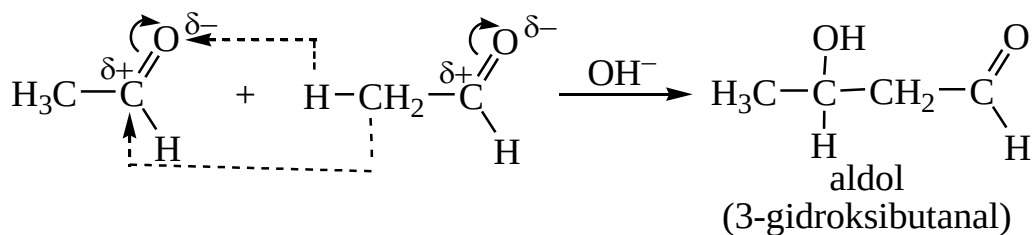
$R-CO-CX_3$  ( $R = H$  yoki alkil) tipidagi birikmalar ishqor ta'siriga beqaror bo'lib, galoform (galogenoform) parchalanishiga uchraydi:



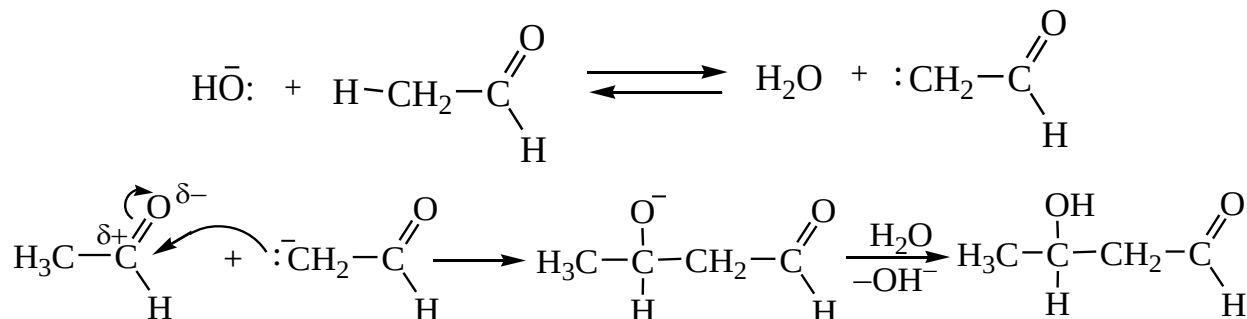
**Nitrozirlash.** Nitrit kislota ta'sirida oksobirikmaning  $\alpha$ -vodorod atomi nitrozoguruh ( $-N=O$ ) ga almashinadi. Hosil bo'lgan  $\alpha$ -nitrozoketondagi ikkinchi  $\alpha$ -vodorod atomi karbonil va nitrozoguruh ta'sirida bo'ladi. Shu sababdan u karbonil kislorodiga emas, balki undan ko'ra nukleofilroq (aniqrog'i, protofilroq) bo'lgan nitrozoguruh kislorodiga o'tadi va oksim hosil bo'ladi:



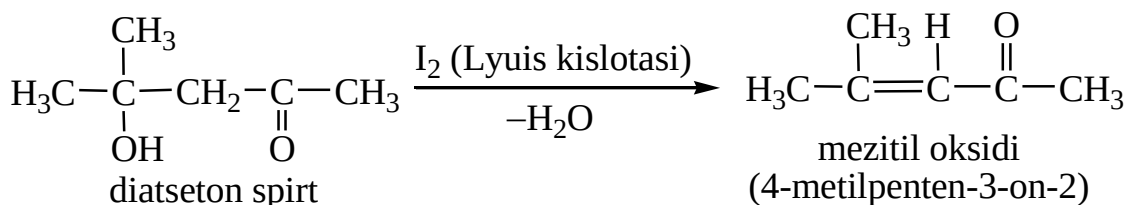
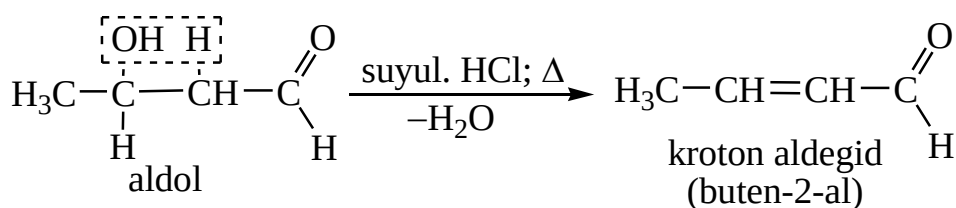
**Aldol-krotonkondensatlanishi.** Aldegid va ketonlar ishqoriy va kislotali muhitda aldol kondensatlanishga kirishadi:



Ishqor katalizatorligida aldolning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagi mexanizmida boradi:

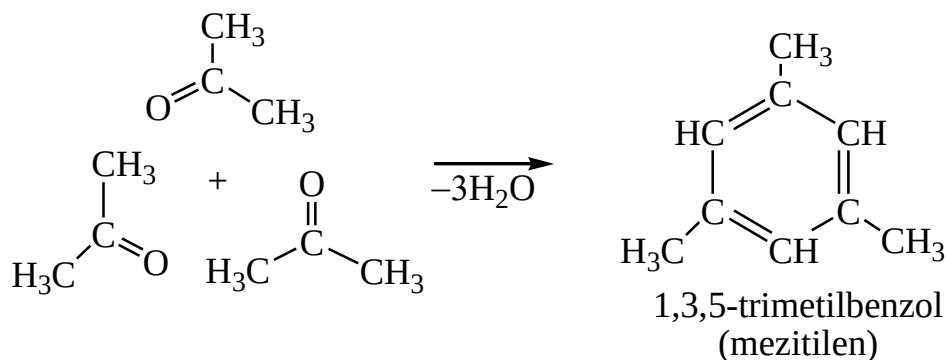
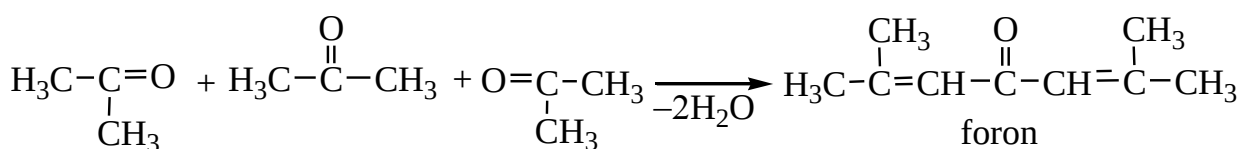
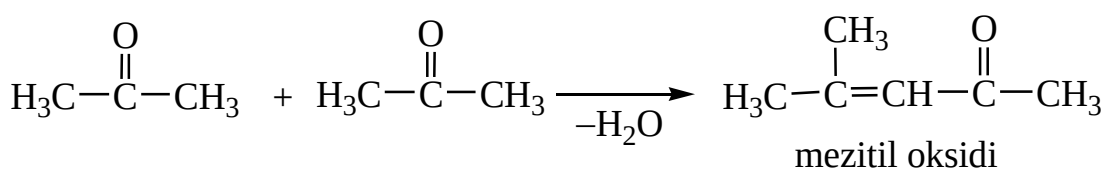


Aldol kondensatlanishi mahsulotlarining yuqori haroratda degitratlanishidan  $\alpha, \beta$  - to'yinmagan oksobirikmalar hosil bo'ladi:

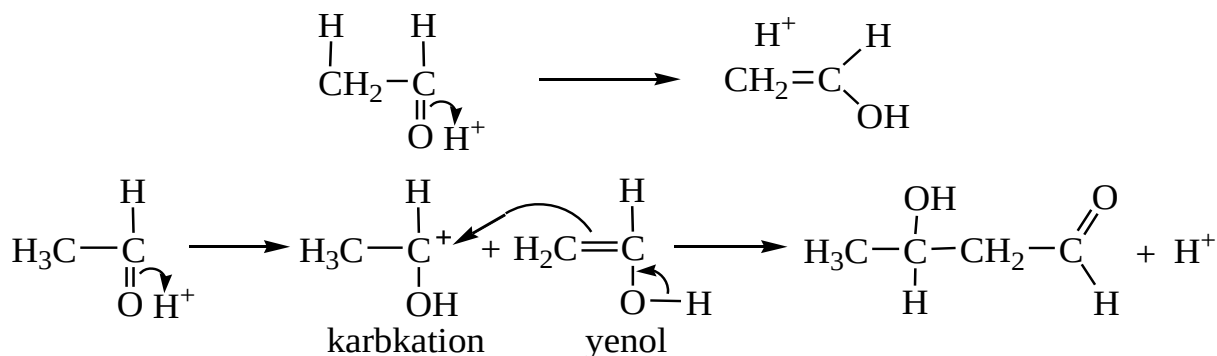


Aldolning olinish reaksiyasi aldol kondensatlanishi, kroton aldegidning hosil bo'lishi esa kroton kondensatlanishi deb yuritiladi.

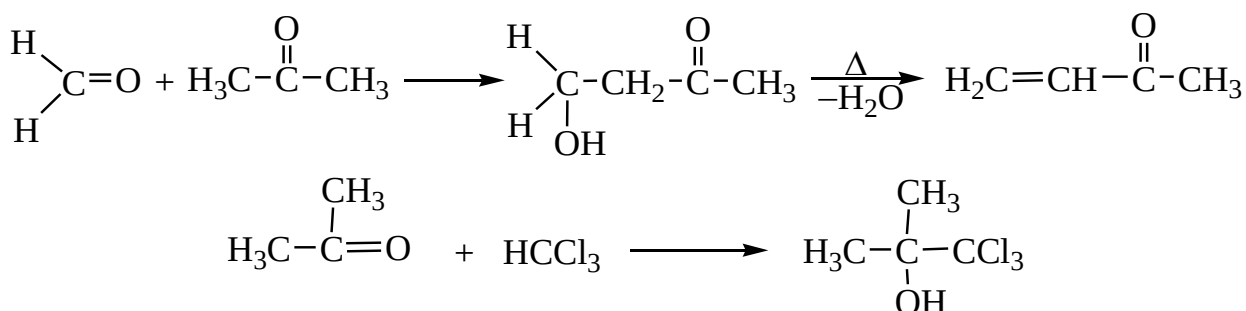
Turli konsentratsiyadagi sulfat kislota ta'sirida atsetonning kondensatlanishi quyidagicha boradi:



Kislotalikatalizdavorodionioksobirikmaningbirmolekulasiniyenollashtiradi, ikkinchisidanesakarb kationni hosil qiladi:

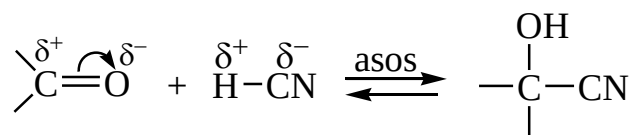


Aldol va kroton kondensatlanishlar turli xil oksobirikmalar, shuningdek oksobirikma bilan  $R-CH_2-X$  ( $X = -NO_2, -CCl_3, >C=O, >SO_2$ ) tipidagi birikmalar orasida ham borishi mumkin:

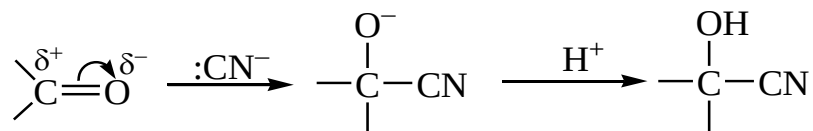


Aldegid va ketonlar faol metilen guruhini tutgan boshqa xil birikmalar bilan ham kondensatlanish (Knyovenagel) reaksiyasiga kirishadi (378-bet).

**Sianid kislotaning birikishi.** Aldegid va ketonlar sianid kislotani biriktirib, gidroksinitril (siangidrin)larni hosil qiladi:

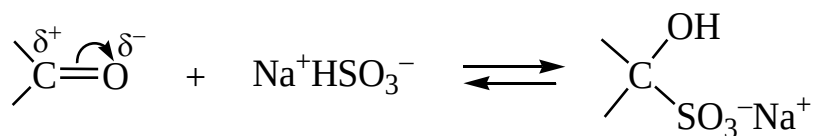


mexanizmi:

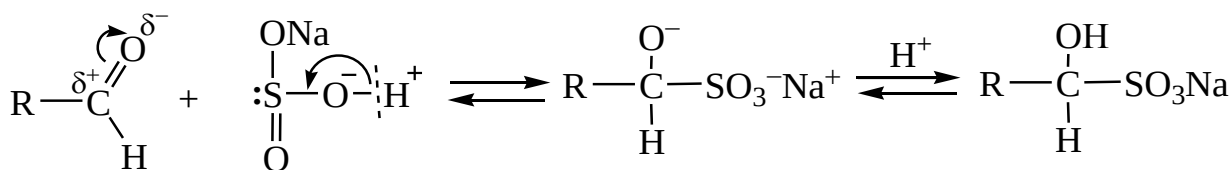


**Magniyorganik birikmalarning birikishi .**

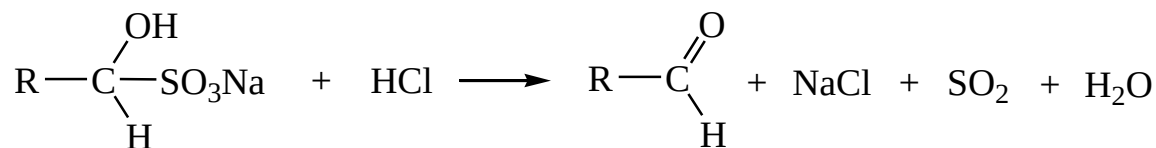
**Natriy bisulfitning birikishi.** Aldegidlar va metilketonlar natriy bisulfitning suvdagi konsentrlangan eritmasi bilan chayqatilganda bisulfitli hosilalar cho‘kmaga tushadi:



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:

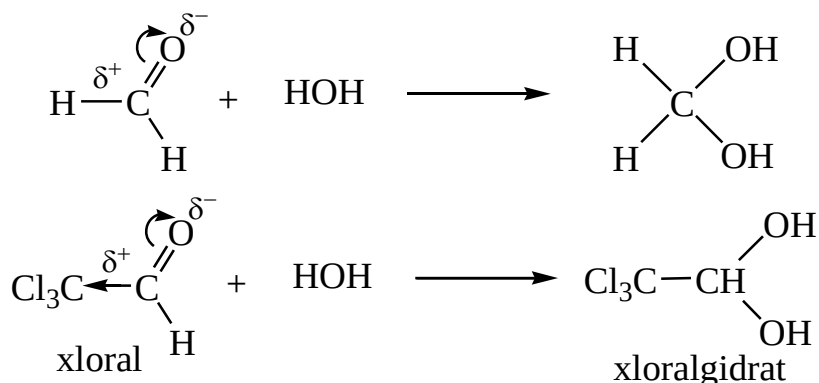


Bisulfitli hosilalarning suvdagi eritmasiga suyultirilgan ma'dan kislotalar yoki soda qo'shib qizdirilganda qaytadan aldegid va ketonlar ajraladi:



Bisulfitli hosilalar aldegid va ketonlarni aralashmalardan ajratish va tozalashda ishlatiladi.

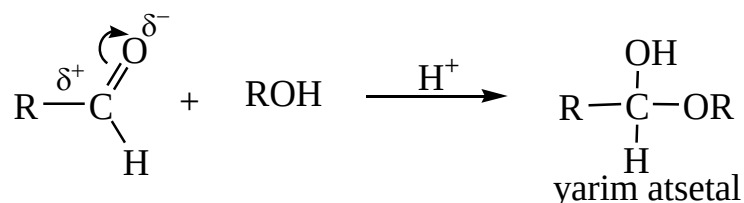
**Gidratlanishi.** Faqat juda faol oksobirikmalar (chumoli aldegid, galogen almashingan aldegid va ketonlar) suvni biriktirib, gidratlangan shakllar (gem-diollar) ni hosil qiladi:



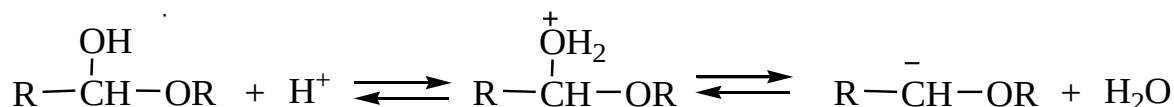
Boshqa aldegidlarning gidratlangan shakllari (gem-diollari) beqaror bo'lganligidan ularni erkin holatda ajratib bo'lmaydi.

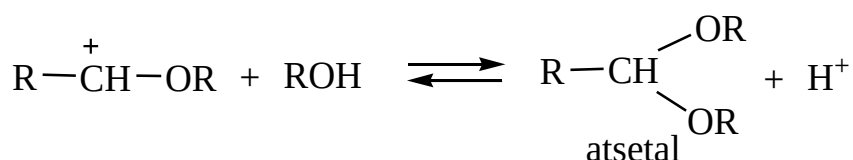
$\alpha$ -galogenli aldegid va ketonlar kuchli **lakrimatorlar** (lacrima lotincha "ko'z yoshi") hisoblanib ular bug'i burun va ko'zni yallig'lantiradi.

**Spirtlarning birikishi.** Aldegidlarga spirtlarning birikishidan yarimatsetallar hosil bo'ladi:

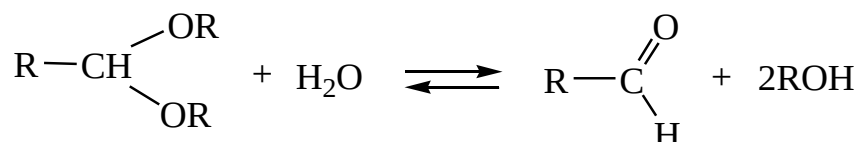


Yarimatsetallar ayni vaqtda ham spirt, ham oddiy efir bo'lib, juda beqarordir. Shuning uchun ularni sof holda ajratib olish qiyin. Ma'dan kislotalar ishtirokida yarimatsetallar spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qiladi:

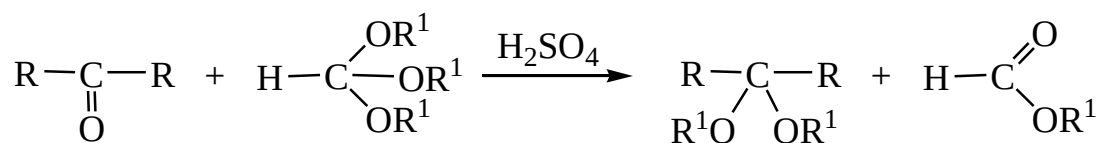




Atsetallarni yarimatsetallarning oddiy efirlari deb qarash mumkin. Atsetallar suvda yomon eriydigan, xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar bo'lib, suyultirilgan ma'dan kislotalar bilan qizdirilganda spirt va aldegidlarga gidrolizlanadi:

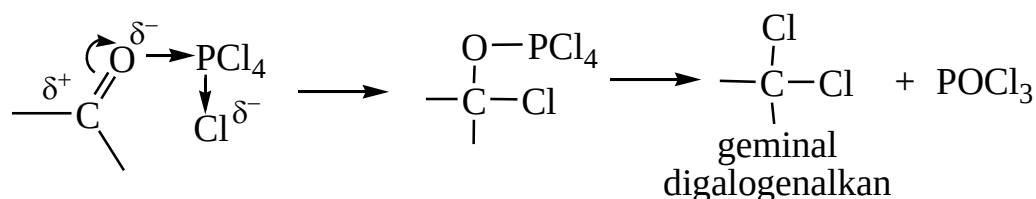


Ketonlarga spirtlarning birikishi (ketallarning hosil bo'lishi) juda qiyin boradi. Shuning uchun ketallar ko'pincha ketonlarga chumoli kislotaning ortoefirini konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida ta'sir ettirish yo'li bilan olinadi:

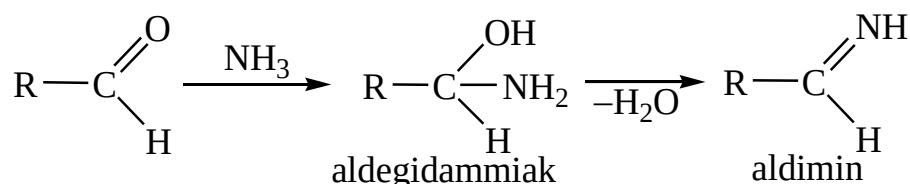


Ketallar atsetallar singari ishqoriy va neytral muhitlarda barqaror moddalardir. Ular suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sirida oson gidrolizlanib, dastlabki keton va spirtlarni hosil qiladi.

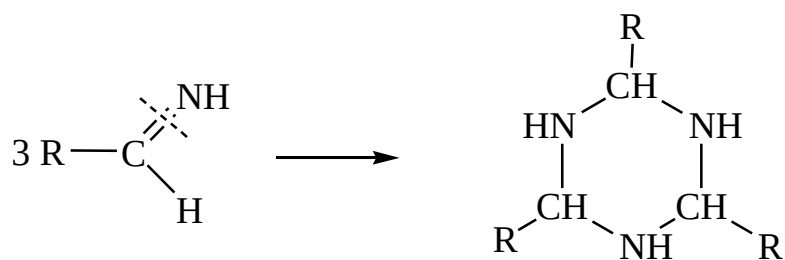
**Fosfor(V)-xloridning ta'siri.** Aldegid va ketonlar galogenid-ionlar bilan to'g'ridan-to'g'ri reaksiyaga kirishmaydi.  $PCl_5$  ta'sirida esa dastlab karbonil birikma faollashadi, so'ngra xlorid-ion bilan reaksiyaga kirishadi:



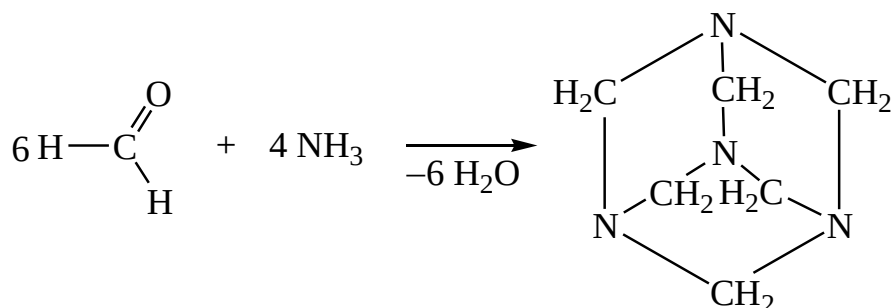
**Ammiak va ammiak hosilalarining birikishi.** Aldegidlar ammiak ta'sirida aldegidammiak (gidroksiamin)larning hosil bo'lish bosqichi orqali aldiminlarga aylanadi:



Aldiminlarning trimerlanishidan esa geksagidro-1,3,5-triazinlar hosil bo'ladi:



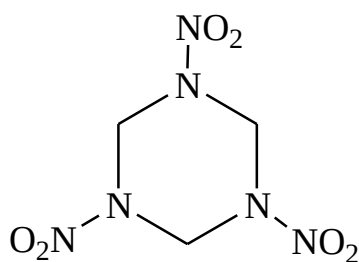
Chumoli aldegid ammiak ta'sirida geksametilentetraamin (urotropin) ga aylanadi (A.M. Butlerov):



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 ( $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$ )  $\text{CaCl}_2$  bilan hosil qilgan kompleks tuzi **kaleks –tibbiyotda** gripga qarshi dori hisoblanadi.

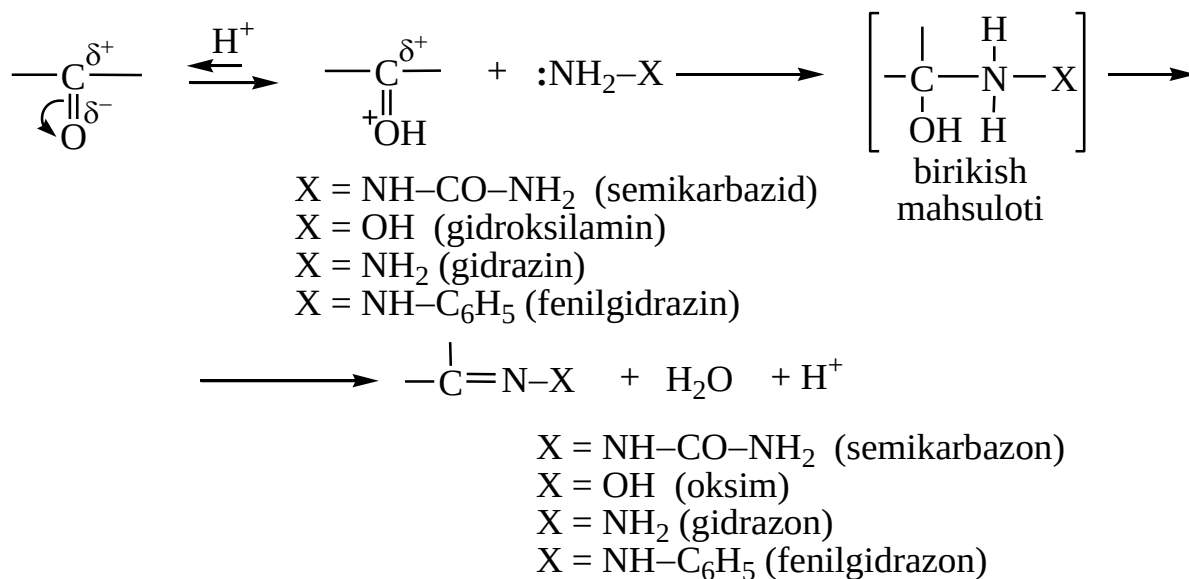
nitrat kislota bilan oksidlab geksogen (siklonit) portlovchi moddasini olishda ishlatiladi.



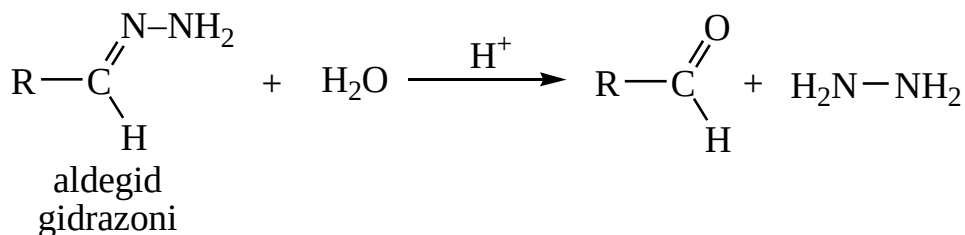
geksogen (siklonit)

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,

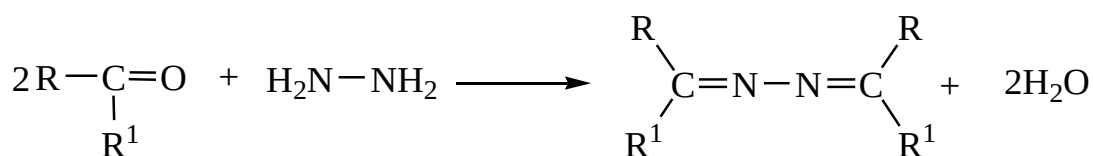
fenilgidrazon va semikarbazonlarning hosil bo'lish reaksiyalari kuchsiz kislotali eritmalarda olib boriladi:



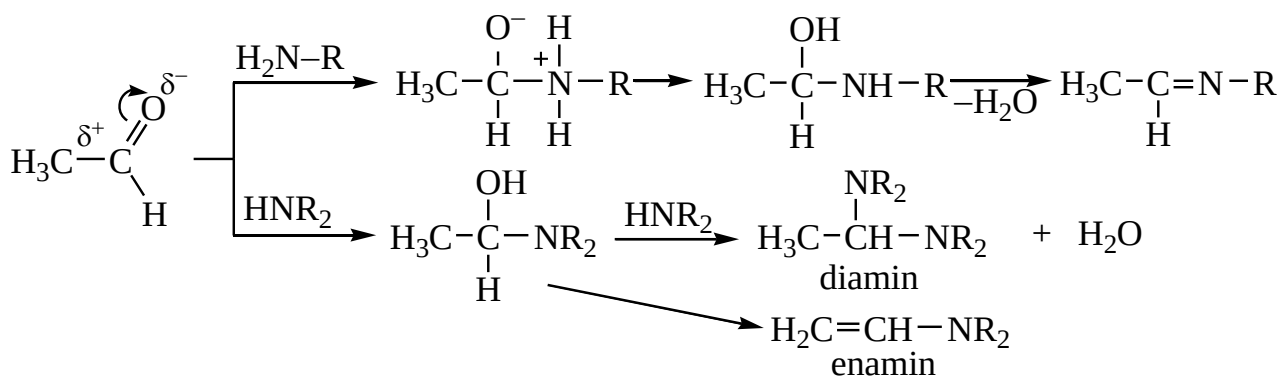
Oksim, gidrazon, fenilgidrazon va semikarbazonlar kislotalarning suvdagi eritmalari ta'sirida gidrolizlanib, dastlabki birikmalarni hosil qiladi:



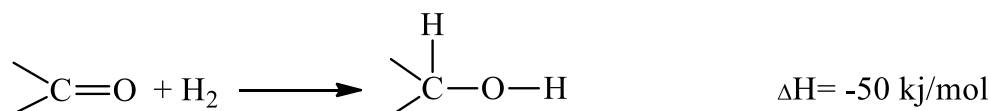
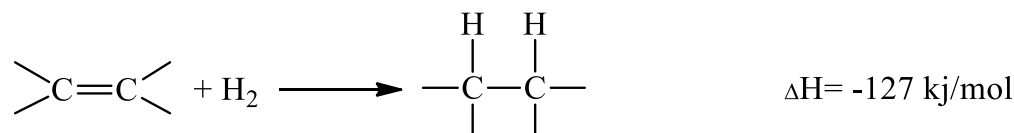
Gidrazin ikki molekula oksobirikma bilan reaksiyaga kirishganda **azinlar** (aldazinlar yoki ketazinlar) hosil bo'ladi:



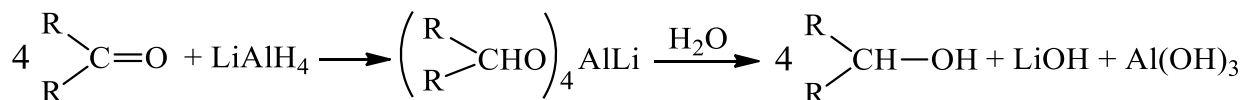
Aldegid va ketonlar birlamchi aminlar ta'sirida azometinlarga, ikkilamchi aminlar ta'sirida esa enammin va diaminlarga (amin mo'l olinganda) aylanadi:



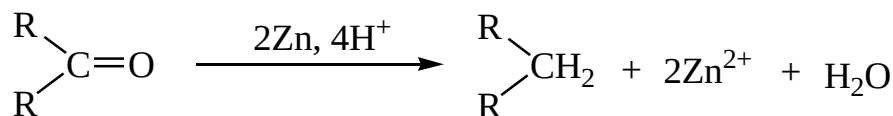
**F. Qaytarilish reaksiyalari.** Katalitik gidrogenlaganda aldegidlardan birlamchi, ketonlardan ikkilamchi spirtlar hosil bo‘ladi (232-bet). Karbonil birikmalarni gidrogenlash alkenlarni gidrogenlashga nisbatan qiyin kechadi. Chunki C=C bog‘ga nisbatan C=O bog‘ qisqa (0,122nm), uning energiyasi (710 kJ/mol) esa kattadir:



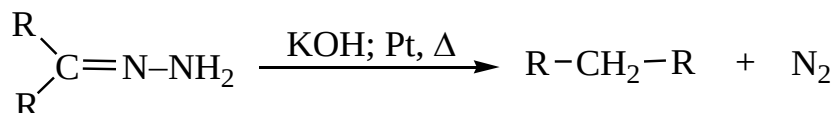
Metallarning gidridlari (LiAlH<sub>4</sub>) ta’sirida ham aldegid va ketonlar oson va yuqori unum bilan spirtlargacha qaytariladi:



Aldegid va ketonlar rux amalgamasi va konsentrlangan xlorid kislotasi ta’sirida uglevodorodlarga aylanadi (Klemmensen reaksiyasi, 1913-yil):

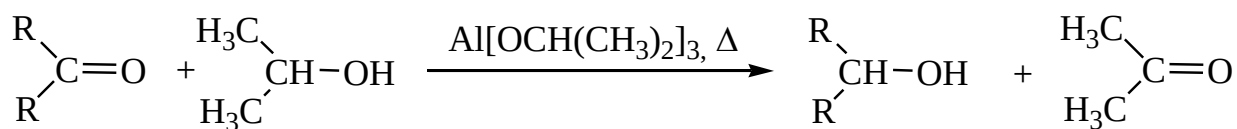


Aldegid va ketonlarni Kijner–Volf usuli bilan ham uglevodorodlarga qaytarish mumkin. Buning uchun ularning gidrazonlari platina ishtirokida qattiq holatdagi o‘yuvchi ishqorlar bilan qizdiriladi:



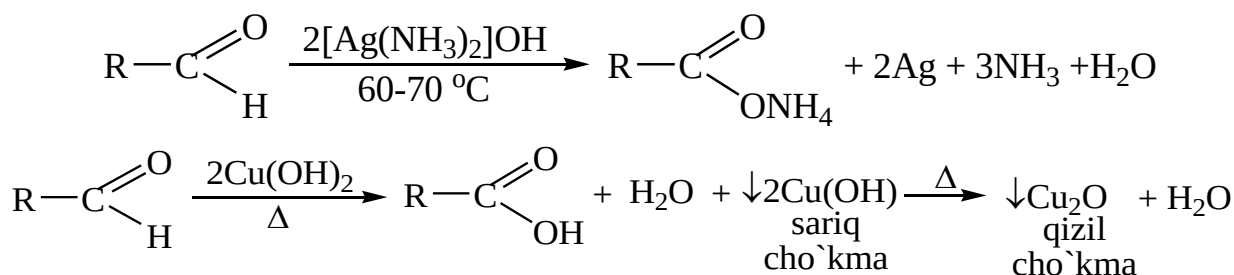
Aldegid va ketonlarni izopropanol eritmasida alyuminiy izopropilat bilan qizdirilganda, ular tegishli ravishda birlamchi va ikkilamchi spirtlargacha qaytariladi (Meerveyn-Pondorf-Verley reaksiyasi, 1925-1926-yillar):





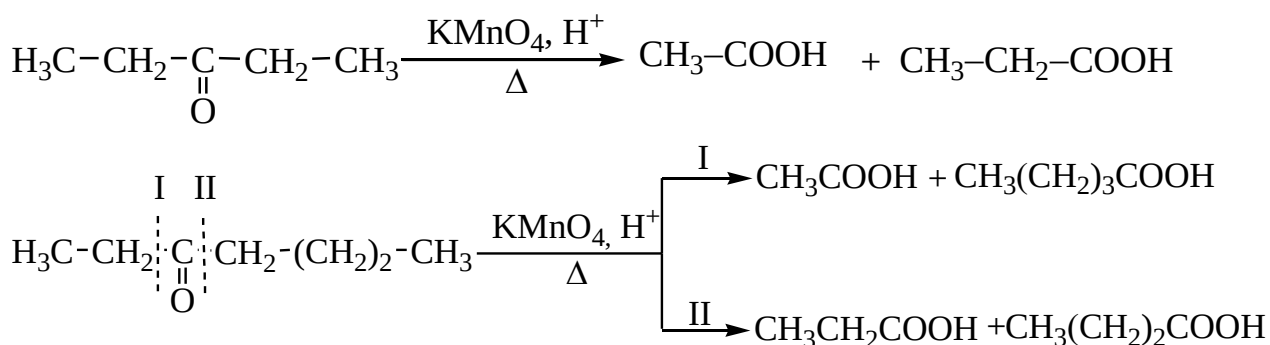
Bunda muvozanat qaror topadi. Reaksiya aralashmadan atsetonni haydab turish yo‘li bilan muvozanatni o‘ngga siljitish mumkin.

**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):

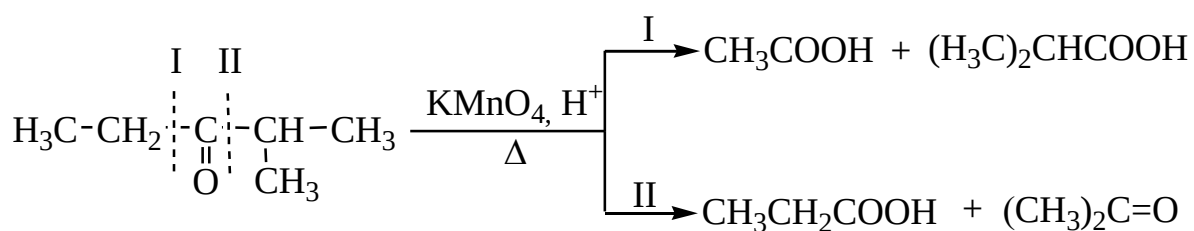


Yuqoridagi bu reaksiyalar aldegidlarga xos bo‘lgan sifat reaksiyalari. Ketonlar oksidlovchilar ta’siriga, ayniqsa, neytral muhitda chidamlidir. Ular kuchli oksidlovchilar bilan qizdirilgandagina oksidlanishi mumkin. Bunda ketonlarning uglerod zanjiri karbonil guruhining har ikkala tomonidan uzilib, dastlabki 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:

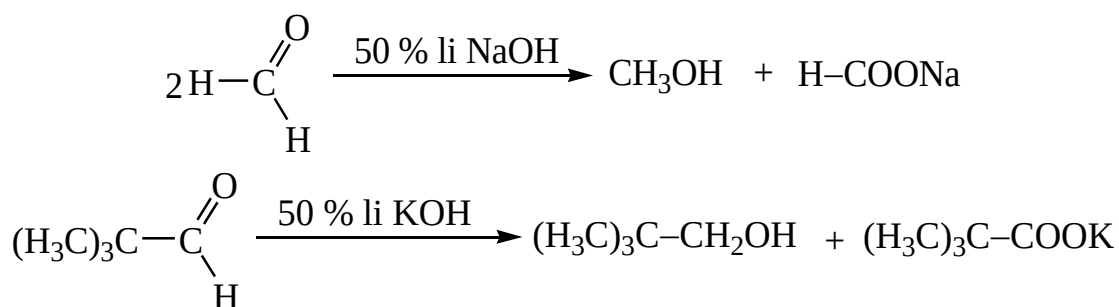


Karbonil guruhiga nisbatan  $\alpha$ -holatda uchlamchi uglerod atomi bor ketonning oksidlanishi natijasida uchta karbon kislota va yangi keton hosil bo‘ladi. Bu ketonlar reaksiya sharoitiga qarab yana oksidlanishi yoki o‘zgarmasdan qolishi mumkin:



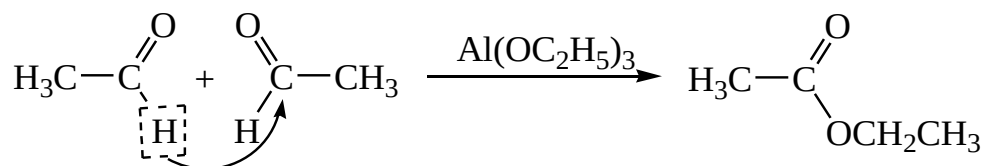
Etilizopropil ketonning oksidlanishida propion kislota va atseton, sirka va izomoy kislotalarga nisbatan ko'p miqdorda hosil bo'ladi. Chunki karbonil bilan bog'langan ikkita uglerod atomidan qaysi birining vodorodi kam bo'lsa, u shunchalik oson oksidlanadi. A.N. Popov va E.E. Vagner ketonlarning oksidlanish reaksiyalarini o'rganish asosida bir qator qonuniyatlarni yaratdilar. Bu qonuniyatlar ularning nomi bilan Popov-Vagner qoidalari deb yuritiladi.

**H. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.** Harakatchan  $\alpha$ -vodorodlari yo'q aldegidlar ishqorning suvdagi yoki spirtidagi konsentrlangan eritmasi ta'sirida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishib, spirt va karbon kislota tuzining ekvimolekulyar aralashmasini hosil qiladi (Kannitssaro reaksiyasi, 1853-yil):



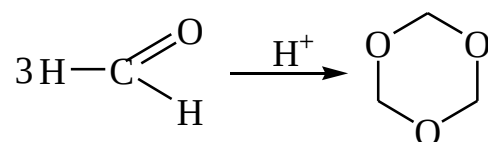
Kannitssaro reaksiyasida aldegidning bir molekulasini spirtgacha qaytariladi, ikkinchi molekulasini esa karbon kislota gacha oksidlanadi.

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):

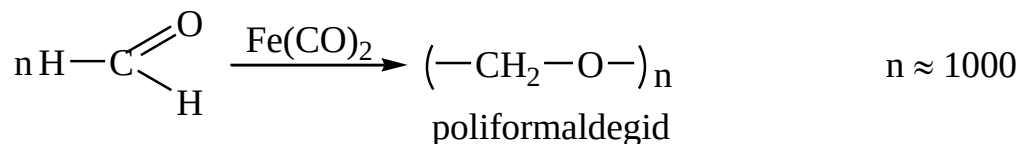


Bu reaksiyada sirka aldegidning qaytarilgan bir molekulasini ikkinchi molekula hisobiga oksidlanadi. Ketonlar bunday reaksiyaga kirishmaydi.

**Z. Aldegidlarning siklooligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari.** Formaldegid oligomer va polimer, boshqa aldegidlar esa halqali trimer va tetramerlarni hosil qilish qobiliyatiga ega. Chumoli aldegid suyultirilgan kislotalar ta'sirida trimerlanib, halqali trioksimetilenni hosil qiladi:



Trioksimetilen  $63^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan kristall modda. Quruq gazsimon formaldegid katalizatorlar (masalan, temir karbonili) ishtirokida polimerlanib, poliformaldegidga aylanadi:

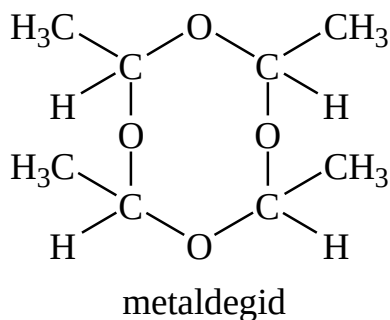
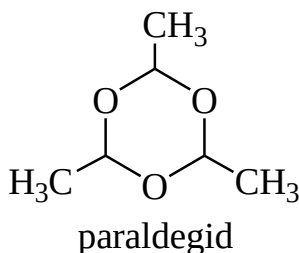


Poliformaldegid  $185^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan qattiq modda bo'lib, odatdagi sharoitda hech bir erituvchida erimaydi. U sintetik tolalar va turli buyumlar (quvurlar, mashinalarning detallari va hokazo) tayyorlashda keng ishlatiladi. Formaldegidning suvdagi 40 % li eritmasi (formalin) suv hammomida 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,  $0^\circ\text{C}$  dan past haroratda tetramerlanishidan esa qattiq metaldegid (qattiq yoqilg'i sifatida ishlatiladigan "qattiq spirt") hosil bo'ladi:

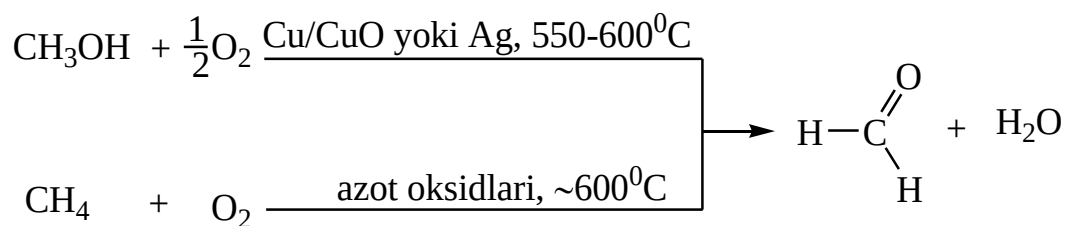


Paraldegid va metaldegidni bir tomchi sulfat kislota bilan qizdirganda oson depolimerlanib, sirka aldegidga aylanadi.

Ketonlar oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalariga kirishmaydi. Lekin V.A. Kargin atsetonni maxsus sharoitda polimerlab, yuqori molekullari 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<sub>2</sub>), xlormetil (C1CH<sub>2</sub>) va aminometil (R<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>) 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 tibbiyatda qo‘llanilishi uning **oqsilni ivitish** xossasiga asoslangan. Formaldegid eritmasi bilan tibbiyotda **jarrohlar qo‘li va jarrohlik asboblari** dizenfeksiyalanadi.

**Sirka aldegid** 20,8<sup>0</sup>C da qaynaydigan o‘ziga xos hidli, suvda va ko‘pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydigan rangsiz suyuqlik. U sanoatda etilenni PdCl<sub>2</sub> 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.

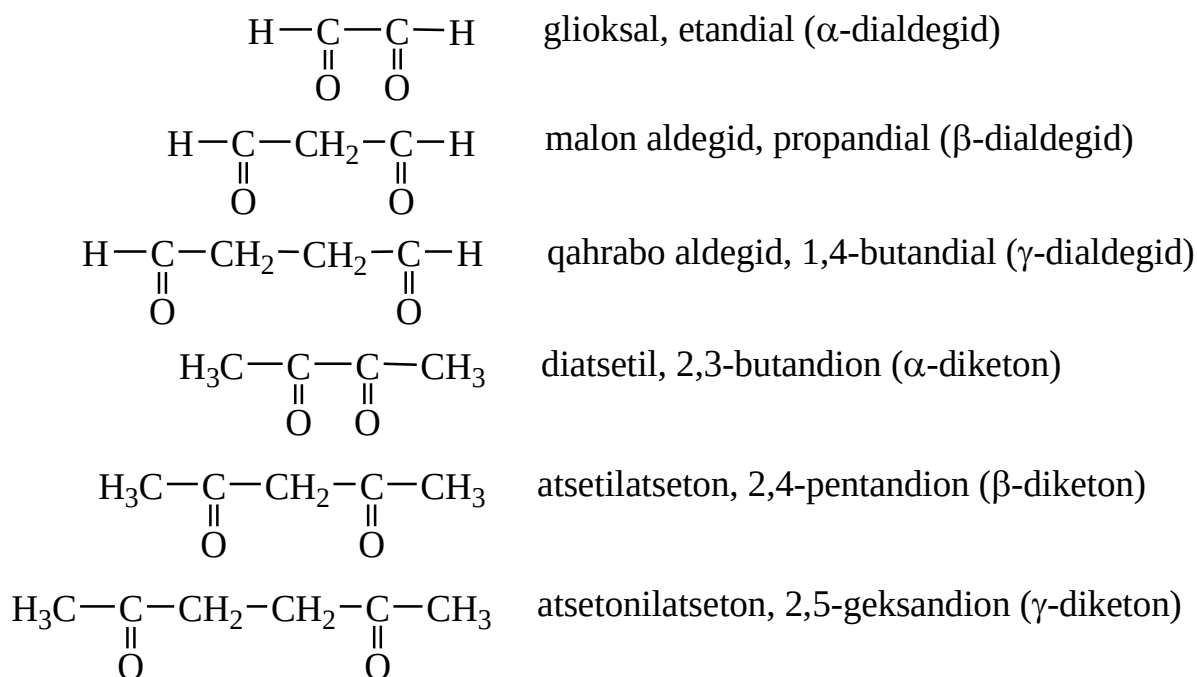
**Atseton**– suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydigan, o‘ziga xos hidli, rangsiz suyuqlik bo‘lib, sanoatda propendan olinadi. U erituvchi sifatida (ayniqsa, nitrotsellyuloza, atsetilsellyuloza va atsetilenni eritishda) keng ishlatiladi. Organik sintezda undan keten, izopren, mezitil oksidi va hokazolar olinadi.

## 12-BOB. DIKARBONIL BIRIKMALAR. α, β-TO‘YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR. KETENLAR

### 12.1. Dikarbonil birikmalar

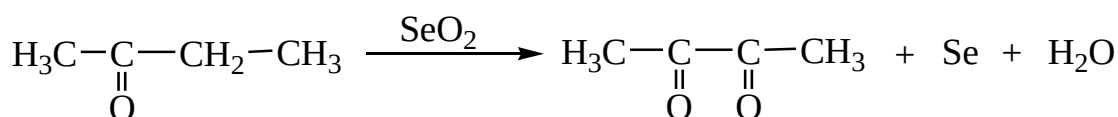
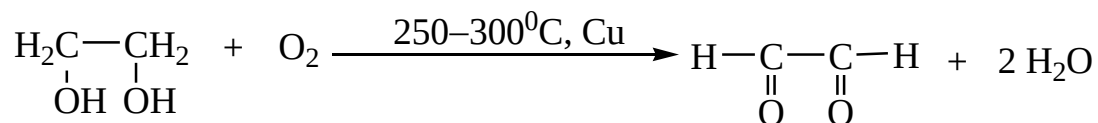
#### 12.1.1. Sinflanishi va nomlanishi

Dikarbonil birikmalar α-,β-,γ- va hokazo dialdegid va diketonlarga bo‘linadi. Dialdegid va diketonlar tarixiy va sistematik nomenklaturaga binoan quyidagicha nomlanadi:

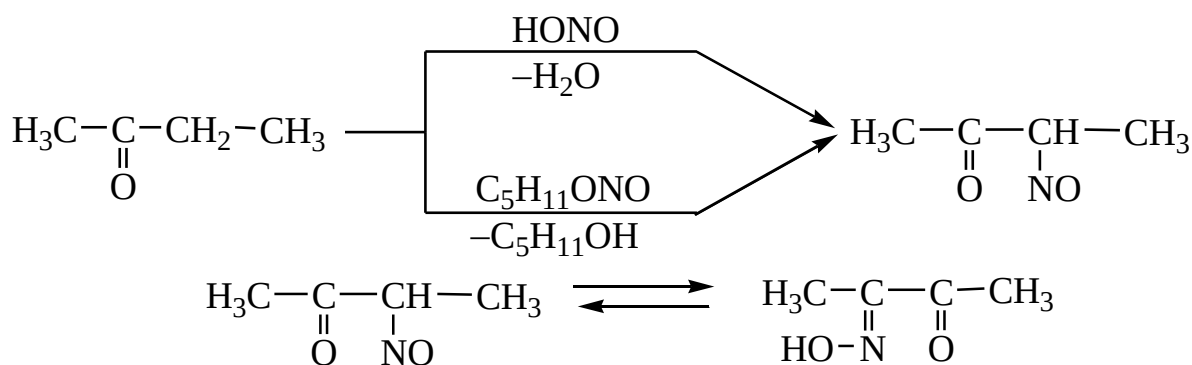


### 12.1.2. Olinish usullari

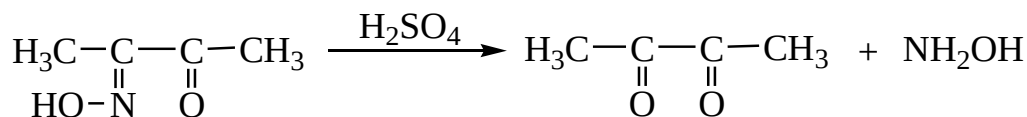
1. Etilenglikol va ketonlarni mis katalizatori ishtirokida havo kislorodi yoki selen dioksidi ( $\text{SeO}_2$ ) bilan oksidlash:



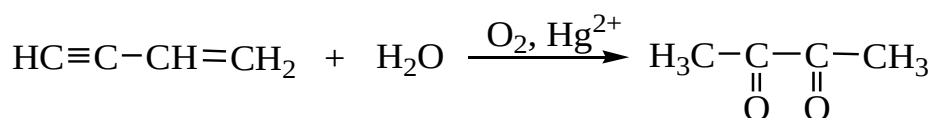
Ketonlarga nitrit kislotasi yoki uning amil efiri bilan ishlov berilganda, dastlab nitrozoketon hosil bo'ladi, so'ngra u diatsetil monooksimiga izomerlanadi:



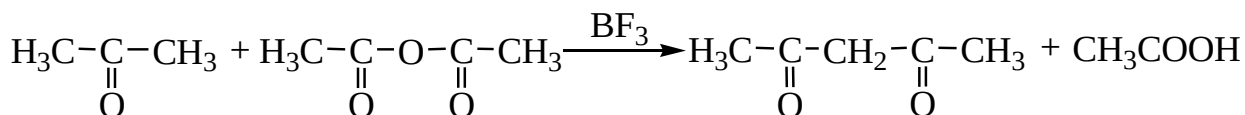
Hosil bo'lgan monooksim suyultirilgan sulfat kislota bilan qaynatilganda diatsetil va gidroksilaminga aylanadi:



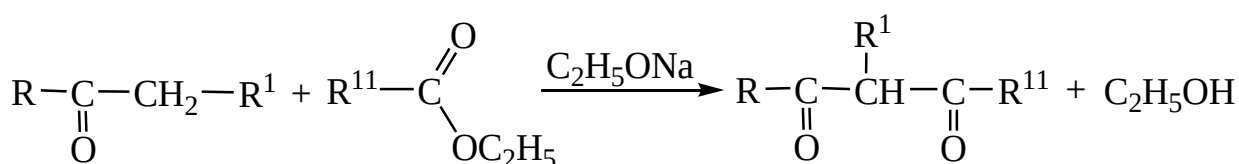
3. Vinilatsetilenni gidratlash va oksidlash:



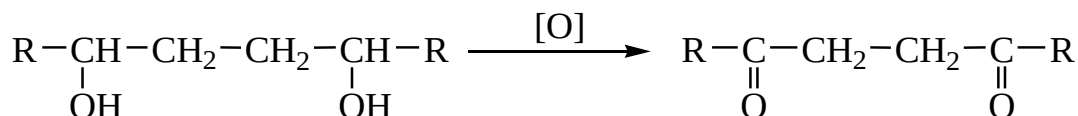
4.  $\beta$ -Dikarbonil birikmalarni olish uchun ketonlar Lyuis kislotalari ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) ishtirokida karbon kislotalar angidridlari yoki galogenangidridlari bilan atsillanadi:



5. Ketonlarga murakkab efirlarning ta'siri (Klyayzen kondensatsiyasi). Bu reaksiya suvsiz (absolyut) etil spirti muhitida natriy metali ta'sirida amalga oshiriladi:

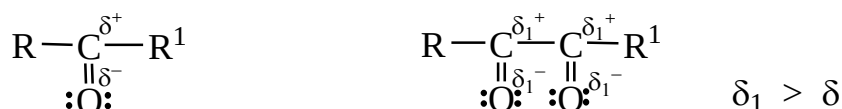


6.  $\gamma$ -dikarbonil birikmalar 1,4-diollarni oksidlash yoki boshqa maxsus usullar bilan olinadi:



### 12.1.3. Kimyoviy xossalari

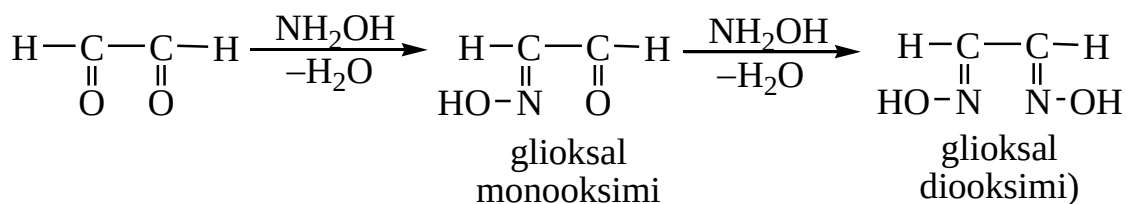
$\alpha$ -Dialdegid va  $\alpha$ -diketonlar monokarbonil birikmalarga xos reaksiyalarga bir yoki ikkala karbonil guruhi hisobidan kirishishi mumkin. Ikkita karbonil guruhi bir-biriga kuchli ta'sir ko'rsatgani uchun bu karbonil guruhlari uglerod atomlaridagi qisman zaryadning qiymati monokarbonil birikmalarinikiga nisbatan ancha katta:



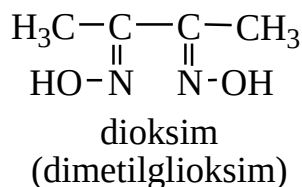
$\alpha$ -Dikarbonil birikmalarning bunday elektron tuzilishi natijasida ular sariq rangga bo'yalgan va -CO-CO-guruhi kuchli xromofor hisoblanadi.

1. Boshqa aldegid va ketonlarning xossalari namoyon etadi.

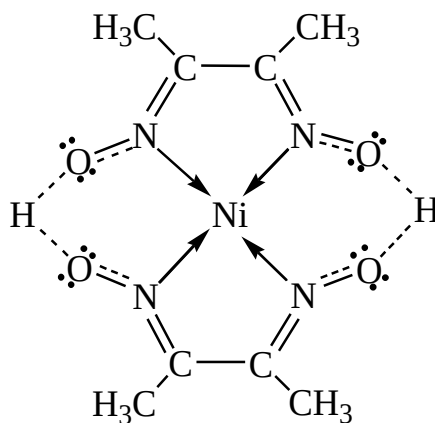
2.  $\alpha$ -Dialdegid va  $\alpha$ -diketonlarga gidroksilamin ta'sir ettirilganda mono- va dioksimlar hosil bo'ladi:



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 choʻkma hosil qiladi. Bu ichki kompleks birikma juda barqaror va xelat tuzilishga ega. Uning molekulasidagi toʻrtta Ni–N bogʻlarining uzunligi oʻzaro tengdir, shuningdek, N–O bogʻlarining uzunligi ham bir xil qiymatga ega.  $\text{Ni}^{2+}$  ioni bilan kompleks birikma hosil qilganda dimetilglioksim monoanion shaklida reaksiyaga kirishadi. Kislorod atomi bilan qoʻshni molekula gidroksil guruhi oʻzaro vodorod bogʻlari hosil qilishi natijasida tutashish tizimi vujudga keladi. Rentgenostrukturaviy tahlil natijalariga koʻra, kompleks birikma molekulasidagi p,π-tutashish natijasida yagona psevdoaromatik tizim hosil boʻladi:



### Muhim vakillari

**Glioksal** 50,4°C da qaynaydigan, oʻziga xos hidli, sariq rangli suyuqlik. U suvda yaxshi eriydi va gidrat hosil qiladi. Eritmada asta-sekin polimerlanadi. Glioksal boʻyoqlar olishda, teri va qogʻozga shimdirishda, geterotsiklik birikmalar va boshqa organik moddalar sintezida keng ishlatiladi.

**Diatsetil** 88°C da qaynaydigan, oʻziga xos hidli, sariq suyuqlik. Koʻpgina tabiiy birikmalar va ularni qayta ishlab olingan mahsulotlar (efir moylari, sariyogʻ, pishloq) tarkibida uchraydi, hamda ularning xushboʻy hidi va yoqimli taʼmini

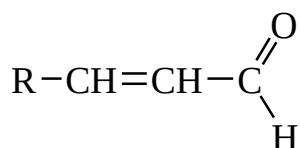
belgilaydi. Margarin, pishloq va kremlarning organoleptik (xushbo'y hid va kishi og'ziga yoqimli ta'mga ega bo'lish xossalari) sifatini yaxshilashda keng ishlatiladi.

**Atsetilatseton** 140,5°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, suvda 12,5 foizgacha, xloroform, efir, atseton, benzol va karbon kislotalarda esa yaxshi eriydi, sellyuloza 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.

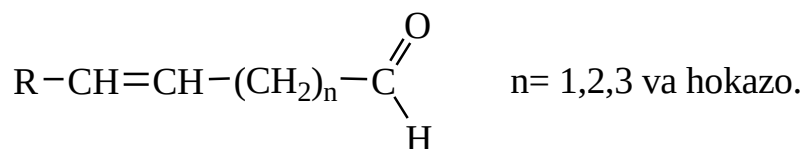
## 12.2. To'yinmagan aldegid va ketonlar

### 12.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi

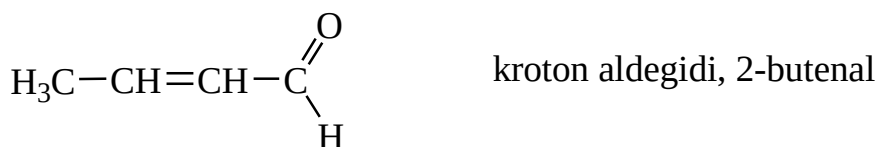
To'yinmagan aldegid va ketonlarda karbonil guruhi to'yinmagan radikallar bilan bog'langan.  $\alpha,\beta$ -To'yinmagan aldegid va ketonlarda karbonil guruhi qo'sh bog' tutgan uglerod bilan bevosita bog'langan bo'ladi:



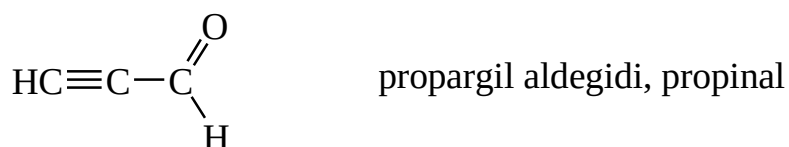
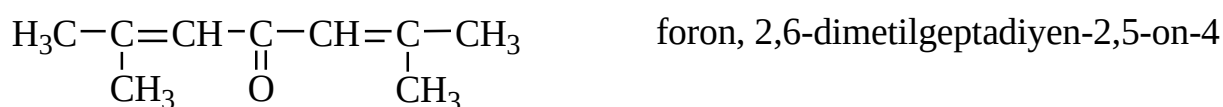
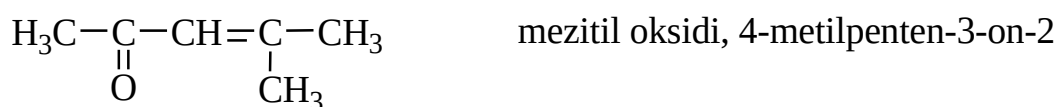
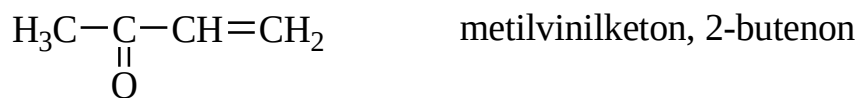
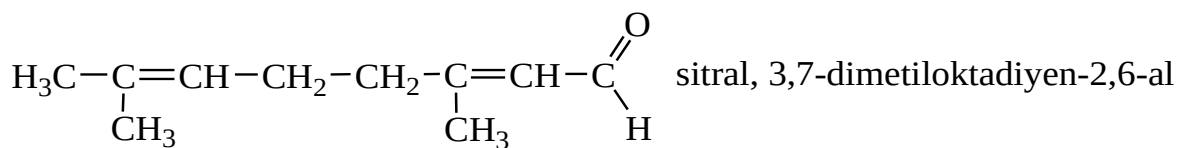
Qo'sh bog' karbonildan bir yoki bir nechta metilen guruhi bilan ajratilgan vakillari ham bor:



To'yinmagan aldegid va ketonlar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:



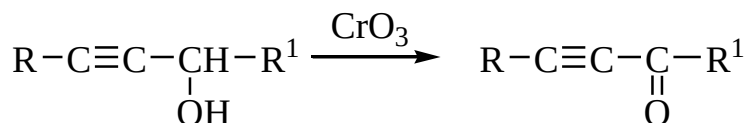
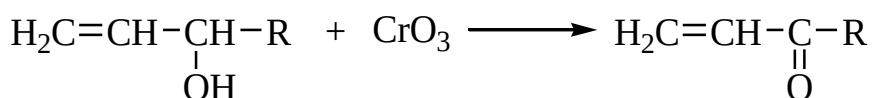




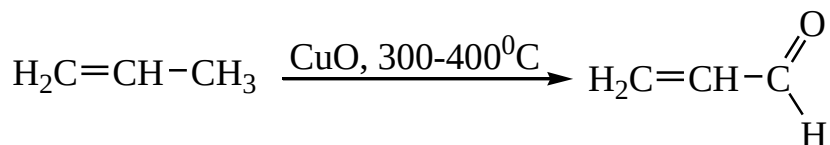
To'yinmagan aldegid va ketonlarning tuzilish izomeriyasi, uglerod skeletining tuzilishi va qo'sh bog'larning holatiga bog'liq. Molekula tarkibidagi qo'sh bog'lar karbonilga nisbatan va bir-biriga nisbatan turli holatlarni egallashi mumkin.

### 12.2.2. Olinish usullari

**1. Oksidlash reaksiyalari.** Alkenol va alkinollarni qo'sh bog' yoki uch bog'ga ta'sir etmaydigan oksidlovchilar bilan oksidlash:

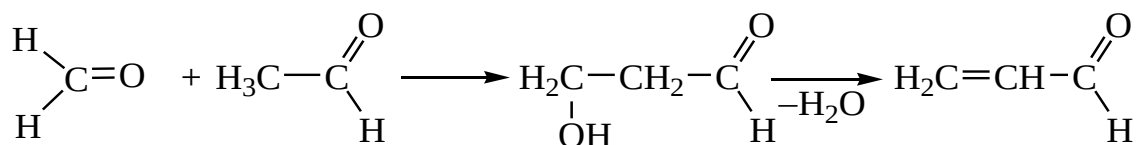


Propilenni maxsus katalizator ishtirokida va yuqori haroratda oksidlaganda akrolein hosil bo'ladi:



2. Glitserinni suv tortib oluvchi vositalar ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ishtirokida qizdirganda ham akrolein olinadi.

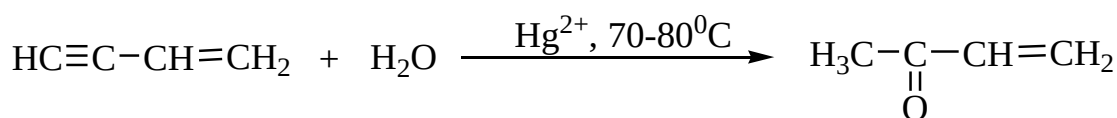
3. Chumoli va sirka aldegidlari o'zaro kondensatlanganda akrolein hosil bo'ladi.



Ikki molekula sirka aldegidining aldol-kroton kondensatlanishi natijasida 2-butenal hosil bo'ladi.

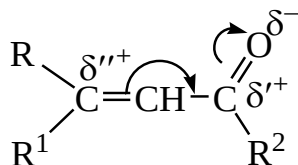
Chumoli aldegid bilan atseton kuchsiz ishqoriy muhitda (pH=8,5) kondensatlanishidan metilvinilketon hosil bo'ladi.

Metilvinilketonni Kucherov reaksiyasi bilan vinilatsetilendan ham olish mumkin:



### 12.2.3. To'yinmagan karbonil birikmalarning elektron tuzilishi

$\alpha,\beta$ -To'yinmagan 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  $\pi,\pi$ -tutashish tizimi 1,3-butadiyenni eslatadi. U 1,2- va 1,4-birikish reaksiyalariga kirishadi.

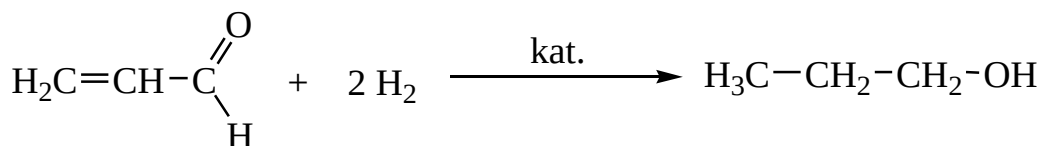


$\alpha,\beta$ -To'yinmagan karbonil birikmalarning molekulasida ikkita elektrofil reaksion markaz (karbonil guruhining uglerodi va  $\beta$ -uglerod atomi) vujudga keladi. Shuning uchun ham ulardan ikki xil reaksiya mahsuloti olinishi mumkin va bu reaksiyalar organik sintezda keng qo'llaniladi.

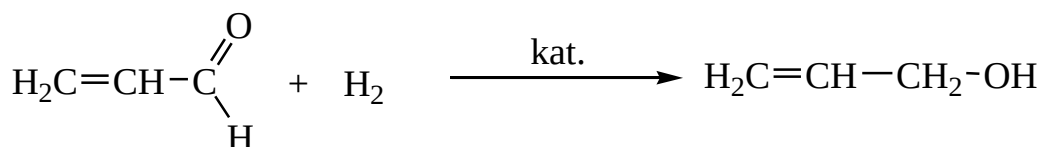
### 12.2.4. Kimyoviy xossalari

To'yinmagan karbonil birikmalar  $>\text{C}=\text{O}$  guruhi va  $>\text{C}=\text{C}<$  bog'iga xos reaksiyalarga kirishadi.

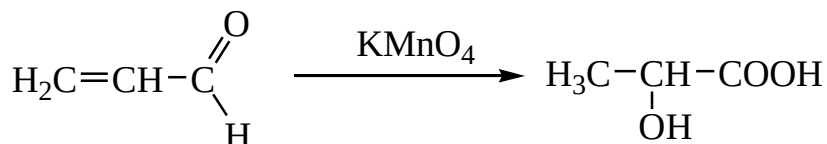
1. Vodorod ta'sirida ularning har ikkala qo'sh bog'i ham qaytariladi:



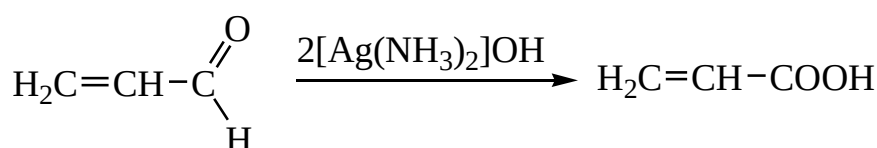
Sekin qaytarib, oraliq mahsulot – allil spirtni ham ajratib olish mumkin:



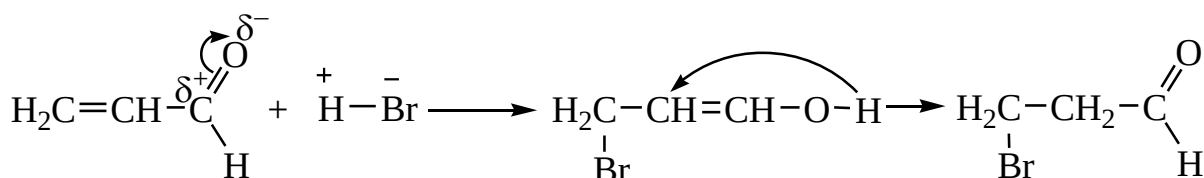
2. To'yinginmagan aldegidlar  $\text{KMnO}_4$  eritmasi ta'sirida oksidlanib gidroksikislotalarni hosil qiladi:



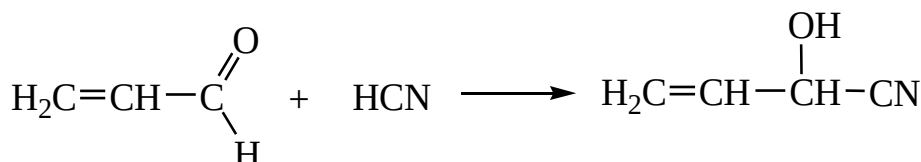
Kumush oksidning ammiakdagi eritmasi ta'sir ettirilganda, faqat karbonil guruhi selektiv oksidlanadi:



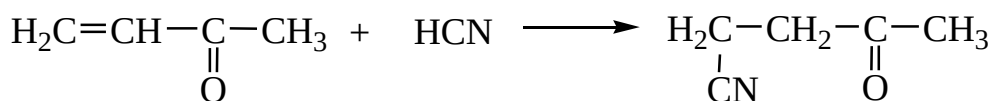
3. Vodorod bromidning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi boradi:



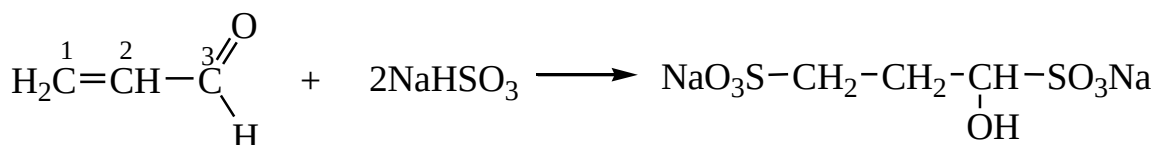
Beqaror yenol shakli barqaror birikma (3-brompropanal)ga izomerlanadi. Sianid kislotasi akroleinning  $\text{C}=\text{O}$  guruhiga birikadi:



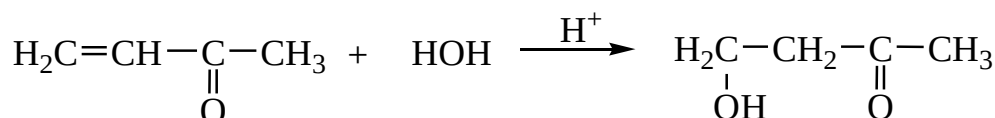
Akroleindan farqli ravishda metilvinilketon sianid kislotasini faqat  $\text{C}=\text{C}$  qo'sh bog'iga biriktiradi:



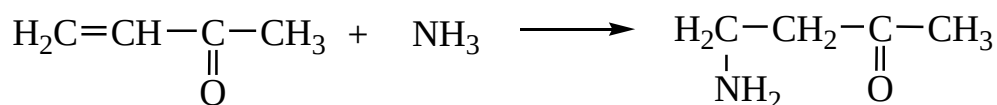
Natriy gidrosulfiti akroleinning  $>\text{C}=\text{C}<$  va  $>\text{C}=\text{O}$  bog'lariga birikadi:



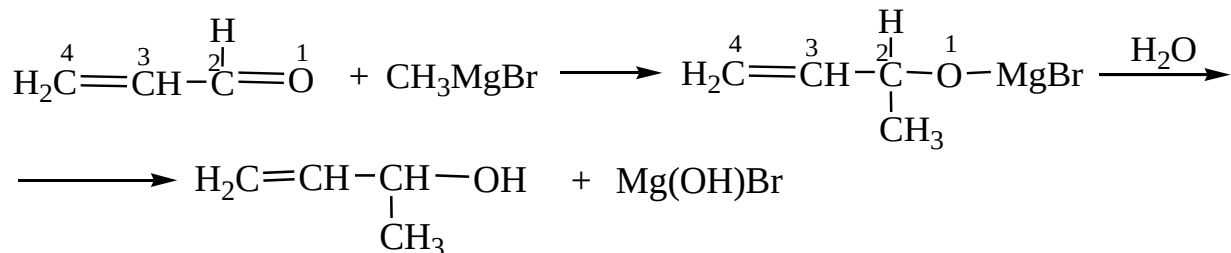
Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga qarshi ravishda osonlik bilan amalga oshadi:



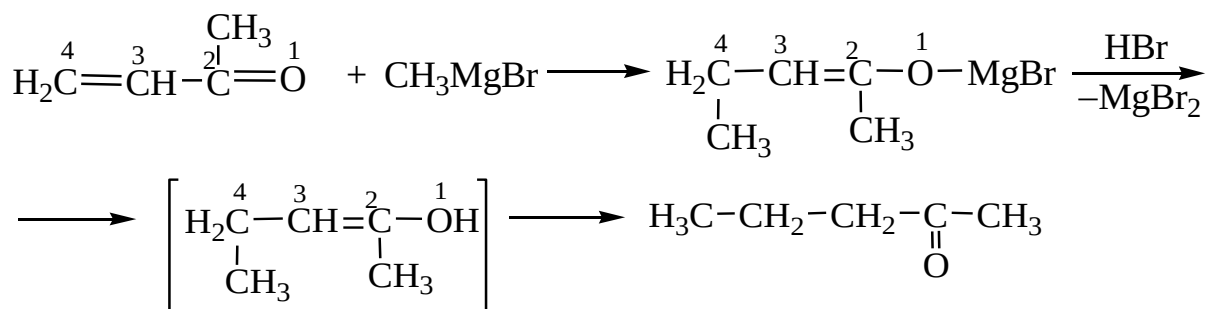
Ammiak to'yinmagan ketonlarning  $>C = C<$  bog'iga birikadi:



To'yinmagan aldegid va ketonlarning magniyorganik birikmalar bilan reaksiyalari ikki xil amalga oshadi. To'yinmagan aldegidlar xuddi to'yingan aldegidlardek  $\text{C}=\text{O}$ -guruhi hisobiga reaksiyaga kirishadi (1,2-birikish):



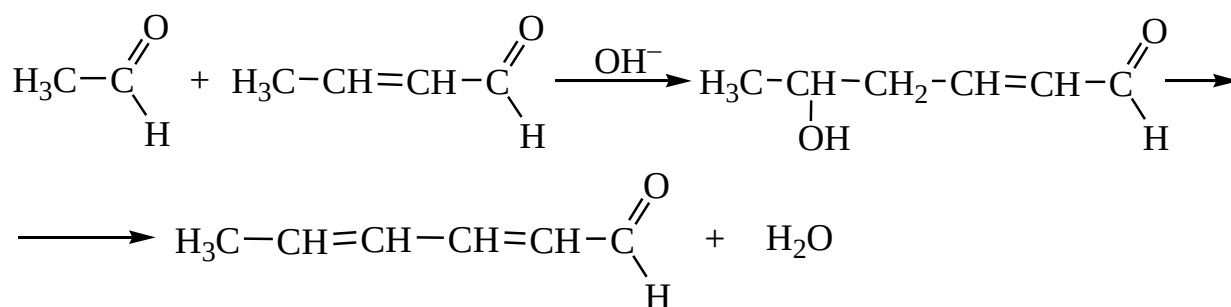
To'yinmagan ketonlardan 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi:



Karbonilo'zidanqo'sh bog' orqali ajratilgan  $\text{CH}_3$ -guruhivodorodatmlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatini ham faollashtira oladi.

Masalan,

krotonaldegid tarkibidagi metal guruhi hamsirka aldegididek boshqa aldegid molekulasibilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi:



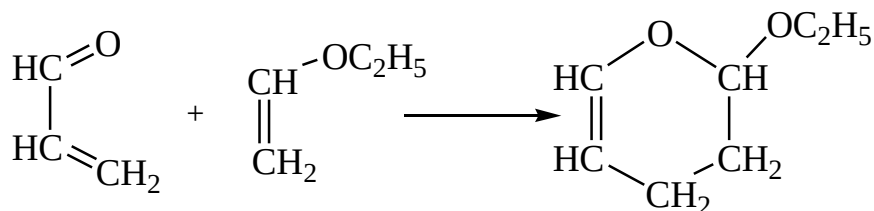
Karbonil guruhi elektron effektining qo'sh bog' orqali beriladigan bunday bilvosita ta'siriga **vinilogiya hodisasi** deyiladi.

### Muhim vakillari

**Akrolein**  $52,5^\circ\text{C}$  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:

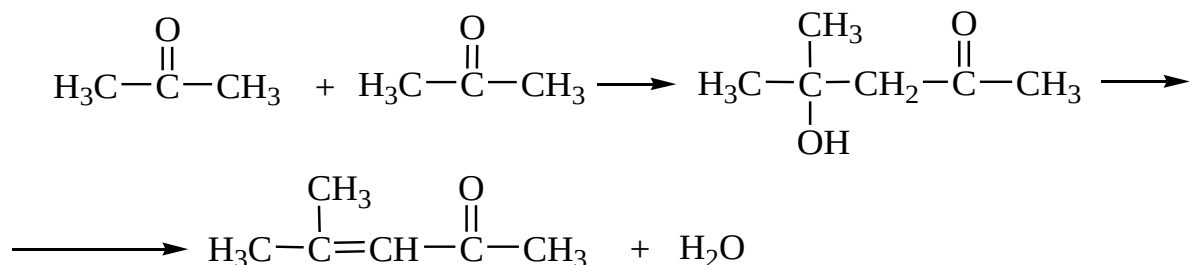


**Kroton aldegidi** 105°C da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlik. Moy aldegidi, butanol, moy kislota va malein anhidridi sintezida ishlatiladi.

**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.

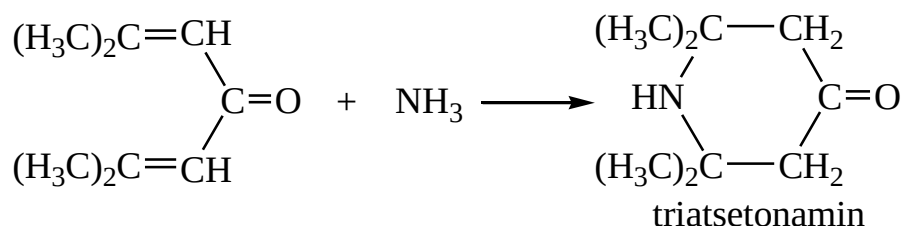
**Metilvinilketon** 81°C da qaynaydigan suyuqlik. Suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Osonlik bilan polimerlanib, shishasimon shaffof massaga aylanadi.

**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 – triatsetonmetanni hosil qiladi, undan asosan dorivor preparatlar tayyorlanadi.



To'yinmagan aldegidlar organik sintezni asosini tashkil etadi.

### 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<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COOH**.

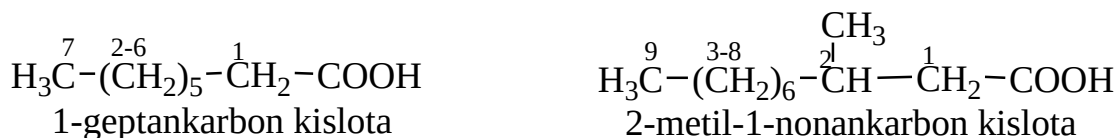
#### 13.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi

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 kislotaning ikkita (moy va izomoy), valerian kislotaning esa to'rtta (pentan, 2-metilbutan, 3-metilbutan va 2,2-dimetilpropan kislotalar) izomeri bor. Ularning tarixiy nomlari fizk xossalaridagi jadvalda keltirilgan

## 13.2. Olinish usullari

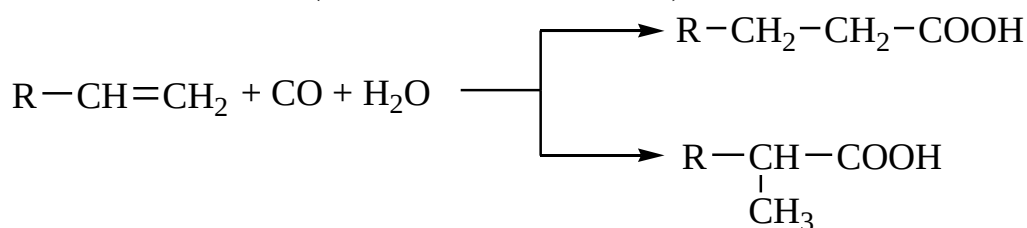
To'yingan monokarbon kislotalar va ularning ko'p sonli hosilalari (ayniqsa murakkab efirlari) tabiatda keng tarqalgan bo'lib, muhim biologik funksiyalarni bajaradi. Masalan **Chumoli kislota** chumolida, achitqi o't (krapiva)da, igna bargli archada, **moy kislota** (propan kislota) achigan moyda, **valerian** (butan k-ta) valerian o'simligi ildizida, **oksalat kislota** 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.

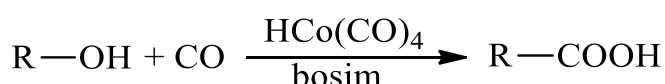
Bu reaksiyalar bilan siz oldingi mavzularda tanishdingiz.

### 2. Oksosintez (alkenlarni karbonillash)

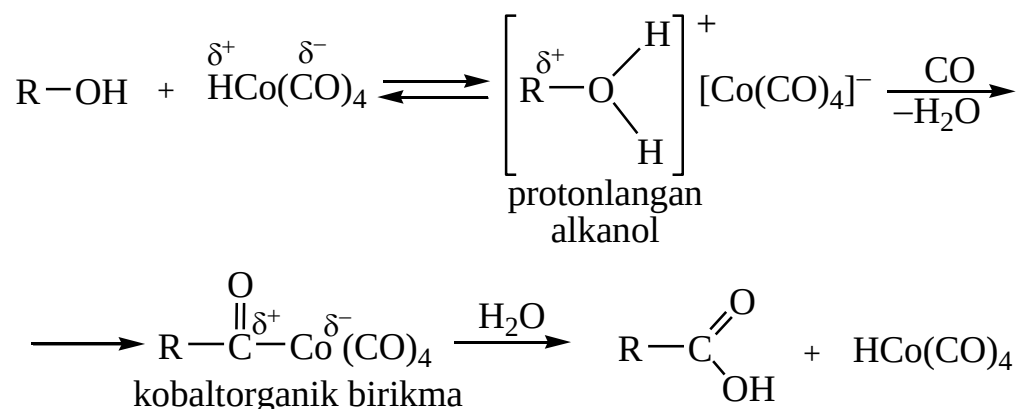


Bu sanoat usuli yuqori harorat va bosimda, katalizator [kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ] ishtirokida olib boriladi.

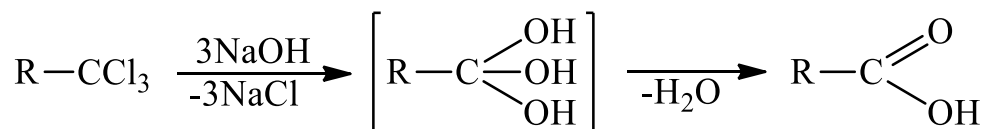
### 3. Alkanollarni karbonillash:



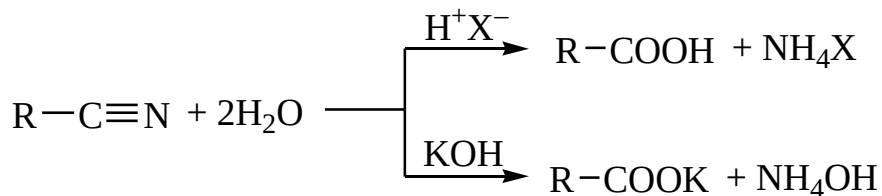
Faol katalizator hisoblangan kobalt tetrakarbonilgidridi kuchli kislota xossasiga ega bo'lib, sanoat ahamiyatiga molik bu reaksiyani quyidagicha tezlashtiradi:



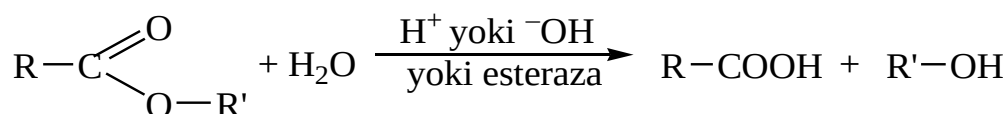
4. Uchta galoid atomi bitta uglerod atomi bilan bog'langan alkanlarning hosilalarini gidrolizlash:



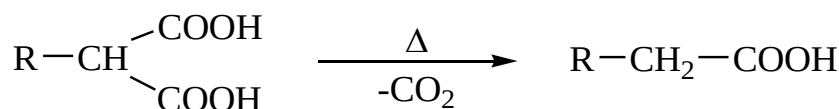
3. Nitrillarnigidrolizlash:



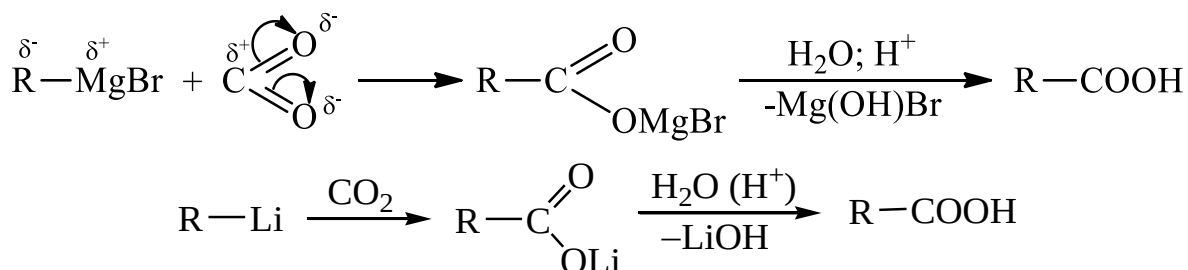
4. Murakkabefirlarnigidrolizlash:



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

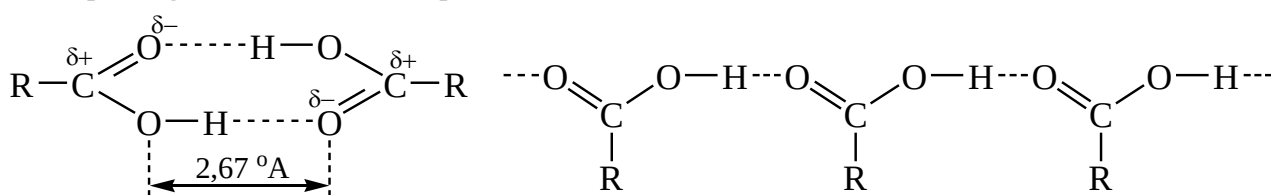
To'yingan monokarbon kislotalar gomologik qatorining uchta quyi vakili (chumoli, sirka va propion kislotalar) suv bilan har qanday nisbatda aralashadigan, o'tkir hidli suyuqliklardir. Molekulasidagi uglerod atomlari soni to'rttadan o'ntagacha bo'lgan kislotalar suvda yomon eriydigan, badbo'y moysimon suyuqliklar. Yuqori kislotalar ( $C_{10}$  dan keyingilari) esa hidsiz, suvda erimaydigan qattiq moddalardir. Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyliklari 13.1-jadvalda keltirilgan.



**Ba'zi to'yingan monokarbon kislotalarning fizikaviy doimiyliklari**

| Kislota  | Formulasi                                    | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, $d_4^{20}$ , g/sm <sup>3</sup> , |
|----------|----------------------------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------------|
| Chumoli  | HCOOH                                        | 8,4                      | 100,7                | 1,22                                       |
| Sirka    | CH <sub>3</sub> COOH                         | 16,6                     | 118,1                | 1,049                                      |
| Propion  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH           | -22,4                    | 141,1                | 0,992                                      |
| Moy      | <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH | -7,9                     | 163,5                | 0,959                                      |
| Izomoy   | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH       | -47                      | 154,4                | 0,949                                      |
| Valerian | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH           | -34,5                    | 187                  | 0,942                                      |
| Kapron   | C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH          | -1,5                     | 205,3                | 0,922                                      |
| Enant    | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH          | -10,0                    | 223,5                | 0,918                                      |
| Kapril   | C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH          | 16,2                     | 237,7                | 0,910                                      |
| Perargon | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH          | 12                       | 254                  | 0,90                                       |
| Kaprin   | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH          | 31,5                     | 269                  | 0,88                                       |
| Undekan  | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOH         | 28,5                     | 280                  |                                            |
| Laurin   | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH         | 44                       | 299                  |                                            |
| Palmitin | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH         | 64                       | 271(100mm.sim.ust)   | 0,853(62 <sup>0</sup> C)                   |
| Stearin  | C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH         | 69,4                     | 287(100mm.sim.ust)   | 0,847(69 <sup>0</sup> C)                   |

To'yingan monokarbon kislotalar molekulasidagi uglerod atomlari soni teng bo'lgan tegishli spirt va aldegidlarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. Chunki ularning molekullari vodorod bog'lar hisobiga assotsilanib, halqali dimer va chiziqli oligomerlarni hosil qiladi:

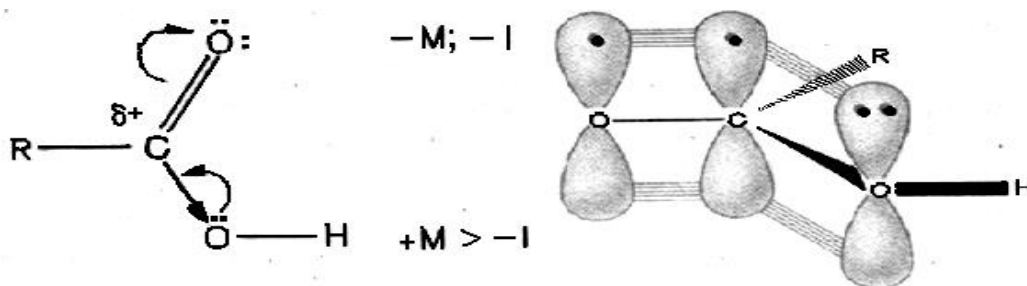


Karbon kislotalardagi vodorod bog'lanish energiyasi (29,3 kJ/mol) spirtlardagiga (12,5 kJ/mol) nisbatan mustahkamroqdir. Kislotalarning dimer tuzilishi barcha agregat holatlarida saqlanadi. Faqat yuqori harorat (masalan, sirka kislota 250<sup>0</sup>C dan yuqori haroratda) ta'sirida assotsiatlar alohida molekullarga parchalanadi.

**13.4. Kimyoviy xossalari**

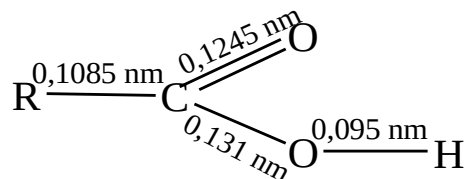
To'yingan monokarbon kislotalarning kimyoviy xossalarini yaxshi tushunish uchun dastlab karboksil guruhining elektron tuzilishini ko'rib chiqaylik. Karboksil guruhining o'zida p,π-tutashish bor. Bu tutashish gidroksil kislorodi p-orbitali

bilan karbonil uglerodi p-orbitalining o‘zaro qoplanishi hisobidan amalga oshadi. Natijada gidroksil guruhi kislorodining erkin elektronlar jufti va karbonil guruhi  $\pi$ -bog‘i elektronlarining delokallanishi, ya’ni  $p, \pi$ -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:



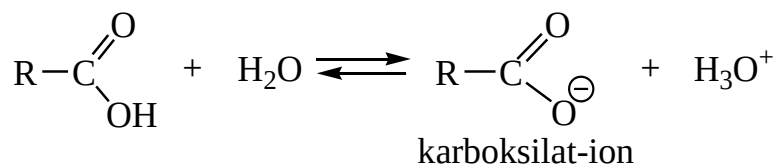
13.1-rasm. Karboksil guruhining elektron tuzilishi va  $p, \pi$ -tutashish.

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.

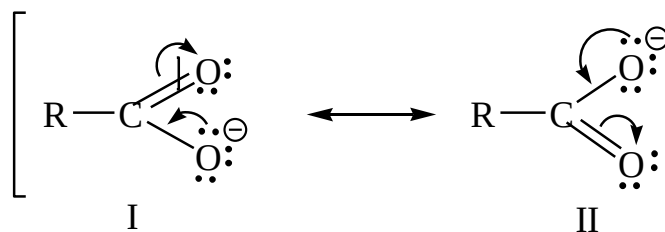


Karboksil guruhi elektronakseptor o‘rinbosar bo‘lib, o‘zi bilan bog‘langan ( $\alpha$ -holatdagi) metil va metilen guruhlaridagi vodorod atomlarining kimyoviy faolligini oshiradi.

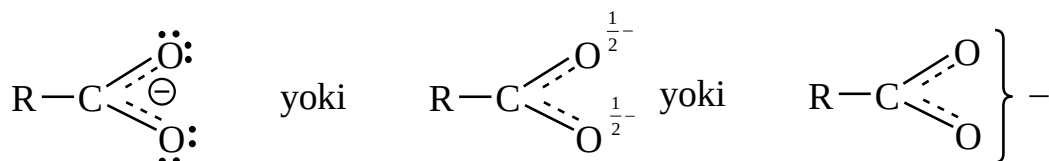
**Kislota xossalari.** Barcha karbon kislotalar kislota xossalriga ega bo‘lib, ko‘k lakmusni qizartiradi. Ular suvdagi eritmalarida quyidagicha dissotsilanadi:



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:

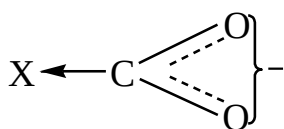


Karboksilat-ionning bunday tuzilishi rentgenstrukturaviy tahlil yordamida isbotlangan.

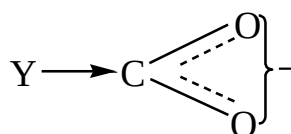
To'yingan monokarbon kislotalarning kuchi karboksil guruhi bilan bog'langan o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liq. Elektronakseptor o'rinbosarlar kislota kuchini oshiradi, elektrondonor o'rinbosarlar esa kislota kuchini kamaytiradi.

–I-effekt namoyon qilib, kislota kuchini oshiradigan o'rinbosarlar:

–NR<sub>2</sub> < –OR < –F ; –I < –Br < –Cl < –F ; –CR=CR<sub>2</sub> < –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> < –C ≡ CR



X - elektronlarni tortadi va

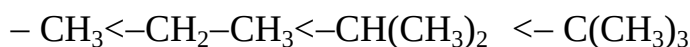


Y - elektronlarni beradi va anion-

anionni barqaror qiladi,  
kislota kuchini oshiradi

ni beqaror qiladi, kislota  
kuchini kamaytiradi

+ I-effekt namoyon qilib kislota kuchini kamaytiradigan guruhlar:



Kislota radikalida C atomlari sonining ortishi bilan kislota kuchi kamayib boradi. Masalan, sirka kislota chumoli kislotaga nisbatan ~10 marta kuchsiz, moy kislota esa sirka kislotadan ham kuchsiz.

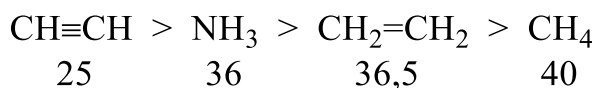
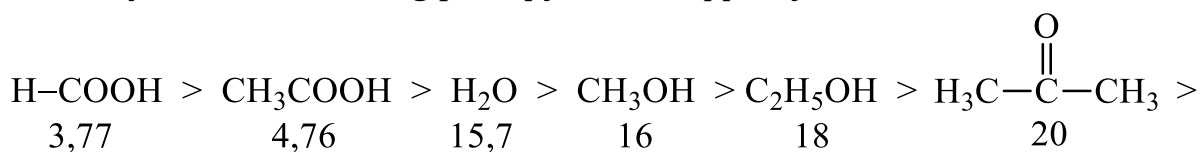
Kislotalarning dissotsilanish qobiliyatini ko'rsatish uchun dissotsilanish konstantasi  $K_a$  (a–inglizcha acid – kislota) o'rnida uning manfiy logarifmi  $\text{p}K_a$  dan foydalanish qulay:

|                                     | $\text{p}K_a$ |                                                                            |
|-------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}-\text{COOH}$              | 3,75          |                                                                            |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$    | 4,75          |                                                                            |
| $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | 2,86          | Xlor atomlarining<br>–I-effekti ta'sirida<br>kislota kuchi oshib<br>boradi |
| $\text{Cl}-\text{CH}-\text{COOH}$   | 1,29          |                                                                            |
| ↓<br>Cl                             |               |                                                                            |
| Cl<br>↑<br>Cl<br>Cl<br>↑<br>Cl      | 0,9           |                                                                            |

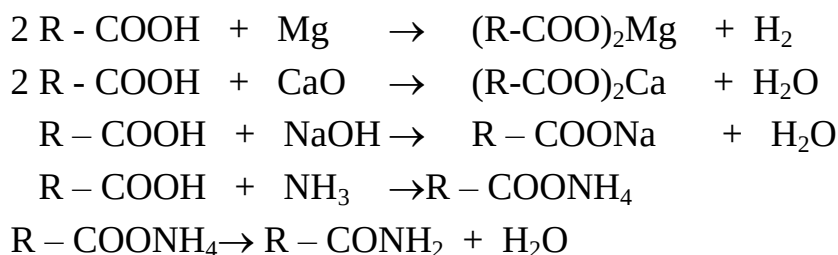
Galogen atomlari karboksil guruhidan uzoqlashgan sari ularning ta'siri kuchsizlanadi va kislota kuchi kamayadi:

|                                                        | $\text{p}K_a$ |                                                             | $\text{p}K_a$ |
|--------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------|---------------|
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$      | 4,82          | Cl<br>↑                                                     |               |
| <i>n</i> -moy kislota                                  |               | $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$             | 4,05          |
| Cl<br>↑                                                |               | <i>β</i> -xlormoy kislota                                   |               |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ | 2,86          | $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | 4,52          |
| <i>α</i> -xlormoy kislota                              |               | <i>γ</i> -xlormoy kislota                                   |               |

Ayrim birikmalarning  $\text{p}K_a$  qiymatini taqqoslaylik

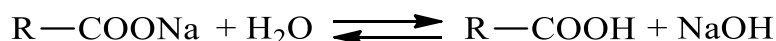


**Tuzlarning hosil bo'lishi.** Karbon kislotalar faol metallar, ularning oksidlari va gidroksidlari, karbonatlar va ammiak bilan reaksiyaga kirishib, tuzlarni hosil qiladi:

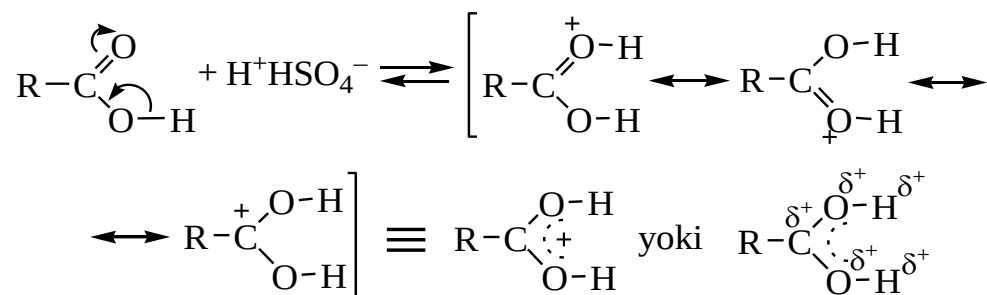


Sanoatda amidlar shu reaksiya orqali olinadi.

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:

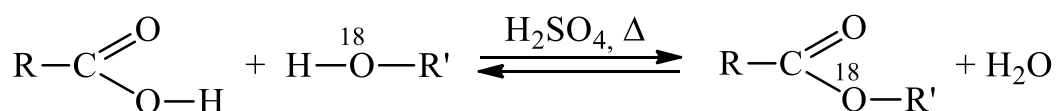


Sulfat kislotaaning 70 % li eritmasida karbon kislotaaning 50 foizga yaqini, 1M eritmasida esa 0,001 foizi protonlangan shaklda bo'ladi.

### **Karbonil uglerodi ishtirokida boradigan reaksiyalar**

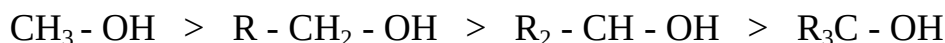
Karboksil guruhi uglerod atomining elektrofillik xossasi aldegid va ketonlarning karbonil guruhidagi uglerod atomiga nisbatan ancha kuchsiz. Karbon kislotalarning karbonil guruhiga nukleofil biriktirib olish reaksiyalariga moyilligi aldegid va ketonlarga nisbatan kamroq. Shuning uchun karbon kislotalar kuchli asoslar hisoblangan nukleofillar bilangina tuzlar hosil qiladi. Kuchsiz nukleofillar bilan esa odatda faqat kuchli kislotalar ishtirokida reaksiyaga kirishadi. Chunki karbonil kislorodining 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:

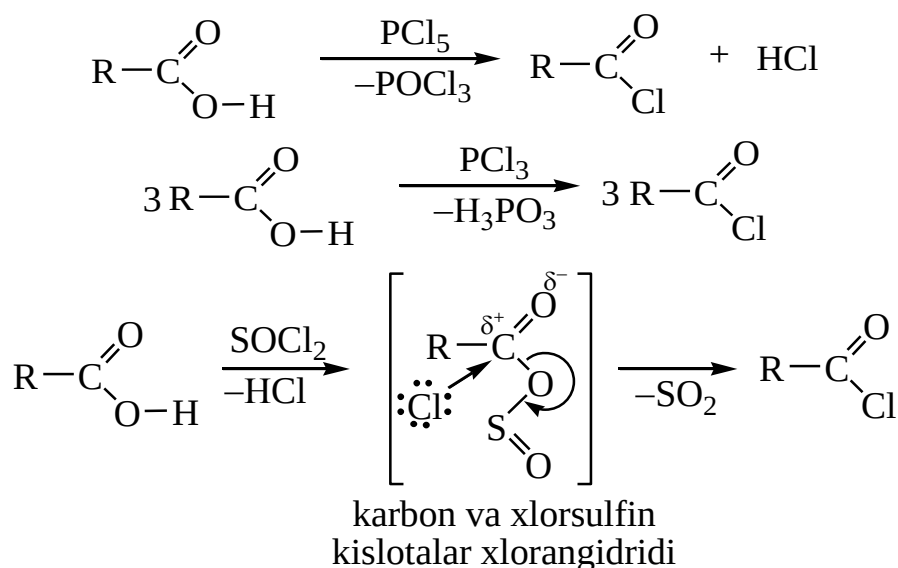


Reagentlardan birini odatda spirtni mo'l olish yoki hosil bo'lgan suvni haydash yo'li bilan muvozanatni o'ngga siljitish mumkin.

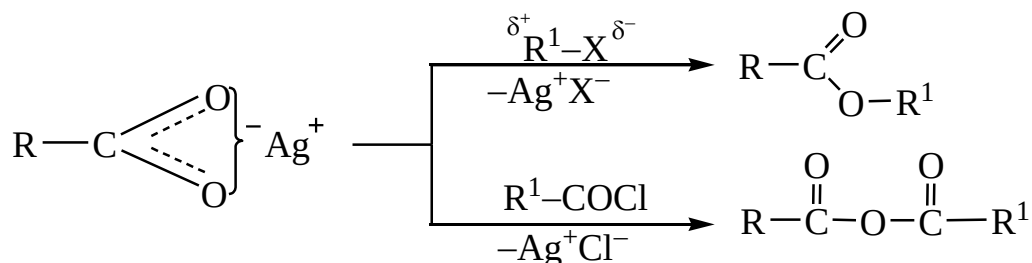
Spirtlar va karbon kislotalarining eterifikatsiya reaksiyasiga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi :



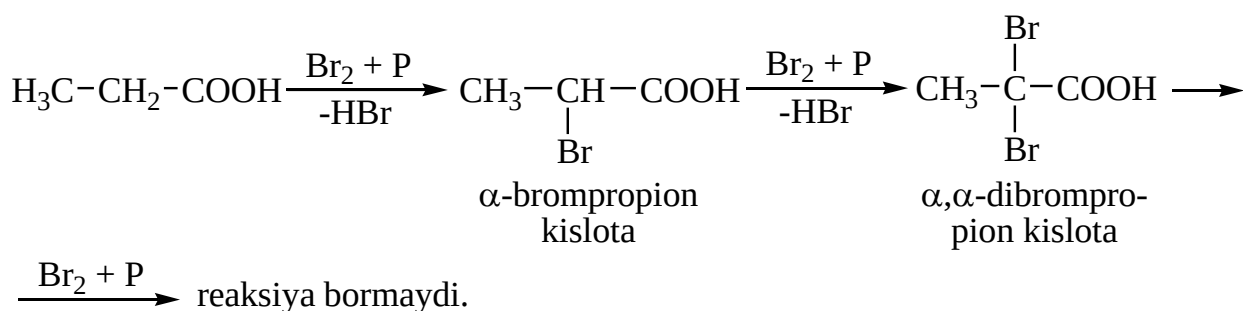
**Atsilxloridlarning hosil bo'lishi.** Karbon kislotalar  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$  va  $\text{SOCl}_2$  bilan reaksiyaga kirishib atsilxloridlar (xlorangidridlar) ni hosil qiladi:



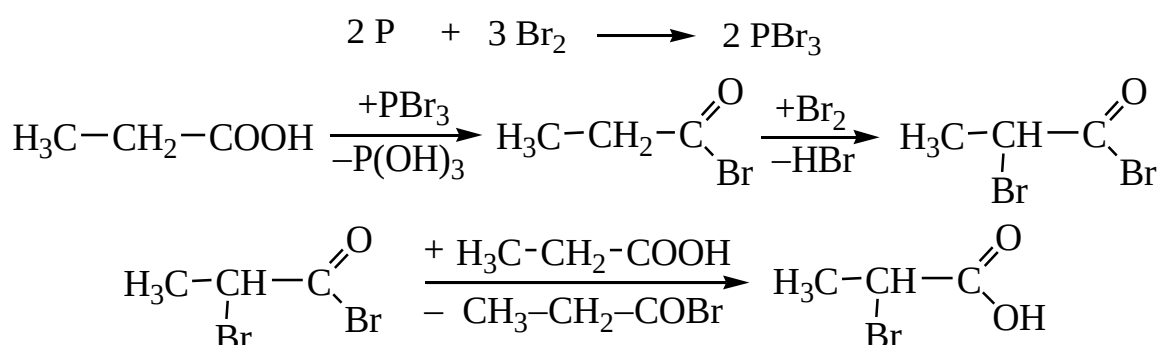
**Alkillash va atsillash.** Karbon kislotalar behad kuchsiz nukleofillar bo'lgani uchun faqat juda kuchli elektrofil reagentlar bilangina reaksiyaga kirishadi. Kuchsiz elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishish uchun karboksil guruhini faollashtirish, ya'ni uni karboksilat-ionga aylantirish lozim. Shuning uchun ham alkillash, atsillash va boshqa elektrofil almashinish reaksiyalariga ularning tuzlari kiritiladi:



**$\alpha$ -Vodorod atomlarining almashinishi.** Oz miqdordagi fosfor ishtirokida karbon kislotalar brom va xlor bilan reaksiyaga oson kirishib,  $\alpha$ -galogenkarbon kislotalarni hosil qiladi (Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasi):

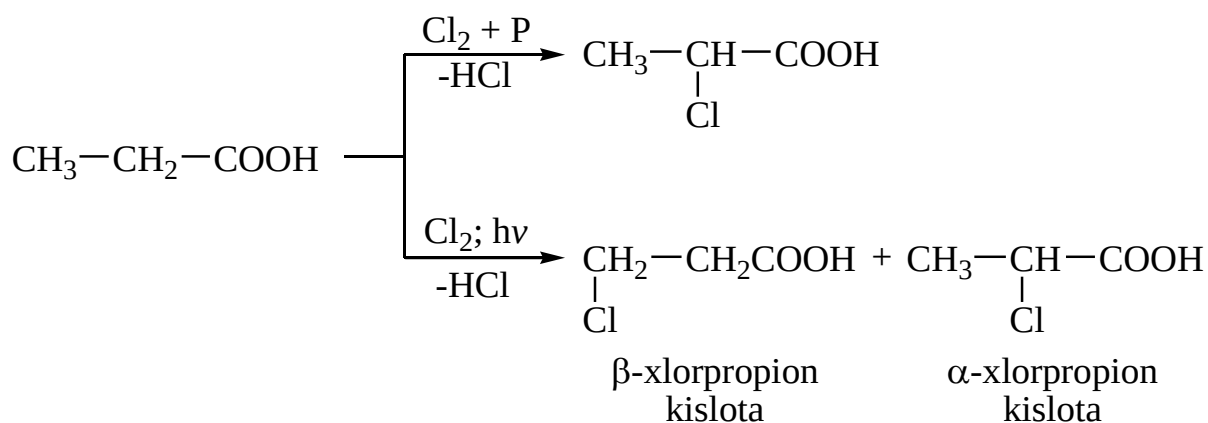


Bu reaksiya fosfor ishtirok etmaganda sekin boradi. Fosfor brom bilan reaksiyaga kirishib,  $\text{PBr}_3$  ni hosil qiladi.  $\text{PBr}_3$  karbon kislotani uning bromangidridiga aylantiradi. Bromangidridagi  $\alpha$ -vodorodlar esa bromga oson almashinadi:

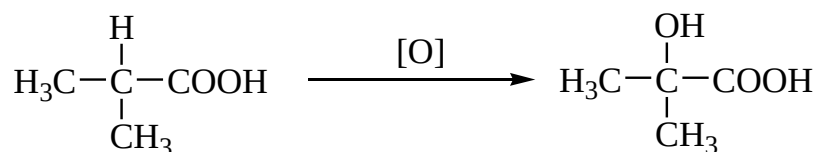


Ajralib chiqqan  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COBr}$  jarayonni davom ettiradi. Brom mo'l olinsa,  $\alpha,\alpha$ -dibrompropion kislota hosil bo'ladi.

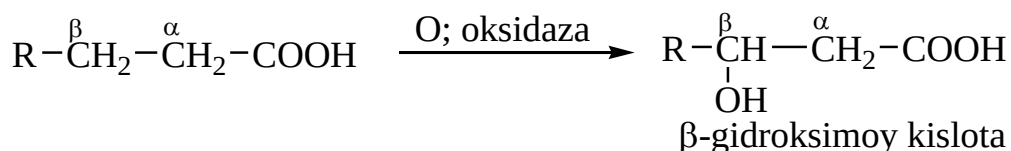
Xlorlash ham bromlashdek boradi. Lekin elektrofil xlorlash bilan bir vaqtda radikal xlorlash ham borishi mumkin :



**Oksidlanishi.** Chumoli kislotadan boshqa to'yingan monokarbon kislotalar oksidlovchilar ta'siriga chidamli. Lekin  $\alpha$ -holatda uchlamchi uglerod atomi bor karbon kislotalar  $\alpha$ -gidroksikislotalargacha oson oksidlanadi:



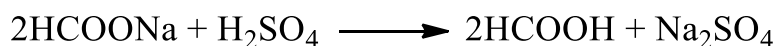
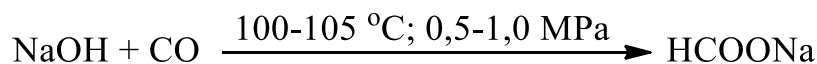
Tirik organizmlarda oksidaza fermenti ta'sirida karbon kislotalarning  $\beta$ -uglerod atomi oksidlanadi ( $\beta$ -oksidlanish):



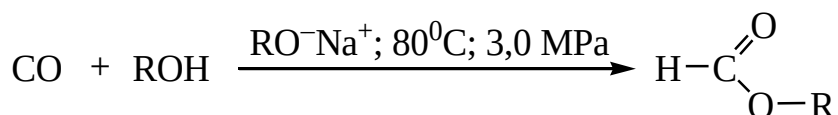
Karbon kislotalar ichida faqat chumoli kislota kumush ko'zgu reaksiyasini beradi

### Muhim vakillari

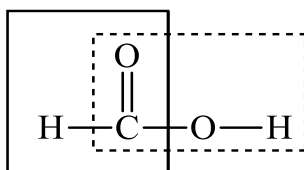
**Chumoli (metan) kislota.** O'tkir hidli rangsiz suyuqlik bo'lib, XVII asrda qizil chumolilarni suv bug'i bilan haydab olingan. U sof holda o'simliklar (qichitqi o't, archa), qon, muskul to'qimalari tarkibida ham bo'ladi. Sanoatda chumoli kislota uglerod(II)-oksid (betaraf oksid) va o'yuvchi natriydan olinadi:



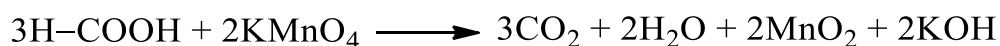
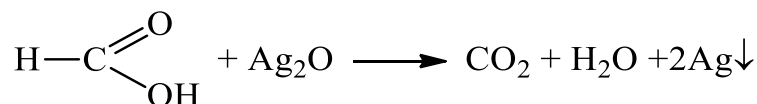
Alkogolyatlar ishtirokida CO va alkanollardan chumoli kislota efilari hosil bo'ladi:



Chumoli kislota ham kislota, ham aldegid deb qarash mumkin:

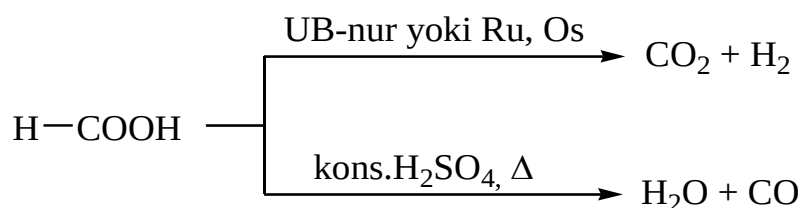


Shuning uchun u aldegidlardek kuchli qaytaruvchi bo'lib, kumush oksid yoki kaliy permanganat ta'sirida oson oksidlanadi:



Chumoli kislota UB-nur yoki katalizator (Ru, Os) ishtirokida dekarboksillanish, konsentrlangan sulfat kislota bilan qizdirilganda esa degidratlanish reaksiyalariga kirishadi:



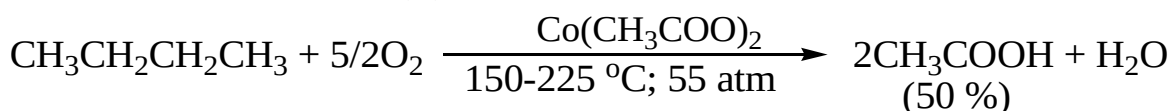


Chumoli kislota to'qimachilik va ko'ncilik sanoatida, tibbiyotda, organik sintezda (formamid, dimetilformamid, shovul kislota olishda) va boshqa sohalarda ishlatiladi. **Chumoli kislota** – dizenfeksiyalovchi, konservalovchi, tabiiy kauchukni qayta ishlashda koagullovi (cho'kishni tezlashtiruvchi) vosita sifatida ishlatiladi. Chumoli kislota – **bod** kasalligini davolashda ishlatiladi.

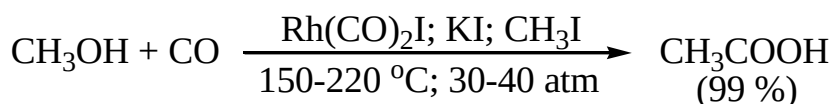
**Sirka (etan) kislota.** Odatdagi haroratda o'tkir hidli, nordon ta'mli rangsiz suyuqlik. 16,6°C da muzlaydigan suvsiz sirka kislota kristallari tashqi ko'rinishidan muzga o'xshagani uchun uni muz sirka kislota deb yuritiladi. Uning suvdagi 70-80 % li eritmasiga sirka essensiyasi, 3-5 % li eritmasiga esa oshxona sirkasi deyiladi.

Sintetik sirka kislota sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

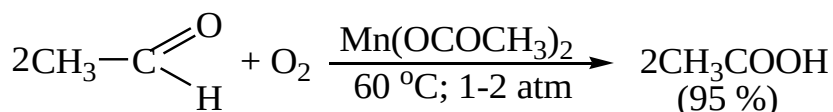
1. Butanni kobalt (II) atsetat ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlash:



2. Metanolni karbonillash. 1970 –yilda “Monsanto” firmasi ishlab chiqqan bu usul, rodiiy komplekslari katalizatorligida, promotorlar (CH<sub>3</sub>I 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, xlorsirka kislota, sirka angidridi, tuzlar ishlab chiqarishda, oziq-ovqat sanoatida, organik sintezda va boshqa sohalarda keng ishlatiladi. Sirka kislotadan **CH<sub>3</sub>COOPb(OH)**, **aspirin** dorilari tayyorlanadi

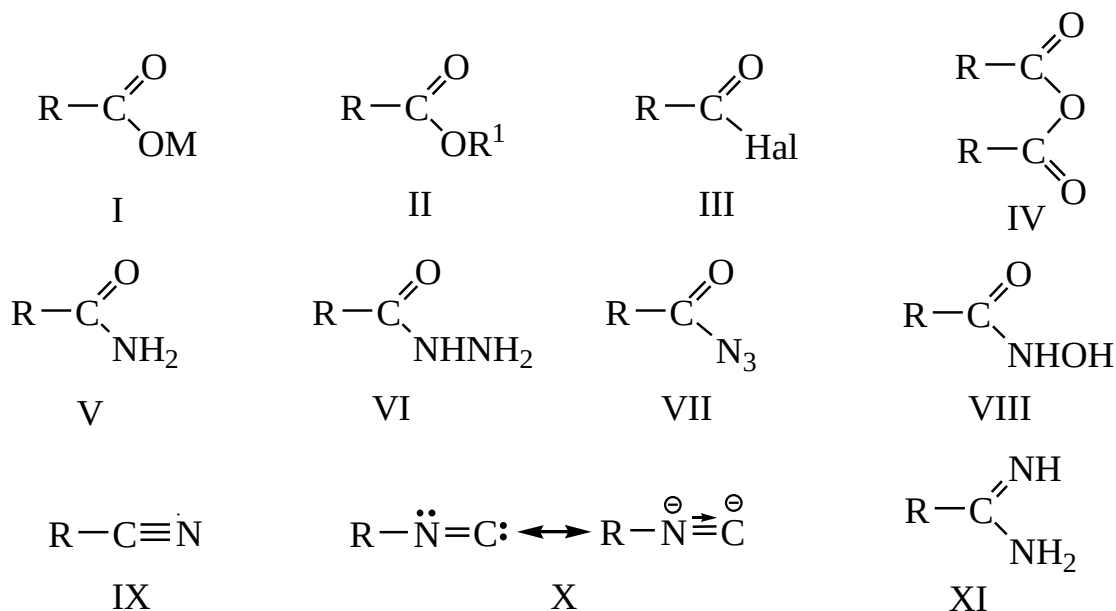
**Palmitin kislota.** Suvda erimaydigan, rangsiz kristall modda. Glitserin bilan hosil qilgan murakkab efirlari tabiatda keng tarqalgan. Palmitin kislota yog'larni ishqor bilan gidrolizlab (sovunlanish reaksiyasi) olinadi. Palmitin kislota va uning hosilalari sirt-faol moddalar sifatida ishlatiladi.

**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

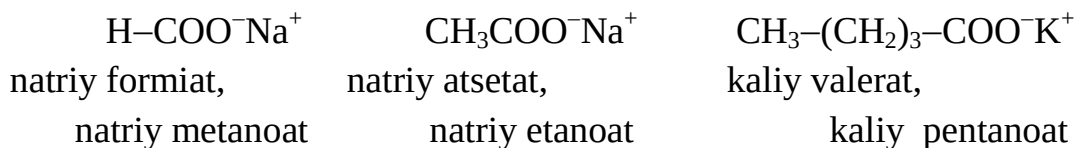
Karbon kislotalarning funksional hosilalarini karbon kislota karboksilidagi vodorod atomi, gidroksil guruhi yoki gidroksil guruhi va karbonil kislorodini boshqa atom yoki guruhga almashinishidan hosil bo‘lgan birikmalar deb qarash mumkin. Karbon kislotalarning funksional hosilalariga ularning tuzlari (I), murakkab efirlari (II), galogenangidridlari (III), anhidridlari (IV), amidlari (V), gidrazidlari (VI), azidlari (VII), gidroksam kislotalar (VIII), nitrillari (IX), izonitrillari (X), amidinlari (XI) va hokazolar kiradi :



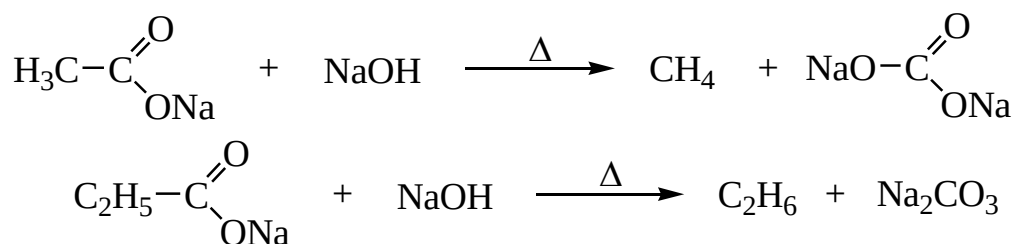
Xosilalarning olinishi oldingi mavzularda aytib o‘tildi. Shuning uchun ularning xossalariga to‘xtalamiz.

### 14.1. Karbon kislotalarning tuzlari

Karbon kislotalarning tuzlari tarixiy va sistematik nomenklaturalarda quyidagicha nomlanadi:

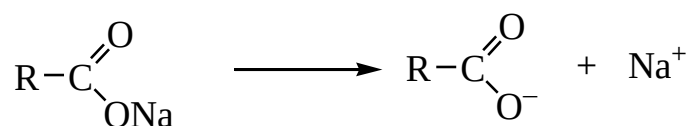


*Dekarboksillanishi.* Ishqoriy metallar tuzlarining ishqor bilan aralashmasi piroliz qilinganda dekarboksillanadi va alkanlar hosil bo‘ladi:

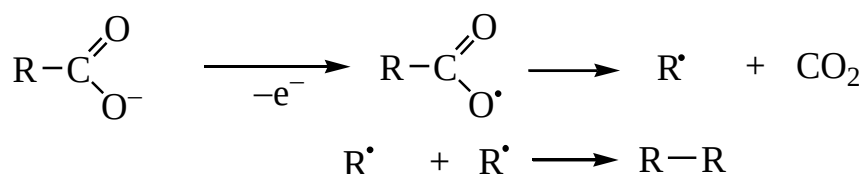


Gomolitik dekarboksillanish reaksiylarining yana ikki xili bilan tanishamiz.

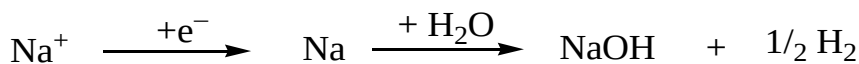
1. *Kolbe reaksiyasi (yoki elektrosintezi, 1849-yil)*. Karbon kislotalar natriyli yoki kaliyli tuzlarining suvdagi eritmaları elektroliz qilinganda, anodda karboksilat-radikal dekarboksillanadi:



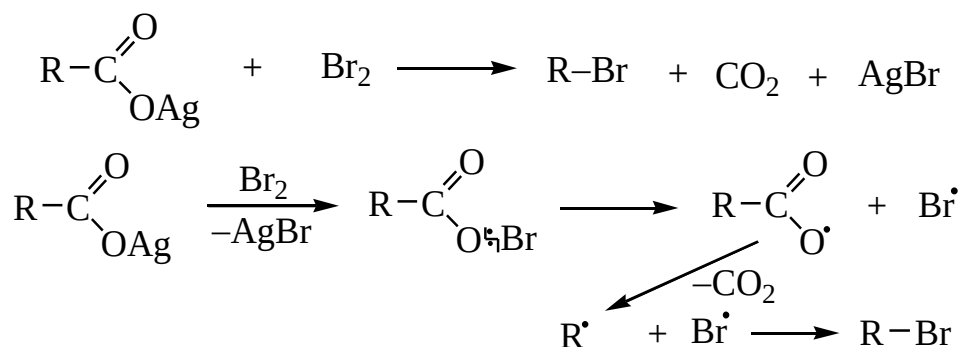
Anodda:



Katodda:



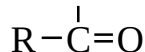
2. *Xunsdikker-Borodin reaksiyasi*. Karbon kislotalar kumushli tuzlarining brom yoki xlor ishtirokida dekarboksillanishidan alkilgalogenidlar hosil bo‘ladi:



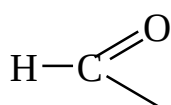
Natriy, alyuminiy, xrom, temir, mis, qo‘rg‘oshin va boshqa atsetatlar katta amaliy ahamiyatga ega.

## 14.2. Karbon kislotalarning xlorangidridlari

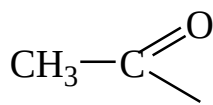
Karbon kislotalarning galogenangidridlaridan xlorangidridlar (atsilxloridlar) bilan tanishamiz. Galogenangidridlardagi galogen bilan bog‘langan bir valentli qoldiq kislota radikali yoki atsil deyiladi. Atsillarning amalda qo‘llaniladigan tarixiy nomlari tegishli kislotalarning lotincha nomidan olingan



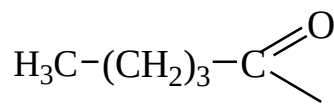
bo‘lib, **-il** qo‘shimchaga ega. Sistematik nomenklaturaga binoan esa bu radikallarning nomlari kislotalarning sistematik nomlaridan kislota so‘zini **-oil** qo‘shimchasiga almashtirish bilan hosil qilinadi:



formil  
metanoil

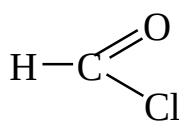


atsetil,  
etanoil

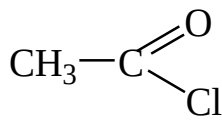


vareril,  
pentanoil

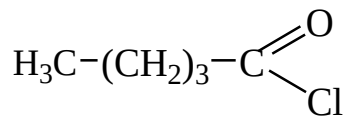
Xlorangidridlarning nomlari kislota radikallari (atsillar) nomiga xlorid so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi :



formil xlorid,  
metanoil xlorid



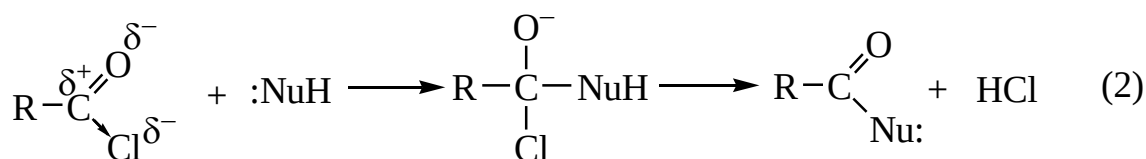
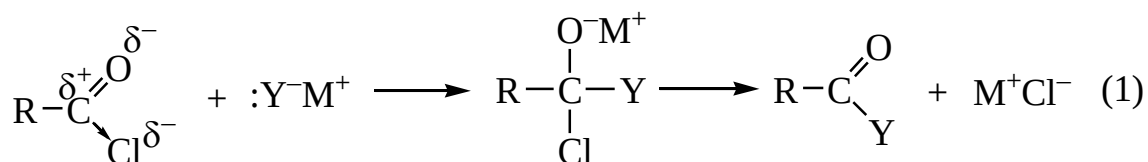
atsetil xlorid,  
etanoil xlorid

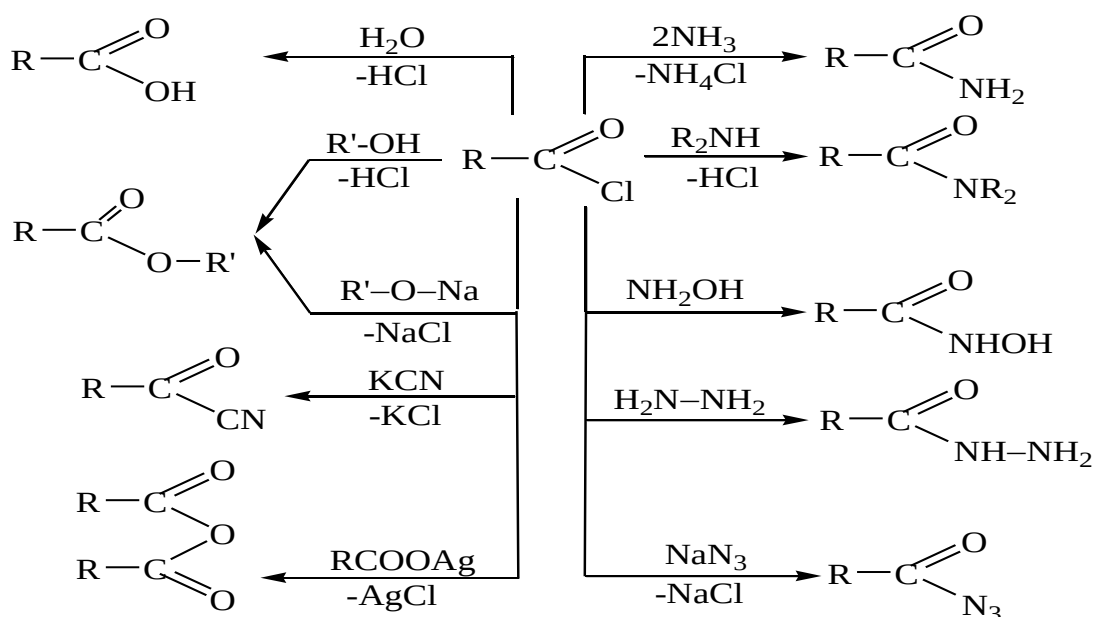


valeril xlorid,  
pentanoil xlorid

### 14.2.1. Olinishi

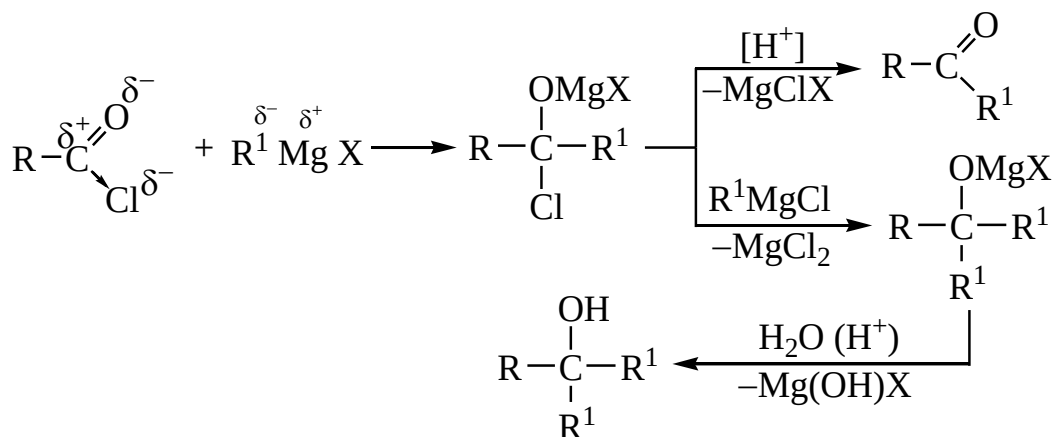
Xlorangidridlar karbon kislotalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo‘lgan hosilalaridandir. Ular uchun nukleofil almashinish reaksiyalari xos. Nukleofil birikish bosqichi orqali boradigan bu reaksiyalarda xlorangidridlardagi xlor atomi xlorid-ion [(1)-reaksiya] yoki vodorod xlorid [(2)-reaksiya] holida ajraladi va uning o‘rnini boshqa atom yoki guruh egallaydi:



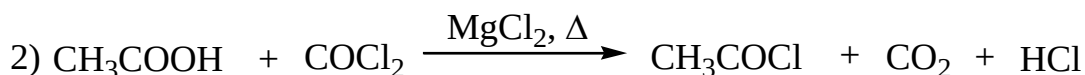
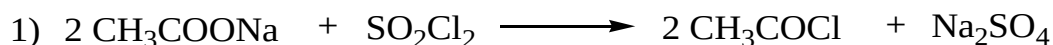


Bu nukleofil almashinish reaksiyalarida spirt, alkogolyat, ammiak, aminlar, gidrazin, gidroksilamin kabi nukleofil reagentlar molekulasida tarkibiga atsil guruhi kiritiladi. Shuning uchun xlorangidridlar atsillanish reaksiyalarida faol atsillovchi reagentlar sifatida ishlatiladi.

**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:

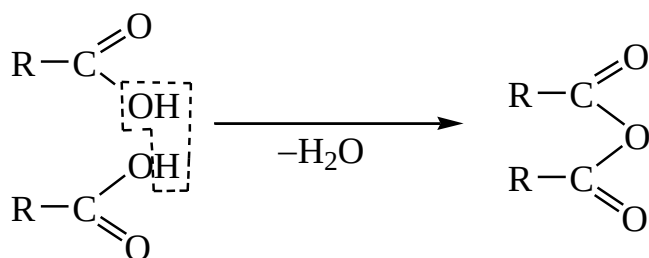


Xlorangidridlarning muhim vakili *atsetilxloriddir*. U 51,8°C da qaynaydigan, havoda tutaydigan, o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, quyidagicha olinadi:

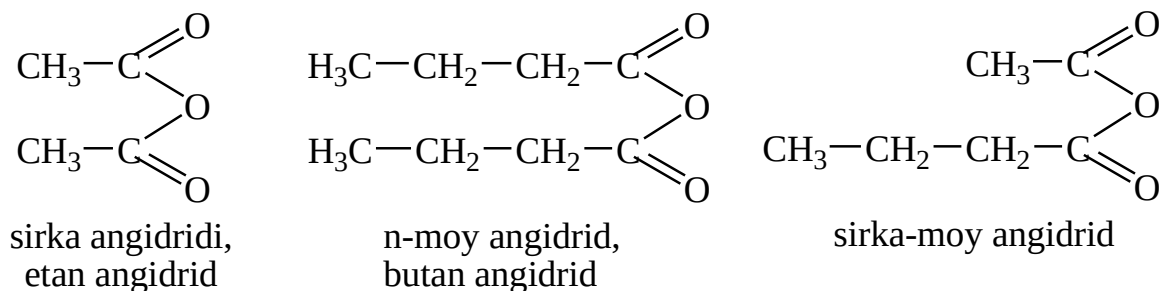


### 14.3. Karbon kislotalarning angidridlari

Karbon kislotalar angidridlarini ikki molekula kislotalarning molekulararo degidratlanish mahsulotlari deb qarash mumkin:



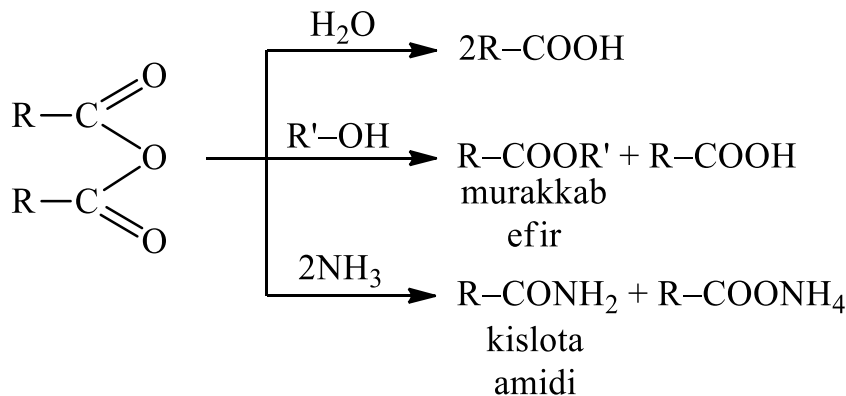
Karbon kislotalar angidridlarini nomlashda tegishli kislotalarning tarixiy va sistematik nomlaridagi kislota soʻzi angidrid bilan almashtiriladi:



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:

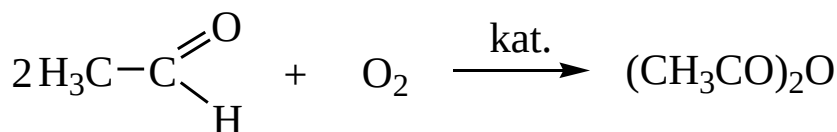


Karbon kislotalar angidridlarining muhim vakili sirka angidrididir. U 139°C da qaynaydigan, oʻtkir hidli, rangsiz suyuqlik boʻlib, sanoatda quyidagicha olinadi.

Keten va sirka kislotadan:



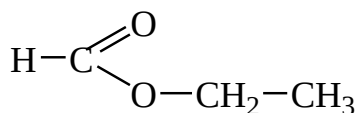
2. Sirka aldegidni kobalt va mis atsetatlari ishtirokida katalitik oksidlash:



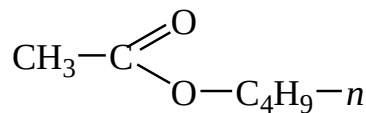
Sirka anhidrid atsillash reaksiyalarida atsetillovchi reagent, ba'zi kondensatlanish reaksiyalarida esa erituvchi sifatida ishlatiladi.

#### 14.4. Karbon kislotalarning murakkab efirlari

Karbon kislotalar murakkab efirlarining tarixiy nomlari ularni hosil bo'lishida qatnashgan spirt va kislotalarning nomidan olinadi. Sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda esa spirt radikali nomiga kislotalarning nomi va **-oat** qo'shimchasi qo'shiladi:



chumoli-etil efiri  
yoki etilformiat,  
etilmetanoat

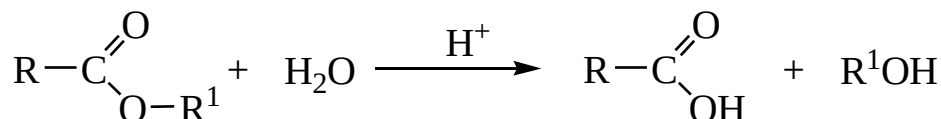


sirka-butil efiri  
yoki butilatsetat,  
butiletanoat

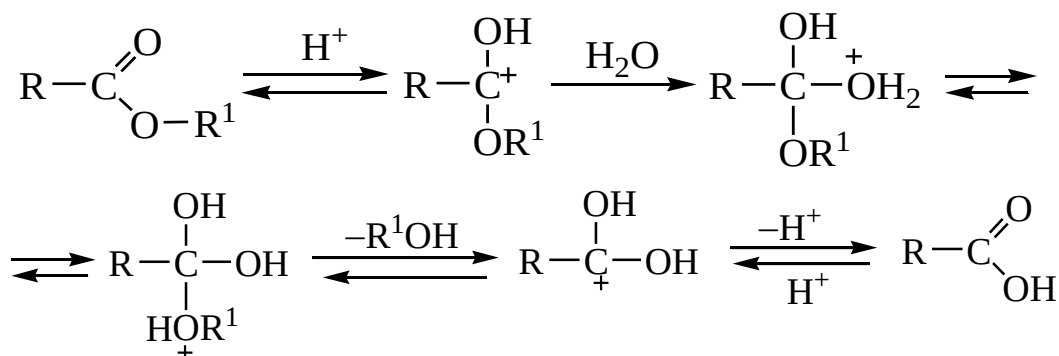
##### 14.4.1. Kimyoviy xossalari

*Nukleofil almashinish reaksiyalari.* Murakkab efirlar turli nukleofillar bilan reaksiyaga kirishadi. Bularndan gidrolizlanish reaksiyalarini ko'rib chiqamiz. Gidroliz reaksiyalari kislotali va ishqoriy muhitda tezlashadi.

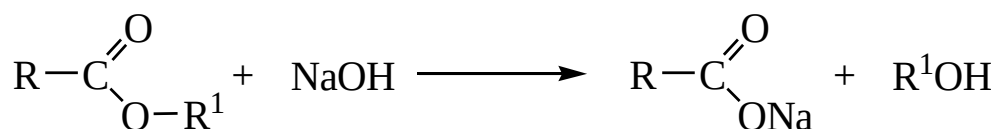
Kislotali gidroliz:



Reaksiya mexanizmi :



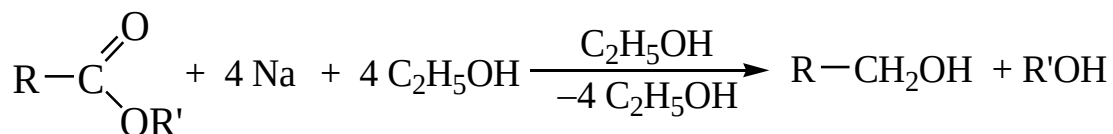
Murakkab efirlarning ishqoriy gidrolizi (sovunlanish reaksiyasi) kislotali gidrolizga nisbatan tez boradi. Chunki gidroksil anionning nukleofilligi suv molekulasining nukleofilligidan yuqori:



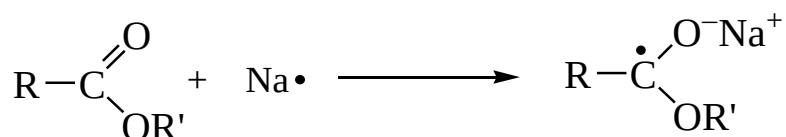




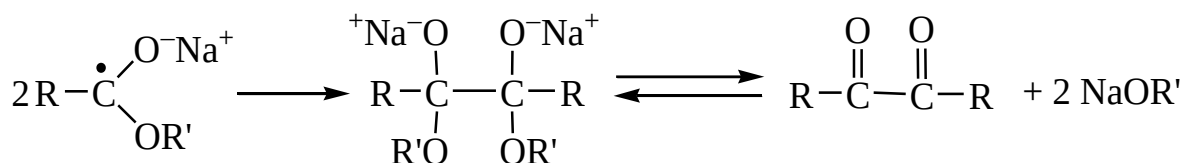
D. Natriy metalini etanolda ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan vodorod bilan qaytarish (Buvo-Blan reaksiyasi, 1903-yil):



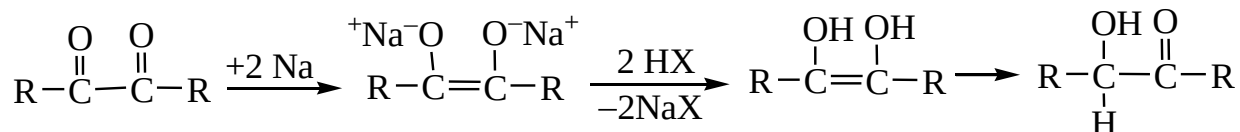
*Atsiloin kondensatlanishi.* Inert atmosferada murakkab efirlar natriy bilan o'ziga xos reaksiyaga kirishib, atsiloin ( $\alpha$ -gidroksiketon)larni hosil qiladi. Dastlab anion-radikal hosil bo'ladi:



Anion-radikallarning dimerlanishi natijasida oraliq mahsulot sifatida  $\alpha$ -diketonlar hosil bo'ladi:



$\alpha$ -Diketonlar natriy bilan atsiloinlargacha 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.

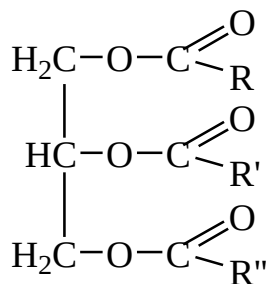
**Etilbutirat (etilbutanoat).** 121°C da qaynaydigan, ananas hidli, tiniq suyuqlik bo'lib, ananas essensiyasi sifatida ishlatiladi.

**Izoamilatsetat (izoamiletanoat).** 139°C da qaynaydigan nok hidli suyuqlik. Oziq-ovqat sanoatida (nok essensiyasi), nitrotsellyuloza va boshqa polimer moddalarning erituvchisi sifatida ishlatiladi.

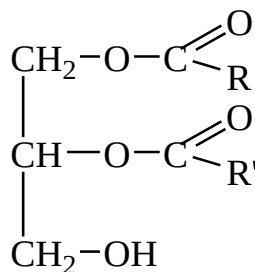
**Benzilasetat** ( $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) **jasmin**, Chumoli kislota bilan feniletill spirtidan hosil bo'lgan **chumolifeniletill** efiridan **xrizantema**, **chumoli-amil** efirdan **olcha**, **sirka-amil** efirdan **banan**, **moy-etil** efirdan **o'rik**, **izovalerian izoamil (Izovalerian etil)** efirdan **olma** hidi keladi. Ushbu murakkab efirlar parfyumeriya va oziq ovqat sanoatida ishlatiladi.

## 14.5. Yog'lar

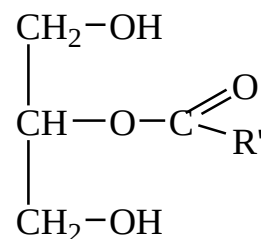
Yog'lar glitserid (atsilglitserin)larning, ya'ni glitserin bilan yuqori molekulyar karbon kislotalarning murakkab efilari aralashmasidir. Ularning tarkibiga asosan triglitseridlar, juda oz miqdorda di- va monoglitseridlar kiradi:



triglitserid  
(triatsilglitserin)



1,2-diglitserid  
(1,2-diatsilglitserin)



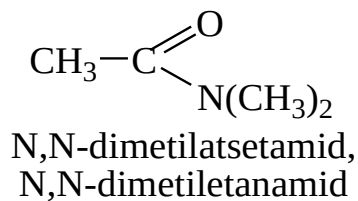
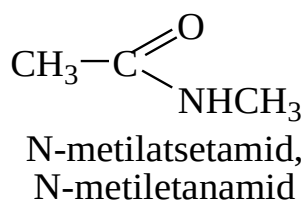
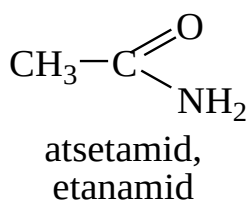
2-monoglitserid  
(2-atsilglitserin)

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

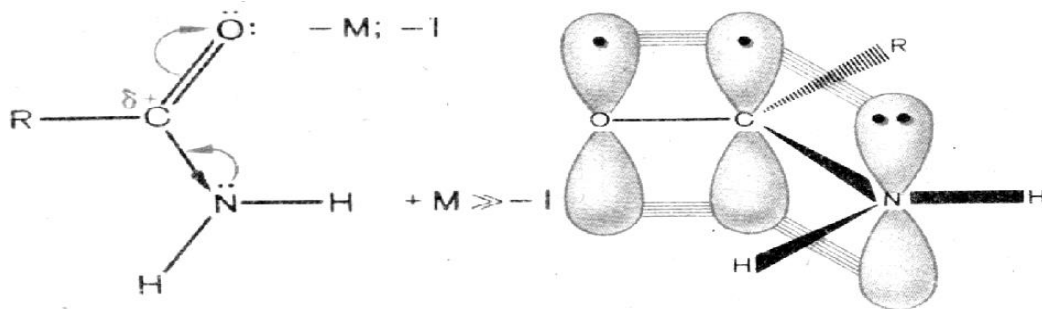
Kislota amidlarining tarixiy va sistematik nomlari tegishli karbon kislotalarning tarixiy va sistematik nomlaridan kislota so'zini **-amid** qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:



### Fizikaviy va kimyoviy xossalari.

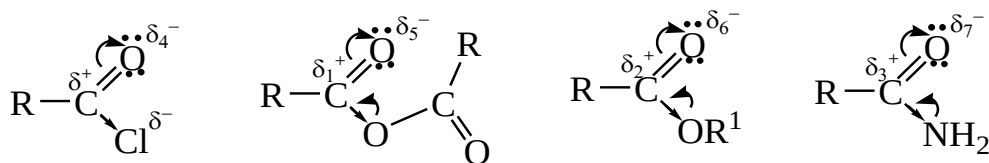
Amidlar organik erituvchilarda eriydigan rangsiz suyuqlik yoki kristall moddalardir. Molekulasida N-H bog‘lari bor amidlar molekulalararo vodorod bog‘lanish hosil qiladi. Shuning uchun amidlarning qaynash harorati tegishli karbon kislotalarga nisbatan yuqoriroq qiymatga ega.

Amid guruhi ( $-\text{CONH}_2$ ) –  $p, \pi$ -tutashgan tizim bo‘lib, uning elektron tuzilishi ko‘p jihatdan karboksil guruhining tuzilishiga o‘xshaydi. Amidlarda azot atomining erkin elektronlar jufti karbonil guruhining  $\pi$ -elektronlari bilan  $p, \pi$ -tutashgan (14.1-rasm).



14.1-rasm. Amid guruhining elektron tuzilishi va  $p, \pi$ -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,  $\text{OOCR}$ ,  $\text{OR}^I$ ,  $\text{NH}_2$ qatorida bu guruhlarining:

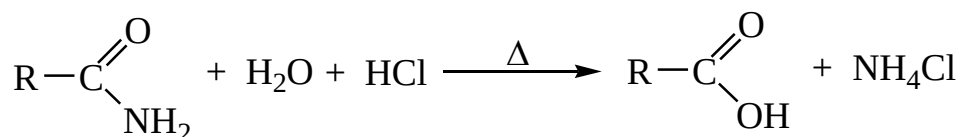
–I-effekti kamayib

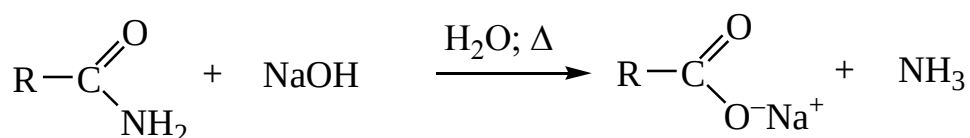
$$(\delta^+ > \delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+);$$

+M-effekti esa ortib boradi

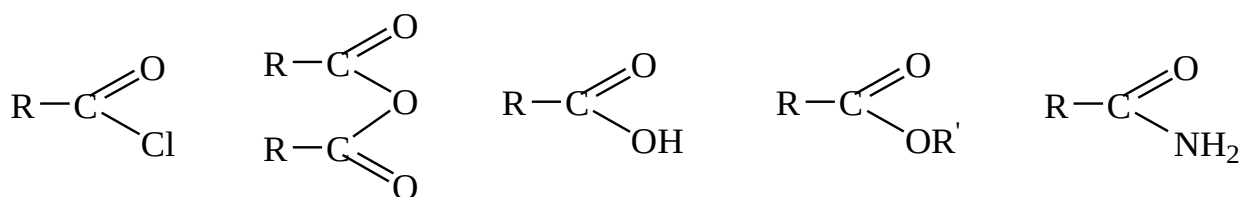
$$(\delta_4^- < \delta_5^- < \delta_6^- < \delta_7^-).$$

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:



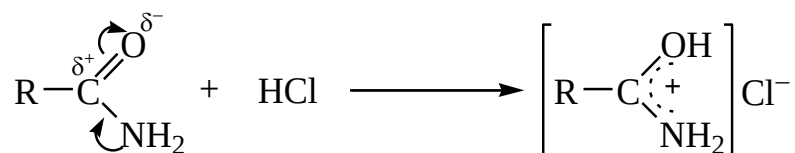


Endi karbon kislotalar va ularning hosilalari (xlorangidridlari, angidridlari, murakkab efirlari, amidlari)ning nukleofil almashinish (atsillash) reaksiyalariga kirishish qobiliyatini taqqoslaylik. Ajraladigan guruh qanchalik barqaror bo'lsa, atsillash reaksiyalari shunchalik oson boradi. Xlorangidrid va angidridlar bilan atsillashda barqaror anionlar [xlorid-ion ( $\text{Cl}^-$ ) va karboksilat-ion ( $\text{RCOO}^-$ )] 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:

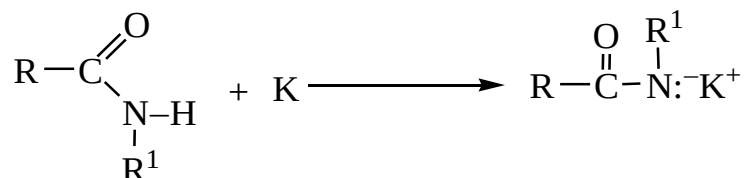


$\text{Cl}^- > \text{R}-\text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{OR}^- > \text{NH}_2^-$  qatorida birikmalarning atsillash qobiliyati pasayib, ajraladigan ionning barqarorligi kamayib boradi.

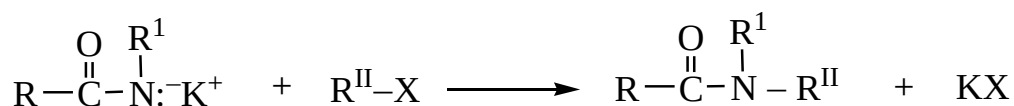
**Kislota-asoslik xossasi.** Amidlar aminlarga nisbatan kuchsiz asoslardir. Chunki  $p, \pi$ -tutashish amidlarning azot atomida elektron zichligini kamaytiradi, bu atomning asoslik xossasini yo'qotadi. Shuning uchun amidlar faqat kuchli kislotalar bilangina tuzlar hosil qiladi. Bu reaksiyalarda kislorod atomi protonlanadi:



N-H bog'i bor amidlar kuchsiz NH-kislota ( $pK = 25$ ) xossalarini namoyon qiladi. Aminoguruh vodorodini metallga almashinishidan tuzlar hosil bo'ladi:

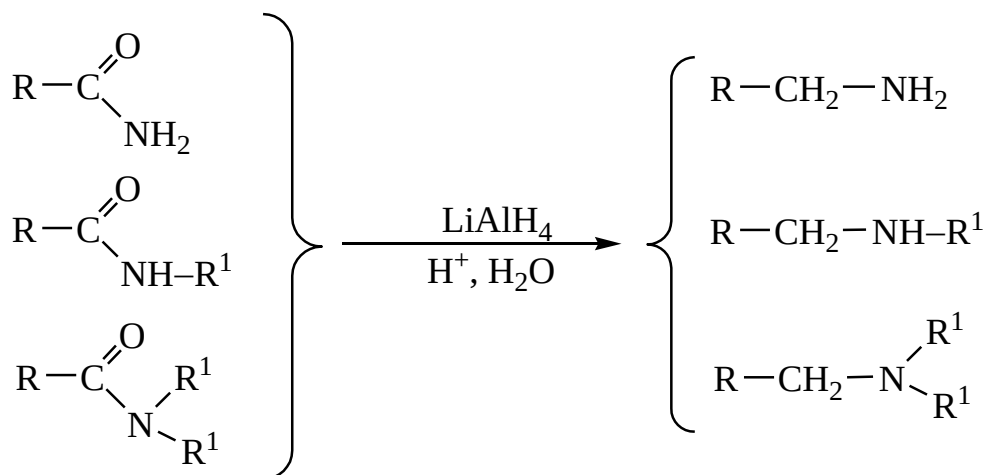
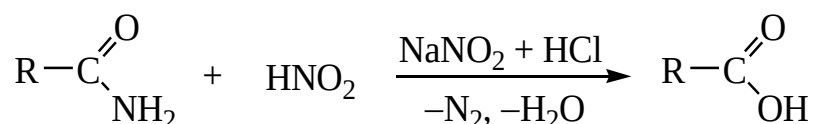


Bu tuzlarni alkillash mumkin:

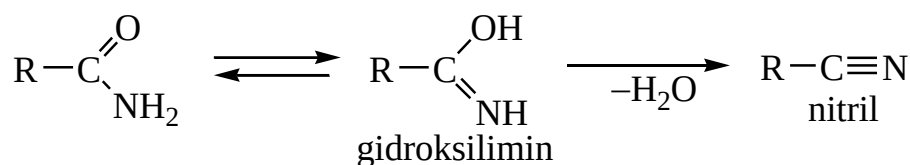


$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow[\text{-NaBr, -H}_2\text{O}]{\text{NaOBr}} \text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow[\text{-CO}_2]{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{NH}_2$$
$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\parallel}\text{C}} \xrightarrow[-\text{HBr}]{\text{Br}_2} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH-Br}}{\parallel}\text{C}} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{HO}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}^-\text{-Br}}{\parallel}\text{C}} \xrightarrow{-\text{Br}^-}$$

N-bromamid



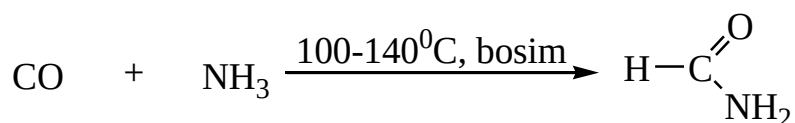
*Degidratlanishi.* Amidlarni fosfat angidridi bilan qizdirilganda nitrillar hosil bo'ladi:



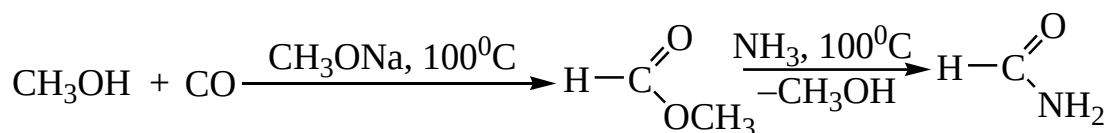
### Muhim vakillari

**Formamid (metanamid).** 210°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik bo'lib, sanoatda quyidagicha olinadi:

1. Ammiakni karbonillash:



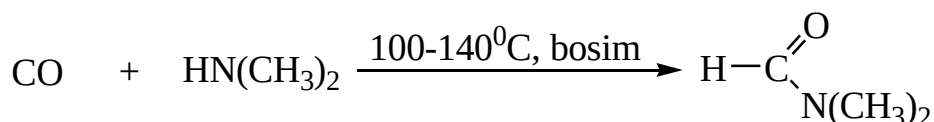
2. Metilformiat va ammiakdan olish:



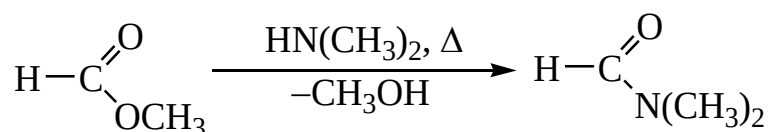
Formamidni 300°C da degidratlab, sanoatda sianid kislota olinadi. Formamid erituvchi va organik sintezda xomashyo sifatida ishlatiladi.

**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:



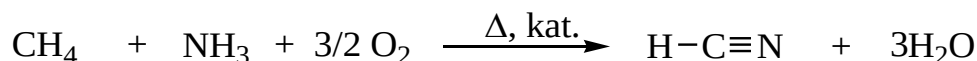
2. Dimetilamin va metilformiatdan:



DMFA ilmiy tadqiqotlarda va sanoatda keng qo'llaniladigan qimmatbaho biquitbli aproton erituvchidir. U, shuningdek, formillash reaksiyalarida (formil guruhini kiritishda) reagent sifatida ishlatiladi.

### Muhim vakillari

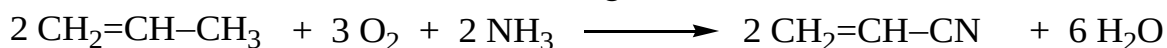
**Vodorod sianid (sianid kislota, formonitril)**ni chumoli kislotaning nitrili deb qarash mumkin. U sanoatda quyidagicha olinadi:



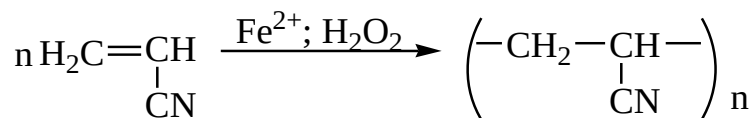
Vodorod sianid 25,6°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, juda zaharli, rangsiz suyuqlik. U suvdagi eritmalarida sekin gidrolizlanib, formamid va ammoniy formiatga aylanadi.

**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 ( $\text{FeSO}_4$  va  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 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 ( $\text{pK}_a \approx 11$ ), 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

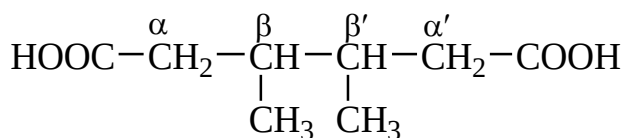
Molekulasida ikkita karboksil guruhini tutgan kislotalarga ikki asosli (yoki dikarbon) kislotalar deyiladi. Karboksil guruhlari bilan bog'langan uglevodorod radikalining tabiatiga ko'ra dikarbon kislotalar ochiq zanjirli va halqali, shuningdek, to'yingan va to'yinmagan bo'lishi mumkin. Ochiq zanjirli 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 ( $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ ) vakili trivial nomlarga ega (15.1-jadval).

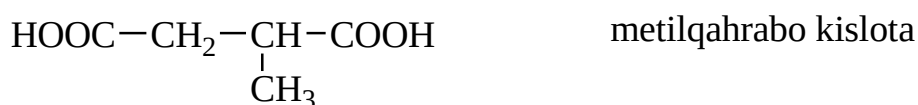
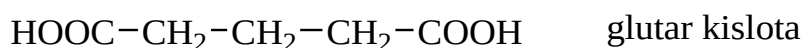
Ratsional nomenklaturaga ko'ra uglerod zanjiri tarmoqlanmagan dikarbon kislotalarning nomlari tegishli alkan nomiga - **dikarbon kislota** so'zlarini qo'shish bilan hosil qilinadi. Uglerod atomlari sonini hisoblaganda karboksil guruhlarning uglerodlari hisobga olinmaydi. Uglerod zanjiri tarmoqlangan dikarbon kislotalarni

nomlashda tegishli normal tuzilishli dikarbon kislotalarning trivial nomlari asos qilib olinadi. O‘rinbosarlarning zanjirdagi holati  $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ - va hokazo bilan ko‘rsatiladi:



$\beta,\beta'$ -dimetiladipin kislota

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 kislota quyidagi tuzilish izomerlari mavjud:



15.1-jadval

**Ba‘zi dikarbon kislotalarning nomlari**

| Formulasi                                 | Nomi                     |                            |                 |
|-------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------|
|                                           | trivial                  | Ratsional                  | sistematik      |
| $\text{HOOC}-\text{COOH}$                 | Oksalat (shovul) kislota | —                          | Etandikislota   |
| $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$     | Malon kislota            | Metandikarbon kislota      | Propandikislota |
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ | Qahrabo kislota          | 1,2-etandikarbon kislota   | Butandikislota  |
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ | Glutar kislota           | 1,3-propandikarbon kislota | Pentandikislota |
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ | Adipin kislota           | 1,4-butandikarbon kislota  | Geksandikislota |
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ | Pimelin kislota          | 1,5-pentandikarbon kislota | Geptandikislota |
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$ | Po‘kak kislota           | 1,6-geksandikarbon kislota | Oktandikislota  |

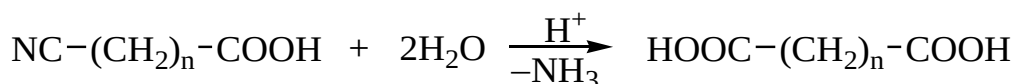
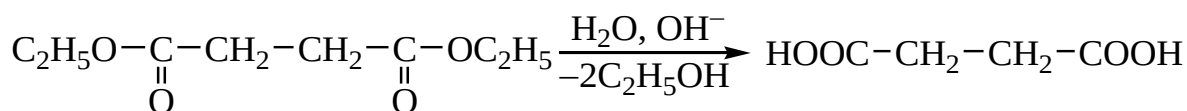


|                                           |                  |                             |                 |
|-------------------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ | Azelain kislota  | 1,7-geptandi-karbon kislota | Nonandi kislota |
| $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ | Sebatsin kislota | 1,8-oktandi-karbon kislota  | Dekandi kislota |

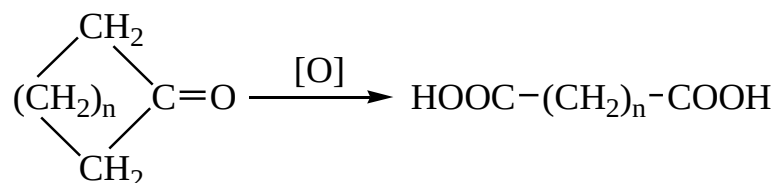
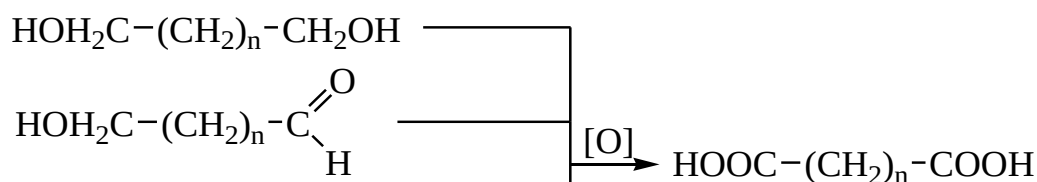
## 15.2. Olinish usullari

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.

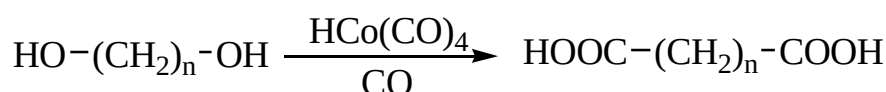
1. Dikarbon kislotalarning hosilalari va siankarbon kislotalarni gidrolizlash:



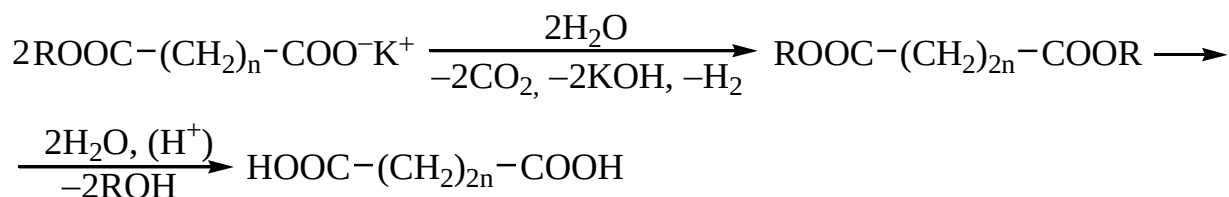
2. Ikkala gidroksil guruhi ham birlamchi uglerod atomlari bilan bog'langan glikollar, shuningdek, gidroksikislotalar, aldegidospirtlar, alkadiyenlar va halqali ketonlarni oksidlash:



3. Diollarni karbonillash:

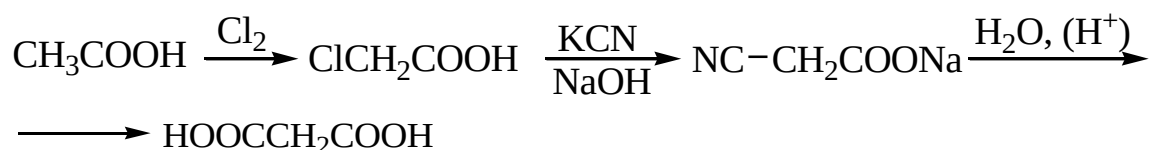


4. Dikarbon kislotalar monoefirlari (nordon efirlari) kaliyli tuzlarining suvdagi eritmalarini elektroliz qilish (Krum-Braun va Uoker, 1891, 1893-yillar).



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  $\text{pK}_a$  qiymatlari 15.2-jadvalda keltirilgan.

15.2-jadval

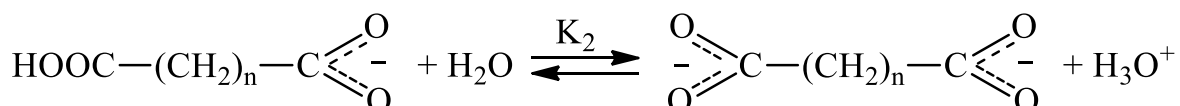
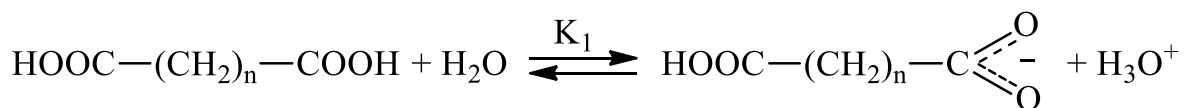
**Ba'zi to'yingan dikarbon kislotalarning suyuqlanish harorati va  $\text{pK}_a$  qiymatlari**

| Kislotaning nomi | Suyuqlanish harorati, °C | $\text{pK}_{a,1}$ | $\text{pK}_{a,2}$ |
|------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| 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                      | -                 | -                 |

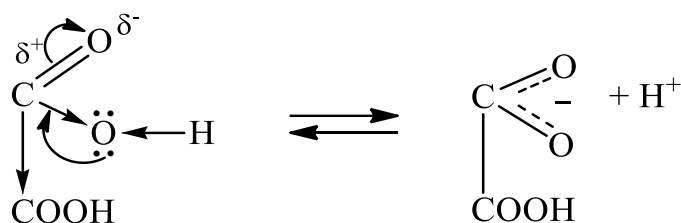
## 15.4. Kimyoviy xossalari

Dikarbon kislotalarning kuchi va xarakterli kimyoviy xossalari asosan, ular molekulasidagi ikkita karboksil guruhining bir-biriga nisbatan joylashishiga bog'liq.

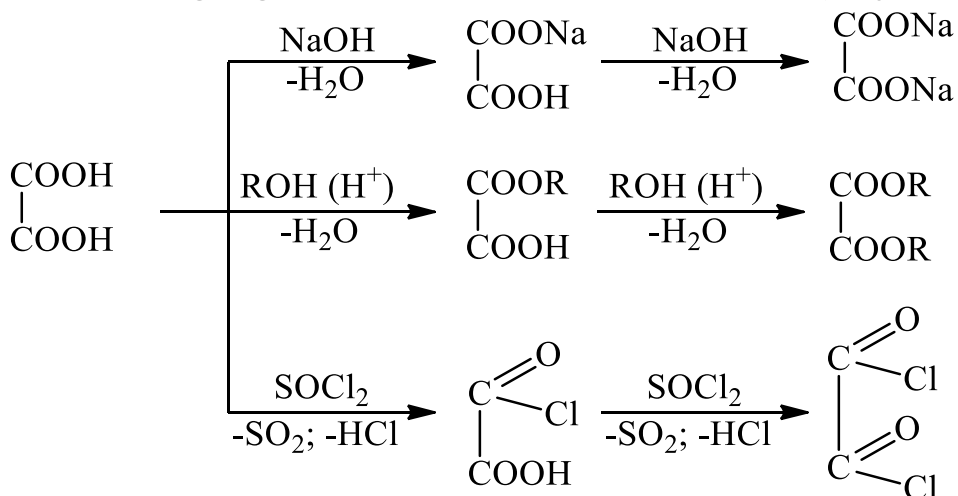
Dikarbonkislotalarsuvdagieritmadaionlarga bosqichlidissotsilanadi:



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  $K_1 > K_2$ :

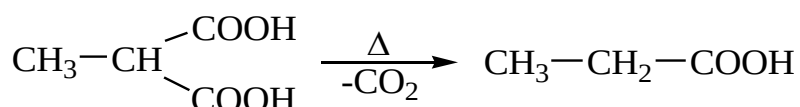
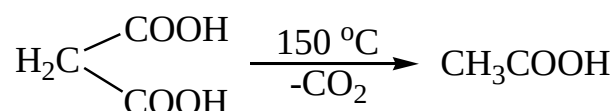
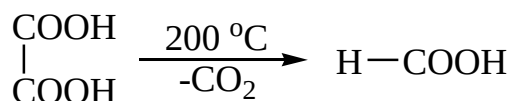


Dikarbon kislotalar tegishli monokarbon kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Karboksil guruhlar qanchalik yaqin joylashsa, ular bir-biriga shunchalik kuchli ta'sir qiladi. Shuning uchun ham to'yingan dikarbon kislotalarning eng kuchlisi oksalat kislota hisoblanadi (18-jadvalga qarang).

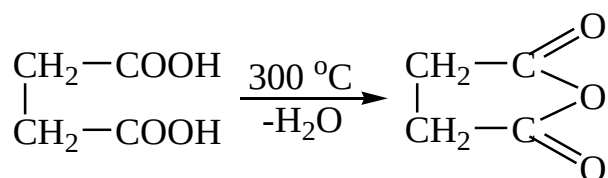


Yuqoridagi reaksiyalardan ko'rinadiki, dikarbon kislotalar monokarbon kislotalar uchun xarakterli bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi. Ular bitta yoki

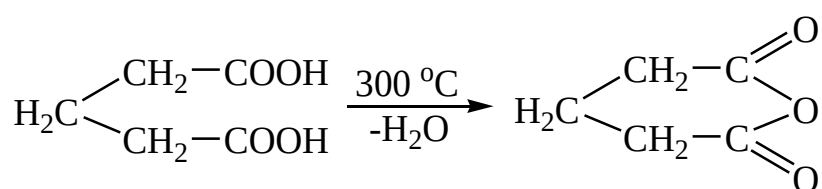
ikkala karboksil guruhi hisobidan tuz, efir, amid, galogenangidrid va hokazolarni hosil qiladi. Dikarbon kislotalardagi karboksil guruhlarning bir-biriga nisbatan joylashishining ta'siri avvalo ularning qizdirishga turlicha munosabatida namoyon bo'ladi. Oksalat, malon, alkilmalon va dialkilmalon kislotalar qizdirilganda dekarboksillanib, monokarbon kislotalarga aylanadi:



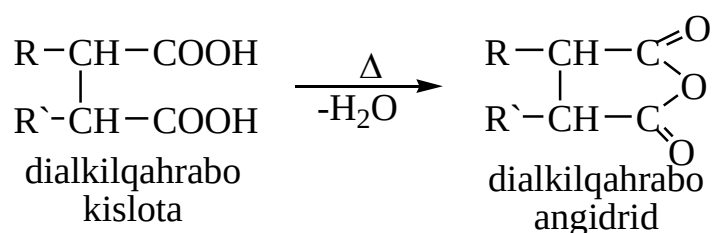
Qahrabo va glutar kislotalar, shuningdek, ularning gomologlari qizdirilganda suv molekulasini ajralib, halqali angidridlar hosil bo'ladi:



qahrabo  
angidrid



glutar angidrid

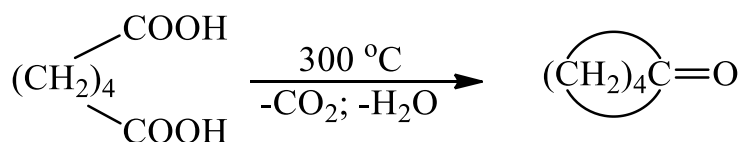


dialkilqahrabo  
kislota

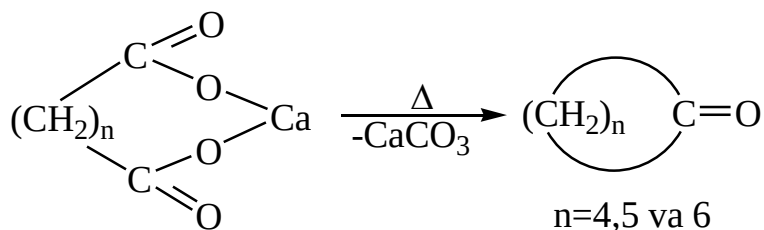
dialkilqahrabo  
angidrid

Dikarbon kislotalardan faqat qahrabo, glutar kislotalar va ularning gomologlariga angidrid hosil qila olishi, bu kislotalardagi karboksil guruhlarning 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 CO<sub>2</sub> va suv ajralib, halqali ketonlar (sikloalkanonlar) hosil bo'ladi:

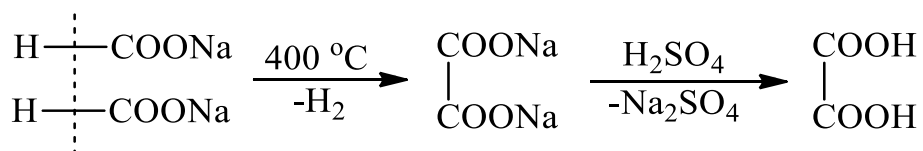


Adipin, pimelin va po'kak kislotalarning kalsiyli tuzlari piroliz qilinganda ham halqali ketonlar hosil bo'ladi:

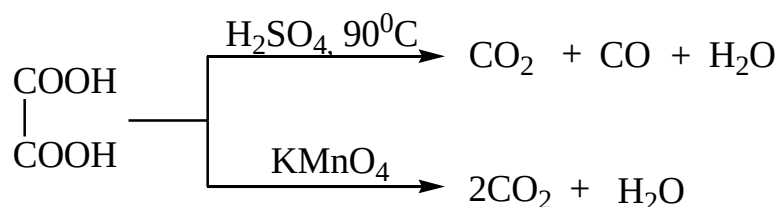


### Muhim vakillari va ularning o'ziga xos kimyoviy xususiyatlari

**Oksalat kislota**  $189^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan, suvda va spirtida eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, ko'p o'simliklarda uchraydi. Sanoatda u natriy formiatdan olinadi:

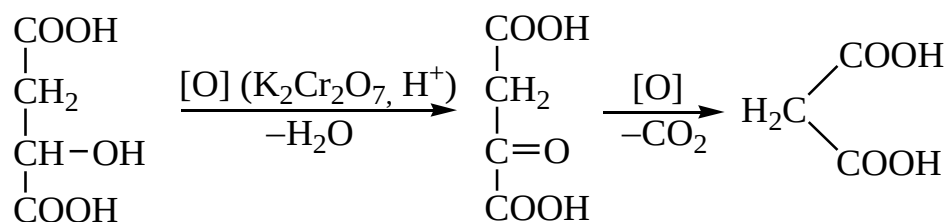


Oksalat kislota boshqa kislotalardan angidrid hosil qilmasligi va oson oksidlanishi bilan farq qiladi:

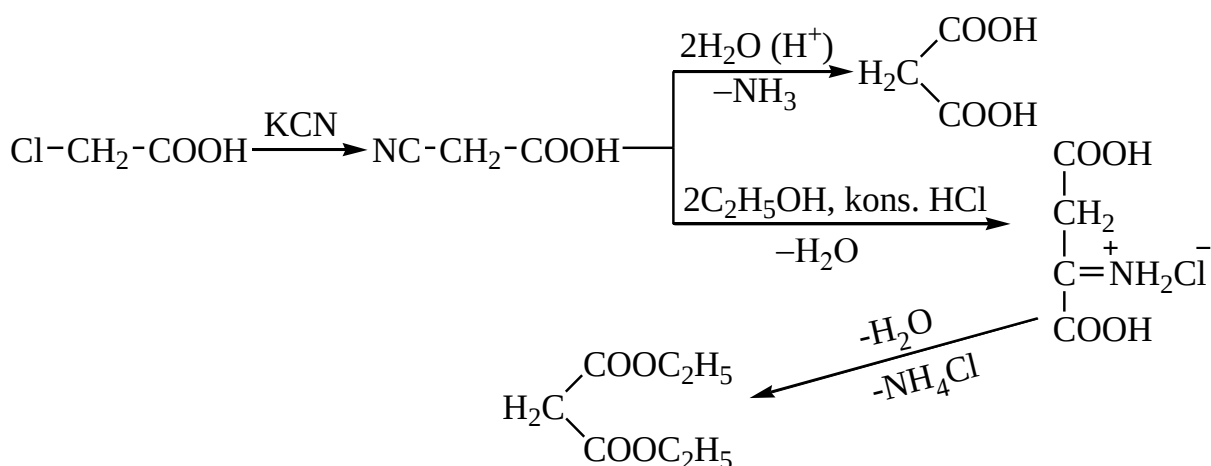


Oksalat kislota uranni tozalashda, yog'ochni qayta ishlash sanoatida, dehidratlash jarayonlarida, bo'yoq va to'qimachilik sanoatida, siyohlar tayyorlashda, analitik kimyoda reagent sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Shuningdek, emalli buyumlarni tozalashda ishlatiladi.

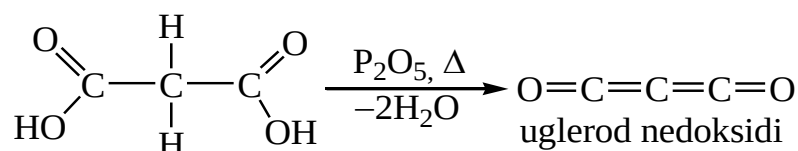
**Malon kislota**  $134^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan, suvda eriydigan rangsiz kristall modda bo'lib, qand lavlagi shirasida uchraydi. U birinchi marta olma kislotani oksidlab olingan:



Malon kislota va uning dietil efiri sanoatda xlorsirka kislotadan olinadi:

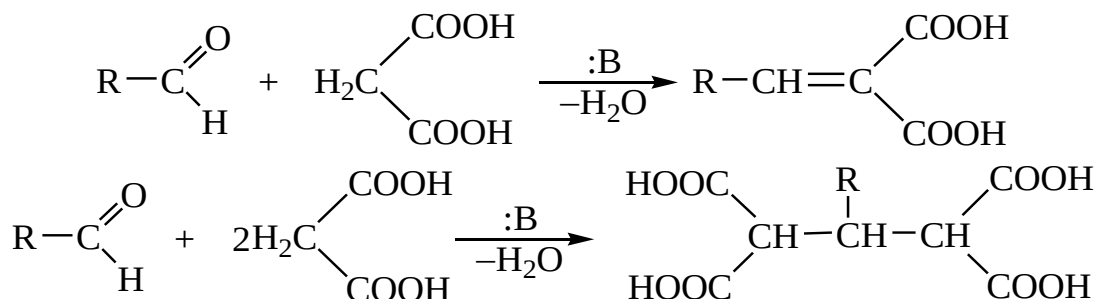


Malon kislotani fosfat anhidrid bilan qizdirganda uglerod nedoksidi hosil bo'ladi:



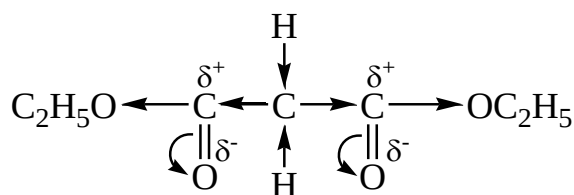
Uglerod nedoksidi diketen xossalariga ega zaharli gaz bo'lib, preparativ organik kimyoda qo'llaniladi.

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:

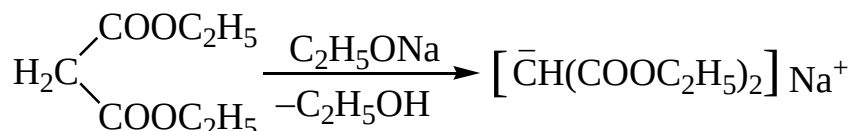


Malon kislota organik sintezda aminokarbon kislotalar va dorivor moddalarni olishda ishlatiladi. Ayniqsa, uning dietil efiri (malon efir deb yuritiladi) katta ahamiyatga ega. Malon efir 198°C da qaynaydigan, meva hidli suyuqlik bo'lib, mono- va dikarbon kislotalar, to'yinmagan karbon kislotalar, aminokislotalar va boshqa birikmalarni olishda keng qo'llaniladi.

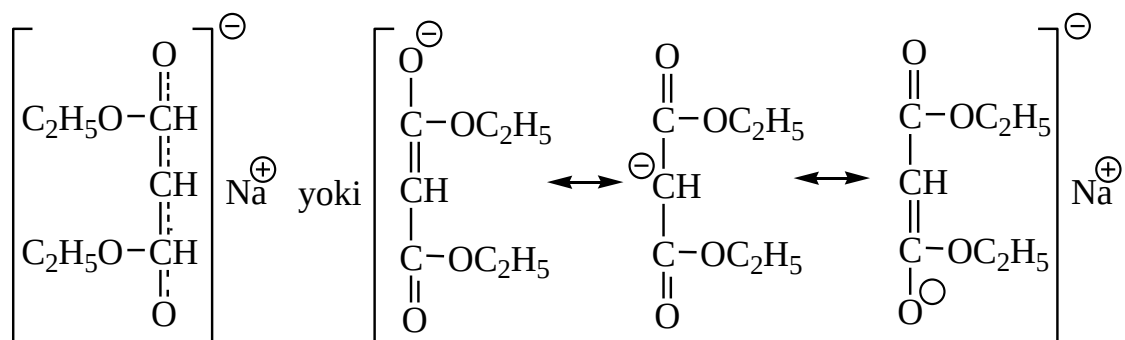
Malon efirdagi metilen guruh vodorodlari ikkita elektronakseptor COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> guruhlar bilan σ,π-tutatishda bo'lgani, bu guruhlarining kuchli -I-ta'siri va barqaror mezomer ionlarning hosil bo'lish imkoniyati borligi natijasida yuqori faollikka ega:



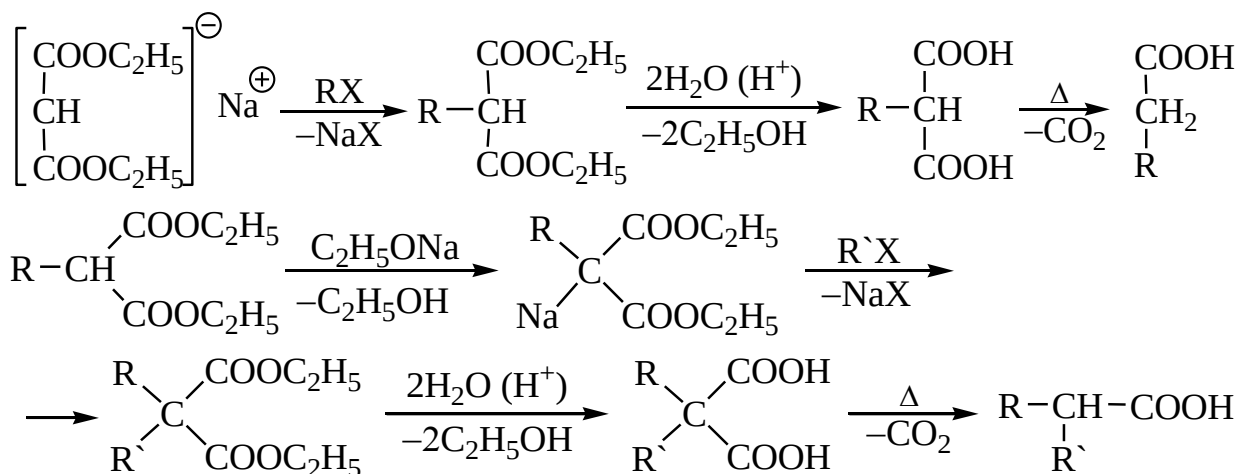
Shuning uchun malon efir CH–kislota ( $pK_a=13,5$ ) hisoblanadi. Malon efirga spirt ishtirokida natriy metalli yoki natriy alkogolyat ta'sir ettirilsa, metilen guruhining harakatchan vodorod atomi natriyga almashinib, ionli tuzilishga ega natriymalon efiri hosil bo'ladi:



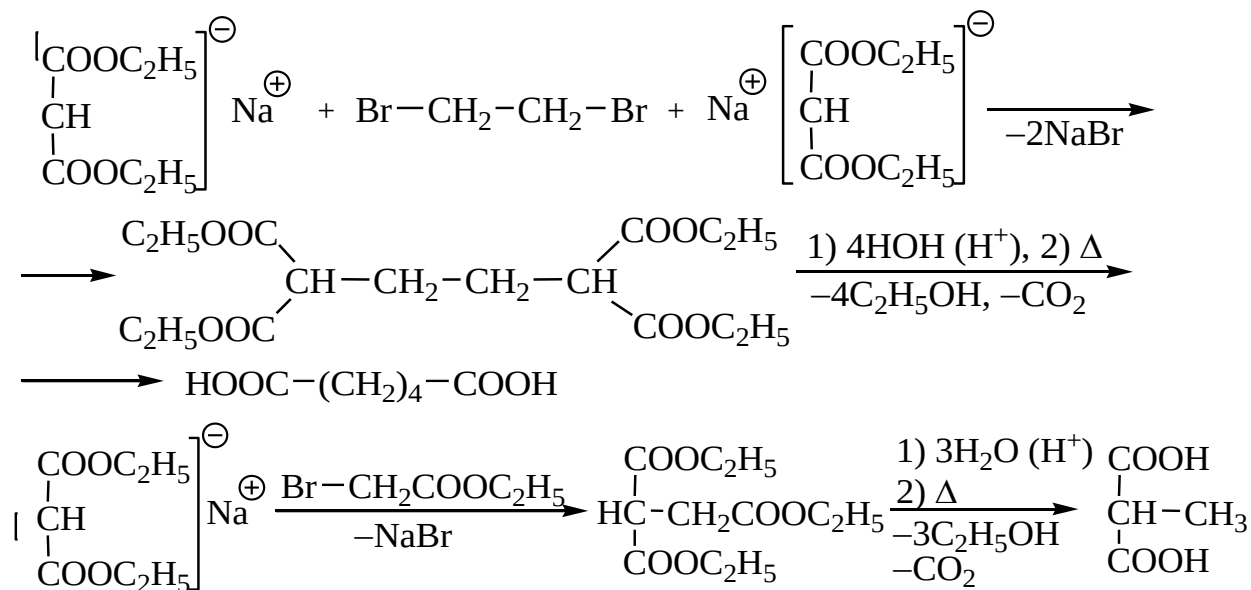
Hosil bo'lgan anion  $[\bar{\text{C}}\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$  mezomer ta'sir tufayli yuqori barqarorlikka ega bo'lib, kuchli elektrofil reagent hisoblanadi. Natriymalon efiri anionining tuzilishini manfiy zaryadi delokallashtirilgan bitta formula yoki lokallashtirilgan zaryadli uchta rezonans formulalar bilan tasvirlash mumkin:



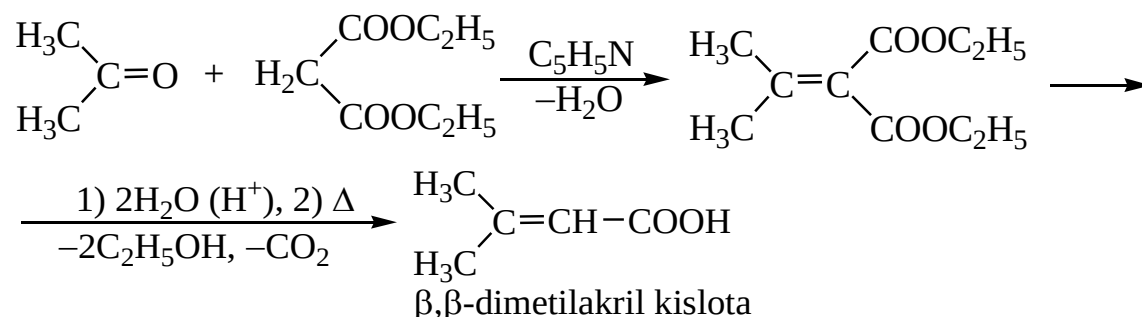
Natriymalon efiri alkil galogenidlar bilan nukleofil mexanizmida (nukleofil reagent – karbanion) reaksiyaga kirishib, alkilmalon efirlarni hosil qiladi. Alkilmalon efirlarni avval gidrolizlab, so'ngra dekarboksillaganda monokarbon kislotalar hosil bo'ladi:



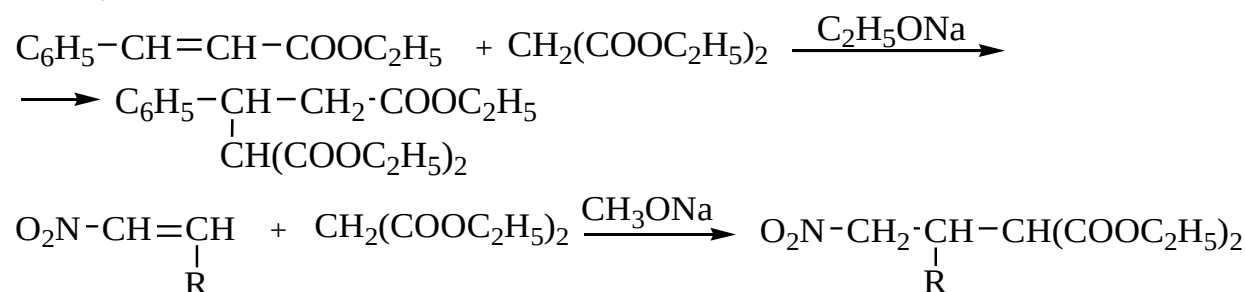
Natriymalon efiri bilan digalogenalkanlar yoki galoidkislotalarning efirlari reaksiyaga kirishganda dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:



Malon efirning ikkilamchi aminlar ishtirokida aldegid va ketonlar bilan kondensatlanishi asosida to'yinmagan karbon kislotalar olinadi (Knyovenagel reaksiyasi):

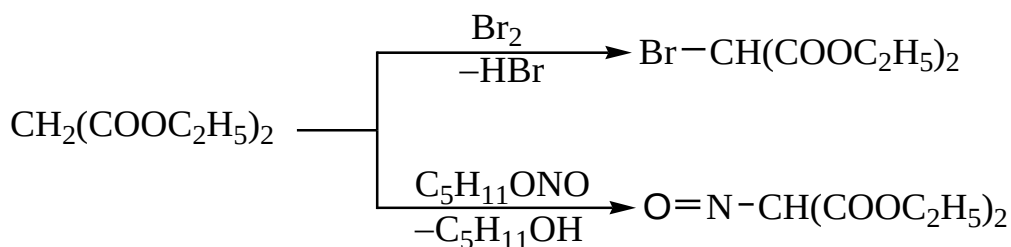


Malon efiri asosli katalizatorlar ishtirokida α,β-to'yinmagan kislotalar hosilalarining qo'sh bog'iga yoki -CN, -NO<sub>2</sub> singari elektronakseptor o'rinbosarlar bilan faollashtirilgan qo'sh bog'ga nukleofil birikadi (Mixel reaksiyasi):

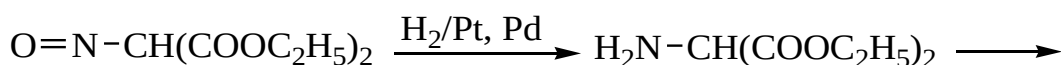
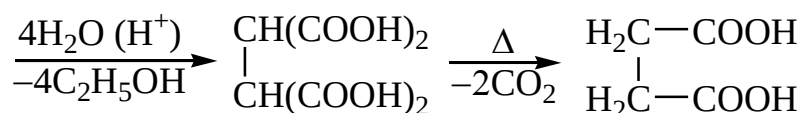
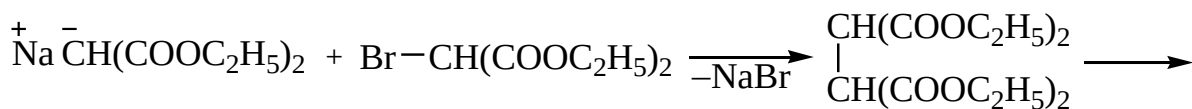


Malon efirni galogenlash va nitrozirlash mumkin:

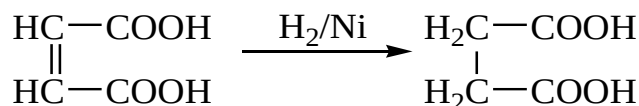




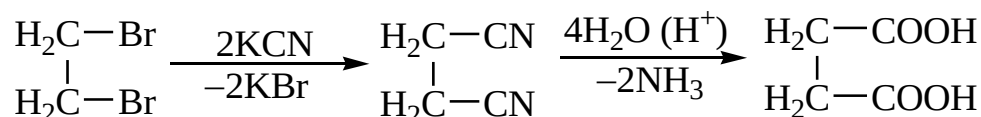
Bu birikmalardan ko‘p asosli kislotalar va aminokislotalar sintez qilinadi:



**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 kislotalari katalitik gidrogenlash orqali olinadi:

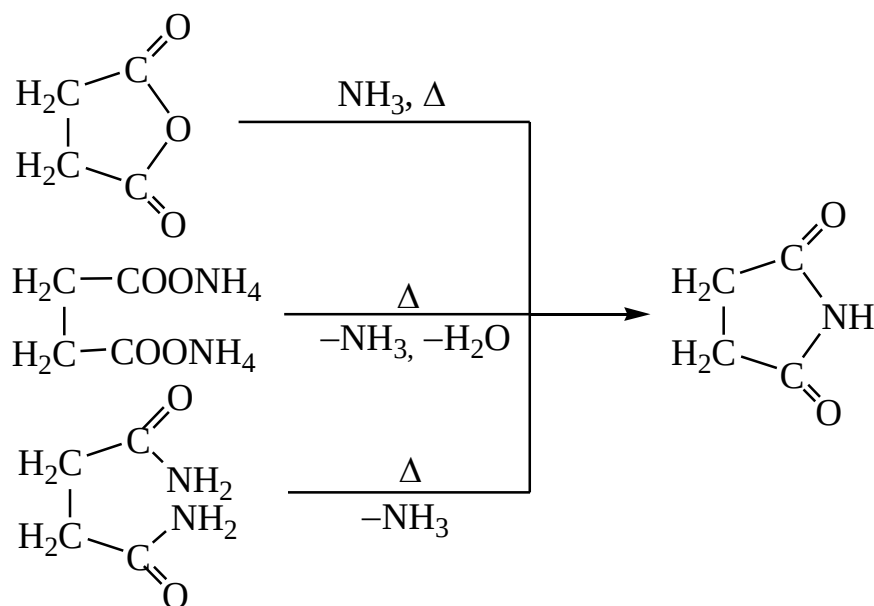


Digalogenalkanlarga kaliy sianidi ta’sir ettirib, olingan dinitrillarni gidrolizlash bilan ham sintez qilinadi:

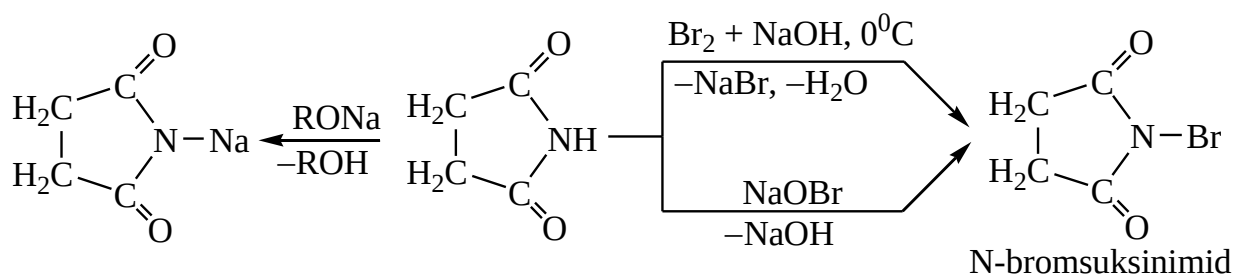


Qahrabo kislotalarining tuzlariga **suksinatlar** deyiladi. Qahrabo kislota va uning murakkab efirlari organik sintezda va polimerlar ishlab chiqarish sanoatida ishlatiladi.

Qahrabo angidrid boshqa angidridlar singari atsillovchi reagent hisoblanadi. Uni ammiak bilan yuqori haroratda qizdirganda (ammonoliz), shuningdek, ammoniy suksinat yoki qahrabo kislotalarining amidi qizdirilganda suksinimid hosil bo‘ladi:



Suksinimid  $132^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan, kuchsiz kislota xossalariga ega kristall moddadir. Uning molekulasidagi  $>\text{NH}$  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  $>\text{NH}$  guruhining vodorodini brom va natriyga almashtirish mumkin:

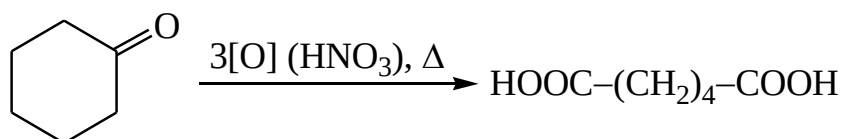


N-bromosuksinimid qulay bromlovchi reagent va oksidlovchi sifatida ishlatiladi.

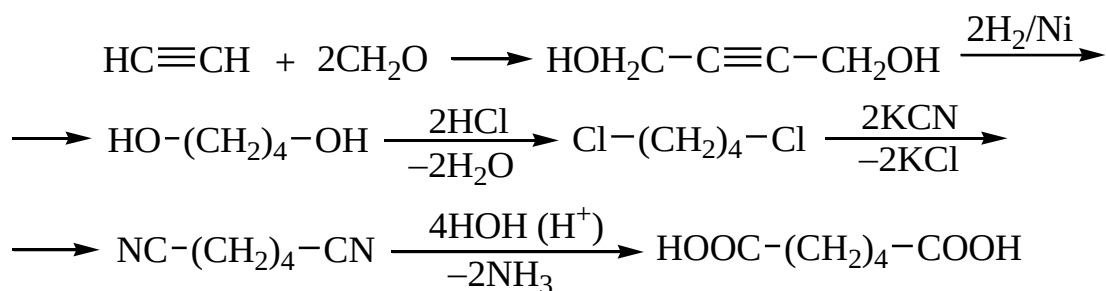
**Glutar kislota**  $97,5^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda va spirtlarda yaxshi eriydi. Lavlagi shirasi va boshqa tabiiy mahsulotlarda uchraydi. Glutar kislota organik sintezda ba'zi aminokarbon kislotalarni olishda ishlatiladi. U siklopentanonni suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlab olinadi.

**Adipin kislota**  $149^\circ\text{C}$  da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, suvda kam, spirtlarda esa yaxshi eriydi. Sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

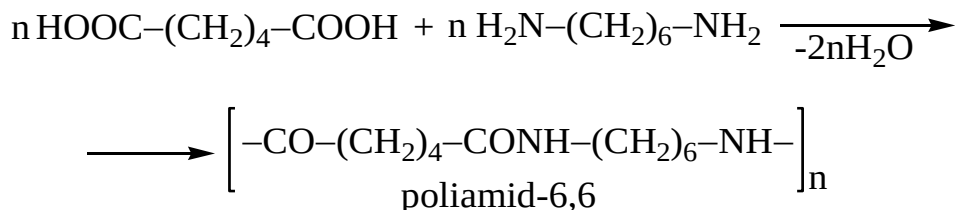
1. Siklogeksanonni suyultirilgan nitrat kislota bilan oksidlash:



2. Atsetilen va chumoli aldegiddan:

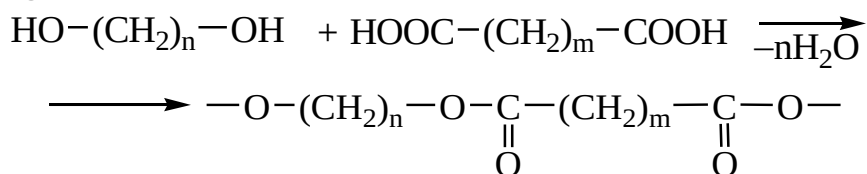


Adipin kislota polimer birikmalar olishda katta ahamiyatga ega. U bilan geksametilendiaminning polikondensatlanishi asosida poliamid-6,6 olinadi:



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

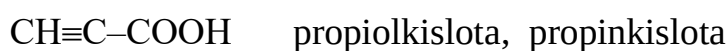
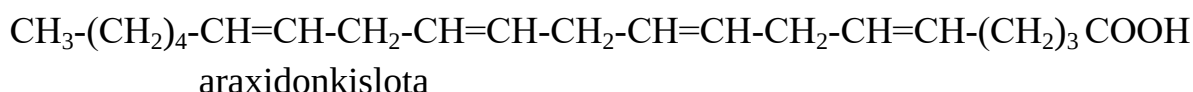
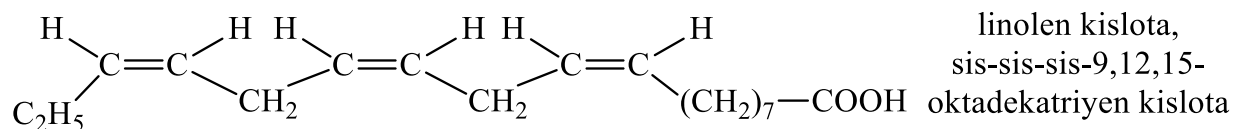
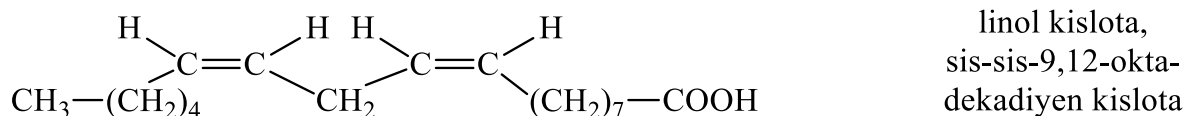
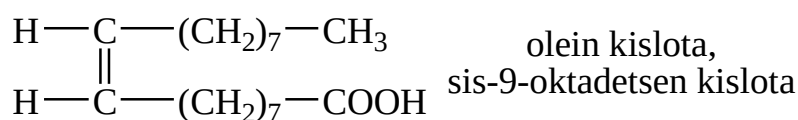
Molekulasida bir yoki bir nechta qo‘sh bog‘ yoki uch bog‘ tutgan monokarbon kislotalarga to‘yinmagan monokarbon kislotalar deyiladi. Bitta qo‘sh bog‘ tutgan bir asosli kislotalarning umumiy formulasi  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$  va ikkita qo‘sh bog‘ tutganlarniki  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$  va hokazo bo‘ladi.

#### 16.1.1. Nomlanishi

To‘yinmagan monokarbon kislotalar tarixiy va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

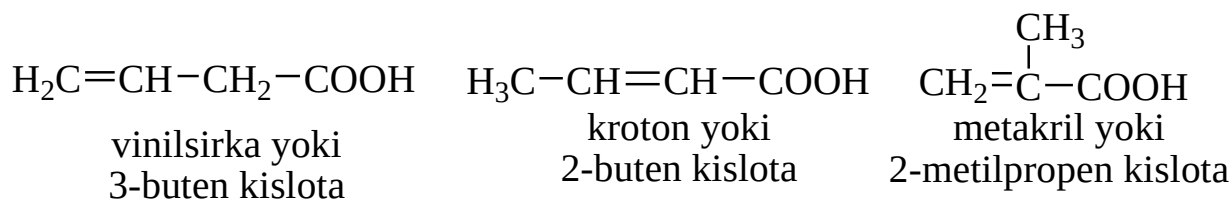
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$  akril kislota, 2-propen kislota

$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$  metakril kislota, 2-metil-2-propen kislota



### 16.1.2. Izomeriyasi

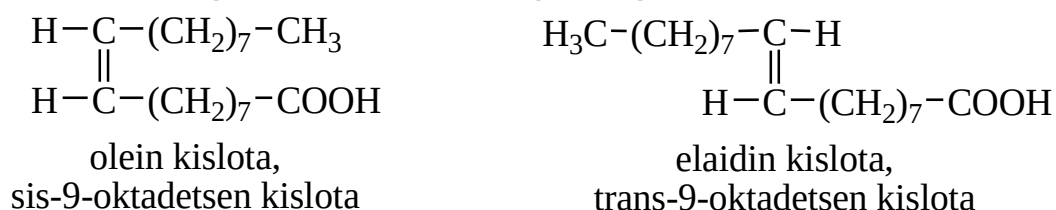
To'yinmagan monokarbon kislotalarining tuzilish izomeriyasi uglerod skeletinin tuzilish va qo'sh bog'larning holatiga bog'liq. To'yinmagan kislotalarda qo'sh bog' karboksil guruhidan, ikki yoki undan ortiq qo'sh bog' tutgan kislotalarda esa qo'sh bog'larning karboksil guruhidan biriga nisbatan turli holatlarni egallashi mumkin. Masalan,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  tarkibli kislotaning uchta izomeri bor:



Kroton kislota, bundan tashqari ikkita geometrik (*sis*-, *trans*-) izomer holida uchraydi:



Xuddi shuningdek, olein kislotaning ham geometrik izomeri bor:

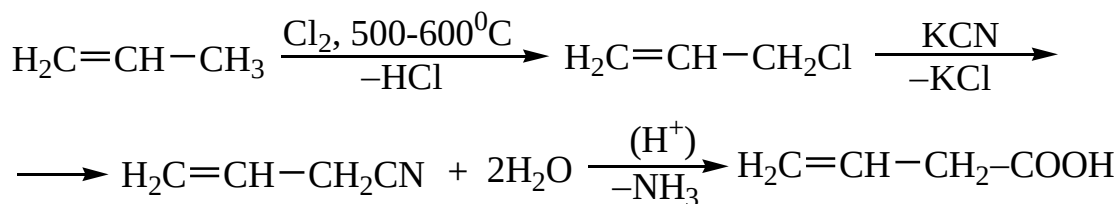


### 16.1.3. Olinish usullari

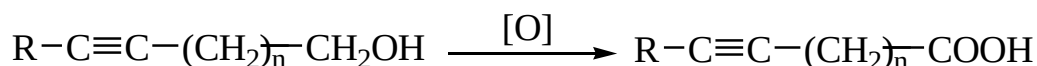
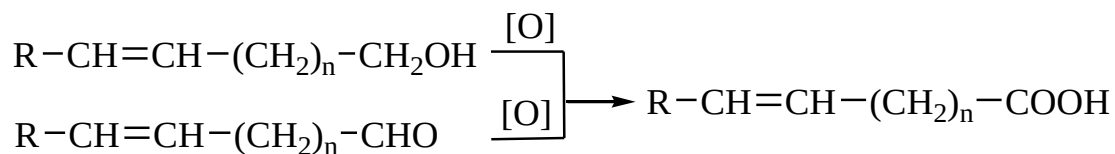
Molekulasida 12 tadan 22 tagacha uglerod atomi va bir yoki bir nechta qo'sh bog'i bor yuqori molekulali kislotalar lipidlarni gidrolizlab olinadi. To'yinmagan monokarbon kislotalarni quyidagi sintetik usullar bilan ham olish mumkin.

#### 1. Qo'sh bog'i yoki uch bog'i bor birikmalardan olish:

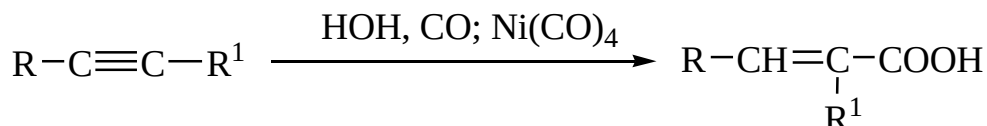
A. Alkenlardan quyidagicha sintez qilinadi:



B. To'yinmagan spirt va aldegidlarni yumshoq sharoitda selektiv oksidlash:

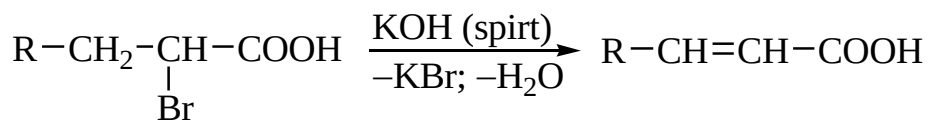


D. *Karbonillash*. Metall karbonillari katalizatorligida alkinlar CO va suv bilan reaksiyaga kirishib,  $\alpha,\beta$ -to'yinmagan monokarbon kislotalarni hosil qiladi (V. Reppe):

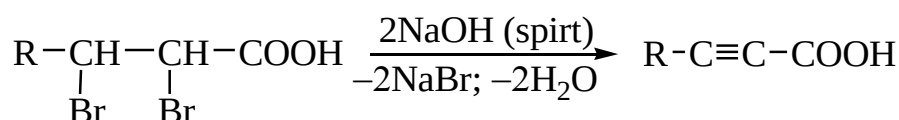
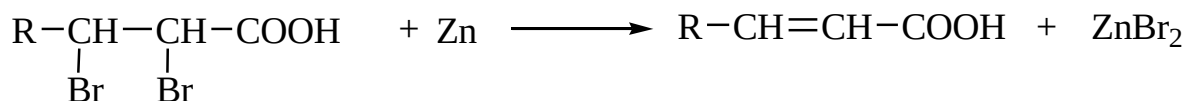


2. Molekulasida karboksil guruhi bor birikmalarga qo'sh bog' yoki uch bog'ni kiritish:

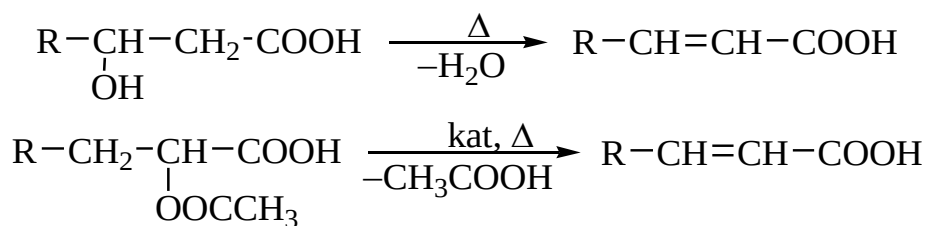
A. *Galogenkarbon kislotalarni degidrogalogenlash*.  $\alpha$ -Galogenkarbon kislotalar oson degidrogalogenlanadi:



B. Qo'shni uglerod atomlarida galogen tutgan digalogenalmashingan karbon kislotalarni degalogenlash va degidrogalogenlash:



D. Gidroksikarbon kislotalar va ularning murakkab efirlaridan olish:

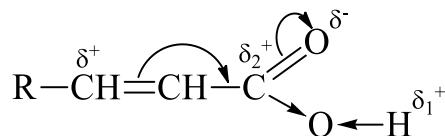


#### 16.1.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi

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.

$\alpha, \beta$ -To'yinmagan karbon kislotalar molekularida esa  $\text{C}=\text{C}$  va  $\text{C}=\text{O}$  qo'sh bog'lar  $\pi, \pi$ -tutashish hosil qiladi. Buning natijasida  $\text{C}=\text{C}$  qo'sh bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



#### 16.1.5. Kimyoviy xossalari

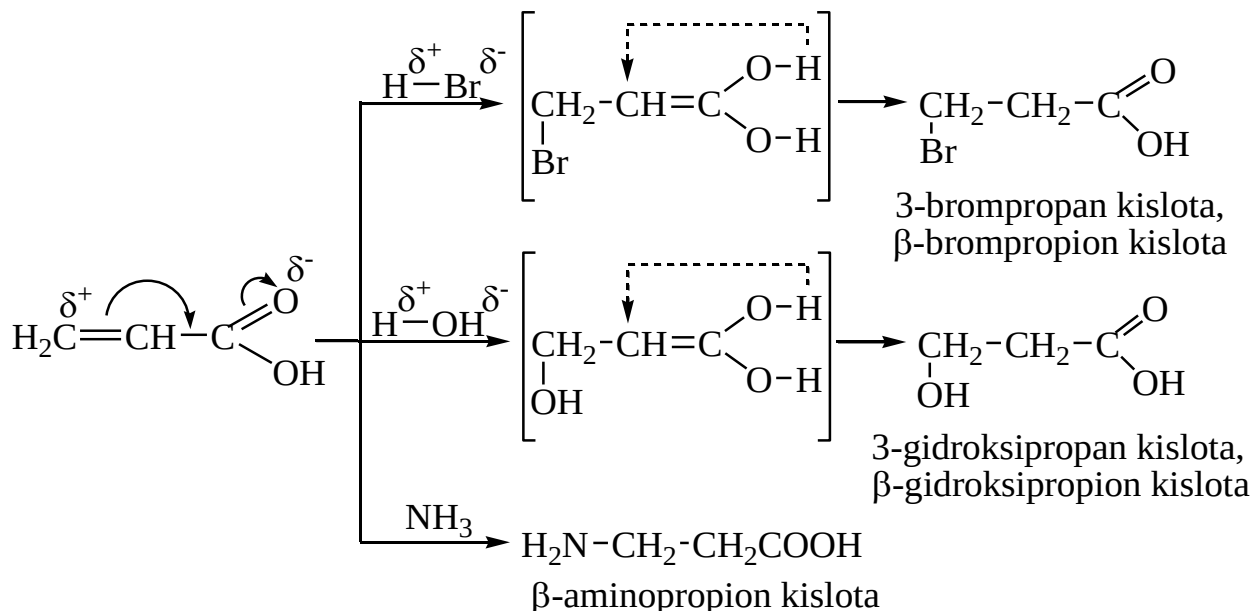
To'yinmagan monokarbon kislotalar tegishli to'yingan kislotalarga nisbatan kuchli kislotalardir. Chunki molekulaga kiritilgan qo'sh bog', ayniqsa, uch bog' o'zining  $-I$ -effekti ta'sirida kislota kuchini oshiradi. Karboksil guruhidan qo'sh bog' va uch bog' uzoqlashgani sari ularning o'zaro ta'siri kuchsizlanadi. Shuning uchun  $\alpha, \beta$ - to'yinmagan kislotalarda  $-I$ -effekt eng kuchli namoyon bo'ladi. Taqqoslash uchun ba'zi kislotalarning  $pK_a$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) qiymatlarini keltiramiz:

| $pK_a$                                        |      |                                                           |      |
|-----------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------|------|
| $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$         | 4,87 | $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ | 4,51 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$           | 4,26 | $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$          | 2,6  |
| $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ | 1,86 |                                                           |      |

Boshqacha aytganda, molekulalarida  $\pi, \pi$ -tutashishning borligi va  $\alpha$ -uglerod atomining  $sp^2$ -yoki  $sp$ -gibridlangan holatida bo'lganligi tufayli  $\alpha, \beta$ -to'yinmagan kislotalar kuchli kislota xossalari namoyon qiladi. Shubilan bir qatorda, karboksil guruhi elektronlarning kuchli akseptori bo'lganligi sababli qo'sh bog'ning faol ligiektrofil birikish reaksiyalarida pasayib, nukleofil birikish reaksiyalarda ortadi.

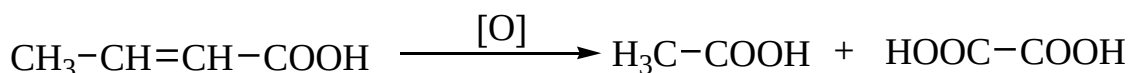
To'yinmagankarbonkislotalarkarboksilguruhihisobidantuz, galogenangidrid, angidrid, murakkabefirvaboshqafunksionalhosilalarni, qo'shbog' yokiuchbog' hisobigaesaalkenvaalkinlarsingaribirikish, oksidlanish, polimerlanishreaksiyalarimahsulotlarinihosilqiladi.

$\alpha,\beta$ -To'yinmagan karbon kislotalarga vodorod galogenidlar, suv, ammiak va spirtlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari (1,4-birikish) boradi:

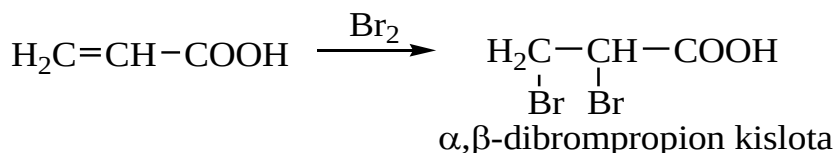


$\alpha,\beta$ -To'yinmagan kislotalarning hosilalari (ayniqsa, efirlari va nitrillari) Dils-Alder reaksiyalarida diyenofillar sifatida ishlatiladi (163-164-betga qarang).

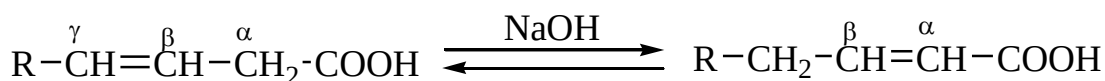
To'yinmagan karbon kislotalar alkenlar singari oson oksidlanadi.  $\text{KMnO}_4$  ning suvdagi suyultirilgan eritmasi bilan oksidlaganda digidroksikislotalar, kuchli oksidlovchilar ta'sirida esa uglerod zanjiri qo'sh bog'idan uzilib, bir va ikki asosli to'yingan dikarbon kislotalar hosil bo'ladi:



To'yinmagan karbon kislotalarning xarakterli reaksiyalaridan biri galogenlashdir:



Kuchli asoslar ishtirokida qizdirilganda  $\alpha$ ,  $\beta$ - va  $\beta$ ,  $\gamma$ -to'yinmagan kislotalar bir-biriga o'tadi, ya'ni qo'sh bog'larning siljishi sodir bo'ladi:

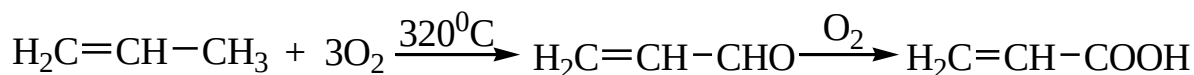


Ularning murakkab efirlari ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOR}^1$ ) kislotalarning o'ziga nisbatan bunday qayta guruhlanish reaksiyalariga ko'proq moyildir.

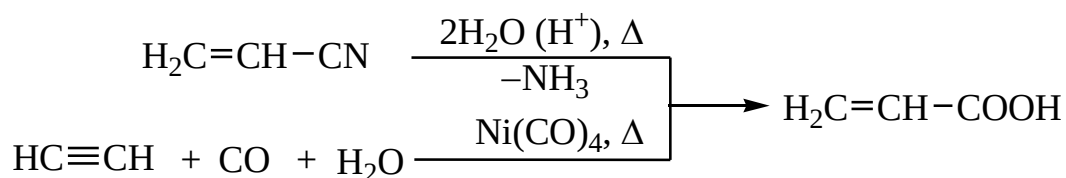
To'yinmagan karbon kislotalar va ularning murakkab efirlari oson polimerlanadi.

### Muhim vakillari

**Akril kislota**  $141^{\circ}\text{C}$  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:

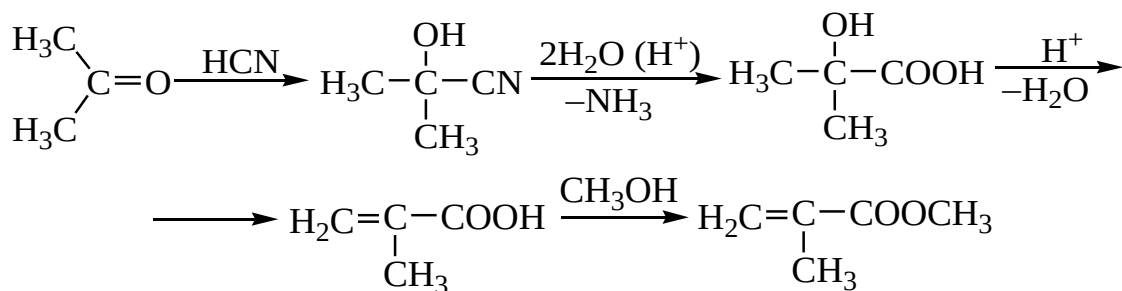


Uning metil efiri (metilakrilat) atsetilendan oksosintez orqali olinadi:

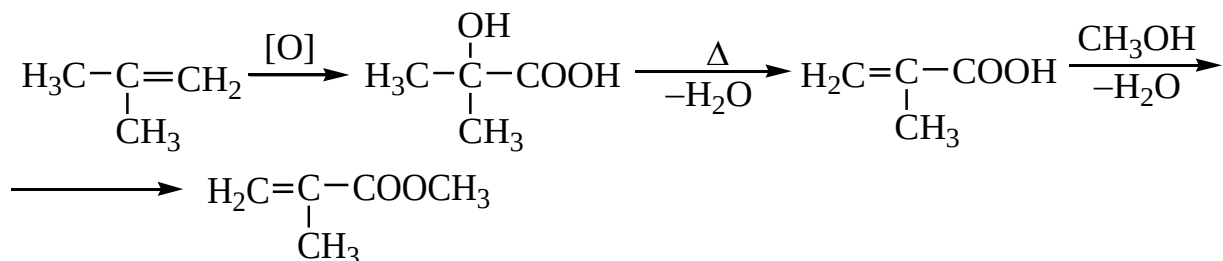


Akril kislota va metakrilat polimer materiallar ishlab chiqarishda monomer sifatida qo'llaniladi.

**Metakril( $\alpha$ -metakril)kislota**  $160,5^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan rangsiz suyuqlikdir. Sanoatda metakril kislota va uning metil efiri (metilmetakrilat) atsetondan olinadi:

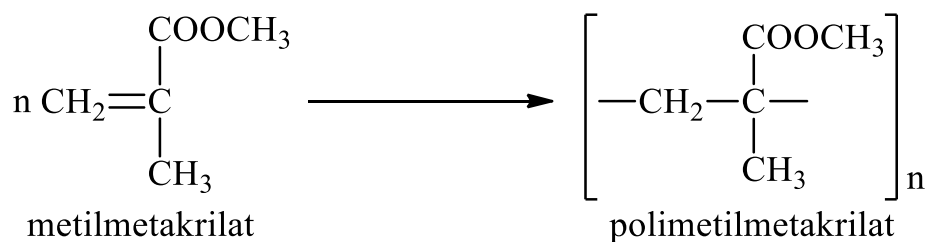


Metakril kislota va metilmetakrilatni izobutilendan ham olish mumkin:



Metimetakrilatning polimerlanishidan polimetilmetakrilat (organik shisha yoki pleksiglas) olinadi:



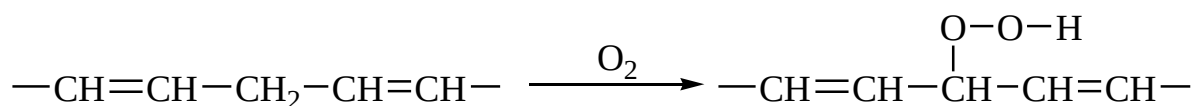


**Olein kislota** rangsiz, hidsiz, moysimon suyuqlik bo'lib, glitserinning murakkab efirlari shaklida deyarli barcha tabiiy yog' va moylar tarkibiga kiradi. U ba'zi moylar tarkibida 50%dan ko'p (masalan, bodom moyida 77%, araxis moyida 50-80%, zaytun moyida 70-85%) va faqat ayrim yog'lar tarkibidagina 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:



Soʻngra toʻyinmagan glitseridlarning molekulari peroksid koʻprikchalari (–O–O–) yordamida oʻzaro birlashib, polimerlarga aylanadi. Bunda material yuzasiga surtilgan moyning massasi 11-18 % ga ortadi. Tarkibida linol, linolen va elostearin kislotalarni tutgan tungo, zigʻir, koʻknor, yongʻoq va kanop moylari quriydigan moylardir. Moylarning qurish jarayoni maxsus tezlashtirgichlar (sikkativlar) ishtirokida yanada osonlashadi. Moylarni qoʻrgʻoshin, marganets va kobalt tuzlari bilan qizdirib oliflar olinadi. Oliflar qanday xomashyodan tayyorlangani va kimyoviy tarkibiga qarab tabiiy, sunʻiy va sintetik oliflarga boʻlinadi. Tabiiy oliflar quriydigan moylarga sikkativlarini qoʻshib tayyorlanadi. Sunʻiy oliflarni olish uchun oʻsimlik moylari shuningdek sopolimer va poliefirlarga sikkativlar qoʻshiladi. Sintetik oliflar esa neft, koʻmir, slanetslarni qayta ishlash mahsulotlari, sintetik kauchuk sanoatining chiqindilari va boshqa xomashyodan tayyorlanadi.

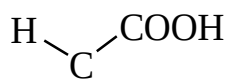
Oliflar va ulardan tayyorlanadigan moy boʻyoqlar metallarni korroziyadan, yogʻochni esa chirishdan asrash uchun plyonka hosil qiluvchi material sifatida keng ishlatiladi. Bunday materiallarga boʻlgan talab esa kundan-kunga ortib bormoqda. Keyingi yillarda muhim oziq-ovqat mahsuloti hisoblangan oʻsimlik 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 qoʻllanilmoqda.

## 16.2.Toʻyinmagan dikarbon kislotalar

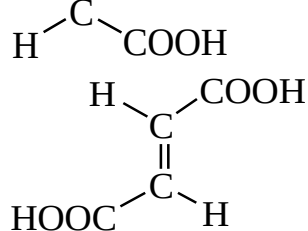
Molekulasida ikkita karboksil guruhi va qoʻsh bogʻ yoki uch bogʻ tutgan kislotalargatoʻyinmagan dikarbon kislotalar deyiladi.

### 16.2.1.Nomlanishi va izomeriyasi

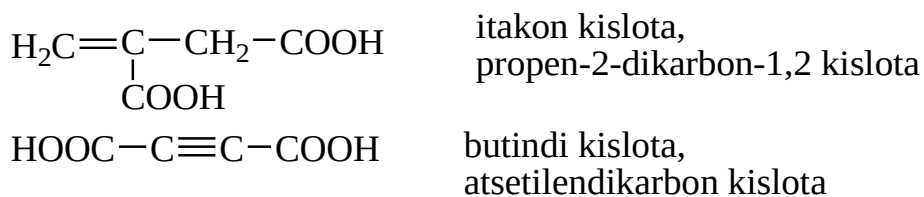
Toʻyinmagan dikarbon kislotalarni nomlashda tarixiy va sistematik nomenklatura ishlatiladi:



malein kislota, sis-butendi kislota,  
sis-etilendikarbon-1,2 kislota

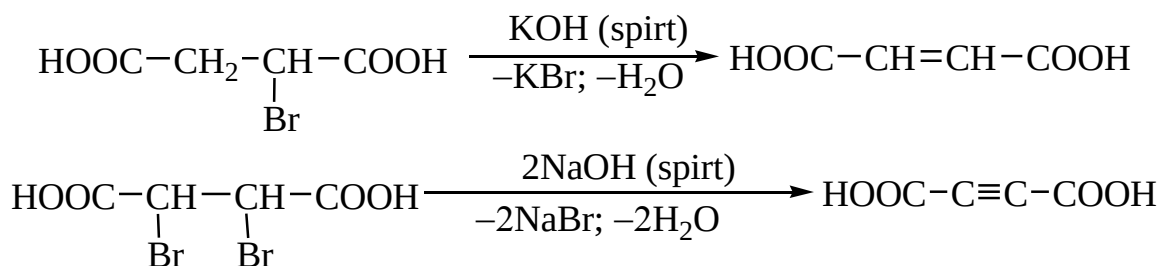


fumar kislota, trans-butendi kislota,  
trans-etilendikarbon-1,2 kislota

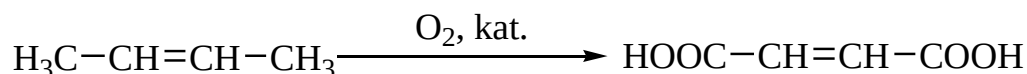


### 16.2.2.Olinish usullari

1. To'yingan dikarbon kisloata molekulasiga qo'sh bog' yoki uch bog'ni kiritish orqali:



2. To‘yinmagan birikmalarni oksidlash:

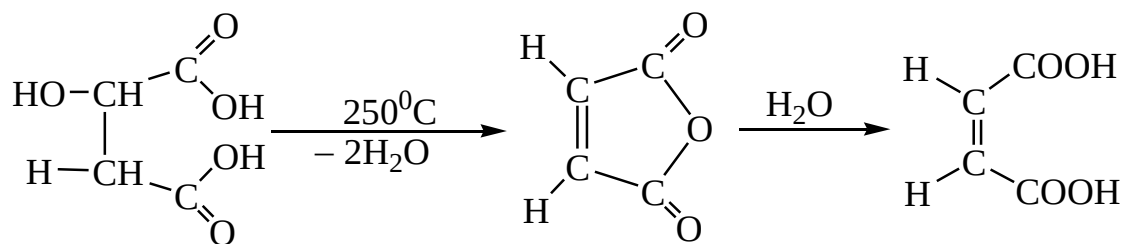


### 16.2.3. Xossalari, muhimvakillari

To'yinmagandikarbonkislotalarto'yingandikarbonkislotalarganisbatankuchli kislotalardir. Chunkiikkita karboksilguruhiningbir-birigata'siri  $\pi$  - bog' orqalikuchli roqbo'ladi. Ba'zito'yinmagandikarbonkislotalarning  $pK_a$  ( $H_2O$ ) qiymatlarinikeltiramiz:

|                   | KislotapKa, 1 | pKa, 2 |
|-------------------|---------------|--------|
| Malein            | 1,92          | 6,23   |
| Fumar             | 3,02          | 4,32   |
| Itakon            | 3,82          | 5      |
| Atsetilendikarbon | 1,73          | 4,40   |

To'yinmagandikarbonkislotalardanmaleinvafumarkislotalaryaxshio'rganilgan (16.1-jadval). Maleinkislotaolmakislotani  $250^{\circ}\text{C}$ da degidratlash orqali olinadi. Bunday sharoitda dastlab maleinangidridi hosil bo'ladi, so'ngra usuvni biriktirib, maleinkislotaga aylanadi:

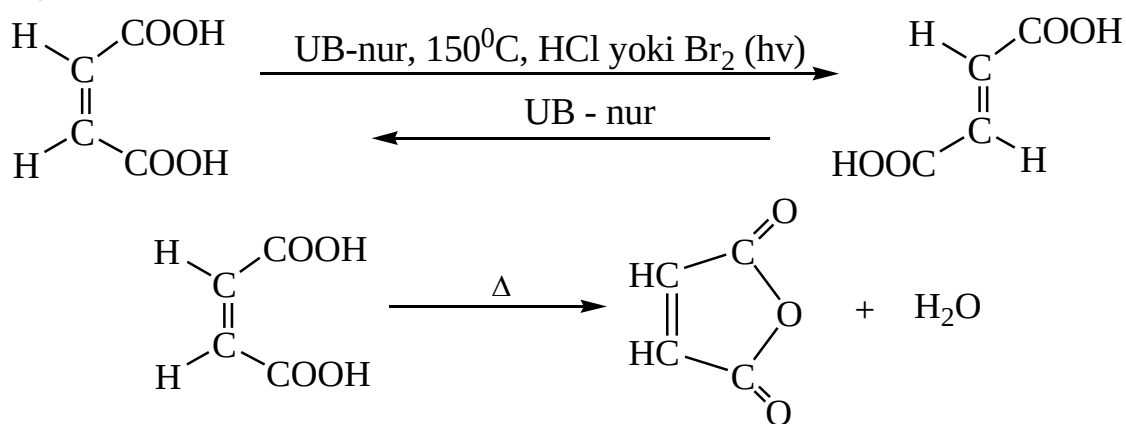


16.1-jadval

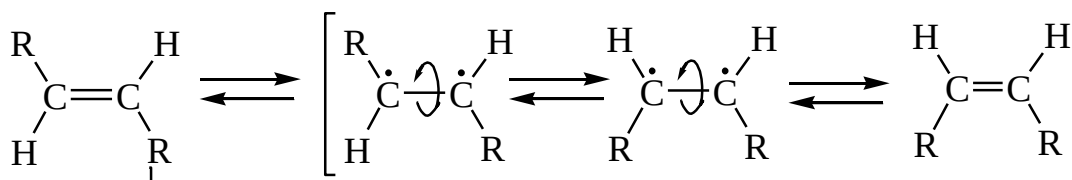
### Malein va fumar kislotalarning fizikaviy doimiyliklari

| Kislota | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Zichligi, $d_4^{20}$ | Ionlanish konstantasi        |                              |
|---------|--------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|------------------------------|
|         |                          |                      |                      | Ka <sub>1</sub>              | Ka <sub>2</sub>              |
| 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)  |

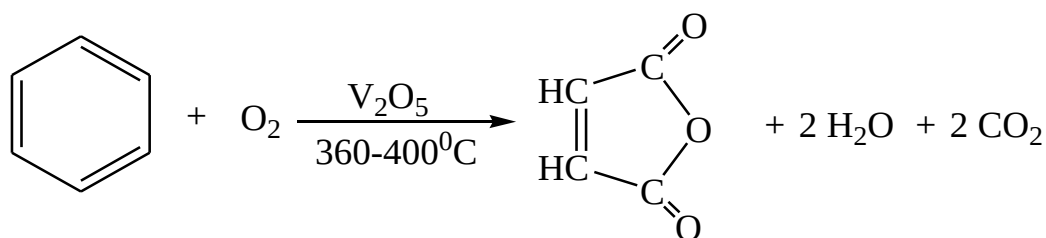
Fumar kislota (lotincha **fumo**—tutun) *Fumaria afficinalis* (shatara) oʻsimligidan ajratilgani uchun unga shunday nom berilgan. Malein kislota boshqa sis–birikmalar kabi beqaror. U UB nur, 150°C gacha uzoq qizdirish, galogenid kislota, quyosh nuri va brom taʼsirida fumar kislota oʻtadi. Fumar kislota 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:



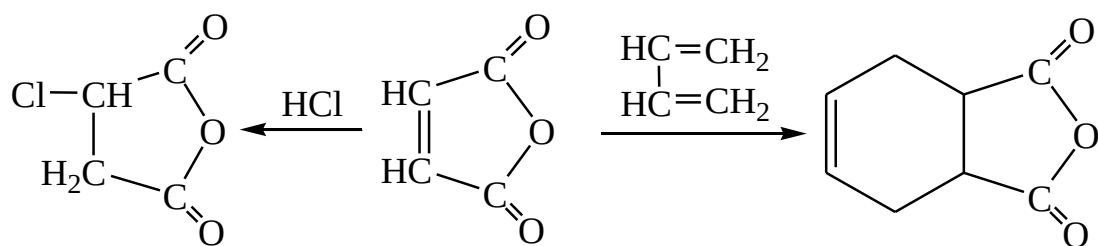
Sis- va trans-izomerlarning bir-biriga aylanishi biradikal bosqichi orqali (oddiy C–C bogʻ atrofida erkin aylanish natijasida) amalga oshadi. Biradikalesaqizdirishyokinurtaʼsiridahosilboʻladi:



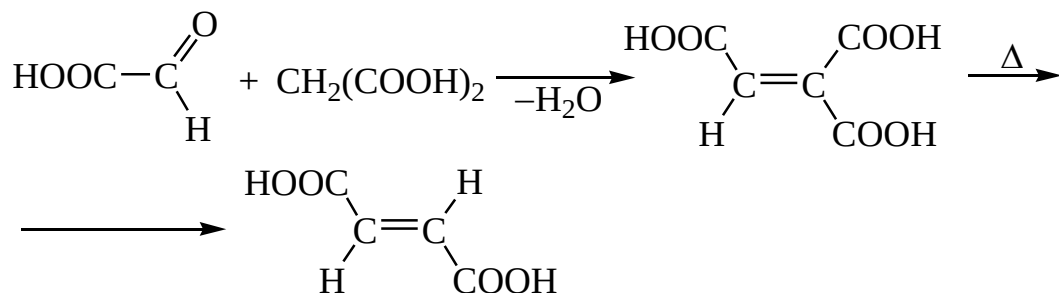
Malein angidrid sanoatda benzolni havo kislorodi bilan V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ishtirokida gaz fazasida katalitik oksidlab olinadi:



Uni butan yoki butenlardan olish iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq, lekin bunday texnologiya hali ishlab chiqilmagan. Malein kislotadan sanoatda o'ta chidamli plasstmassalar, qahrabo, olma va vino kislotalar olinadi. Malein angidrid qutbli reagentlar va diyenlarni oson biriktiradi:

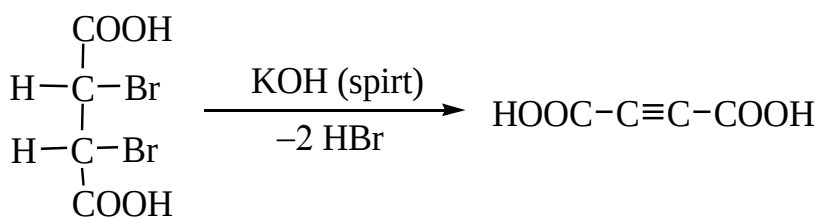


Fumar kislota ko'pchilik o'simlik va zamburug'larda uchraydi. Uni malein kislota termik izomerlanishidan, shuningdek, Knyovenagel reaksiyasi yordamida gliksil va malon kislotalardan olish mumkin:

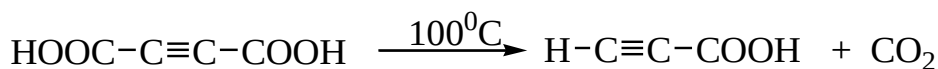


**Itakon kislota** 167°C suyuqlanadigan, suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, limon kislotadan sintez qilinadi. Sanoatda glyukozadan *Aspergillus terreus* mog'or zamburug'lari ishtirokida fermentativ sintez usuli bilan olinadi. Itakon kislota sintetik smola, tola va sirt faol moddalar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

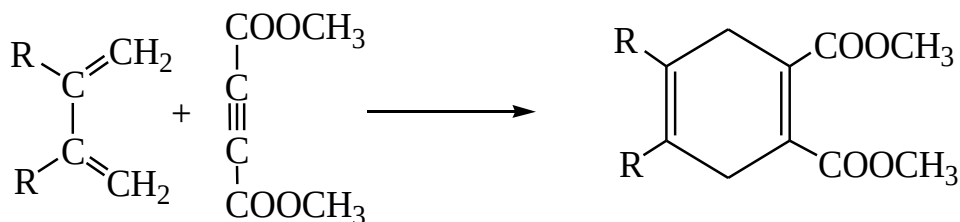
**Atsetilendikarbon kislota** 178°C da suyuqlanadigan rangsiz kristall modda bo'lib, dibromqahrabo kislota o'yuvchi kaliyning etanoldagi eritmasi bilan degidrogenlab olinadi:



Atsetilendikarbon kislota 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 (-NO<sub>2</sub>) 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.

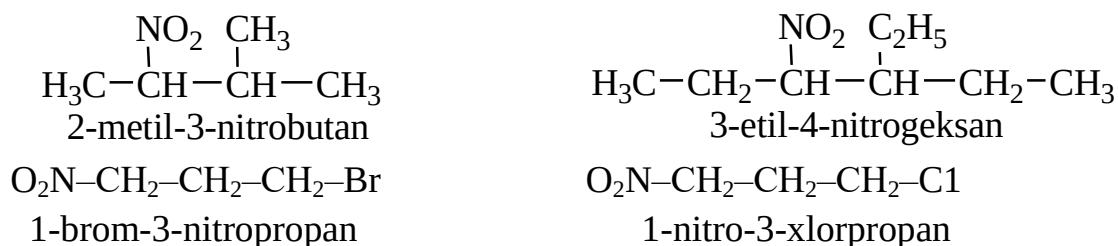
Mononitroalkanlarning umumiy formulasi C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>NO<sub>2</sub> yoki R-NO<sub>2</sub>. Nitroguruhning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bogʻlanganligiga qarab mononitroalkanlar birlamchi R-CH<sub>2</sub>-NO<sub>2</sub>, ikkilamchi R<sub>2</sub>CH-NO<sub>2</sub> va uchlamchi R<sub>3</sub>C-NO<sub>2</sub> boʻlishi mumkin.

Sistematik nomenklaturaga binoan nitroalkanlarning nomi tegishli alkan nomiga – **nitro** old qoʻshimchasini qoʻshish bilan hosil qilinadi.

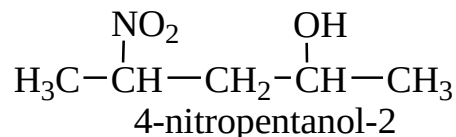
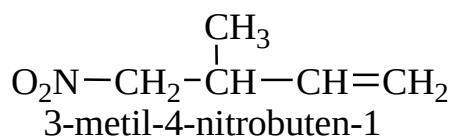
Bordi-yu uglerod zanjirida OH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, qoʻsh bogʻ, uch bogʻ yoki boshqa mavqei katta oʻrinbosarlar boʻlmasa, nitroalkan uglerod atomlarini raqamlash nitroguruh zanjir chetiga turgan tomondan boshlanadi:



Alkil guruhlari, galogenlar va nitroguruh tutgan uglerod zanjiri alifbo tartibida raqamlanadi va nomlanadi:



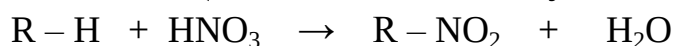
Nitroalkenlarda uglerod atomlarini raqamlash zanjir chetiga qoʻsh bogʻ, nitrospirtlarda esa gidroksil guruhi yaqin turgan tomondan boshlanadi:



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.

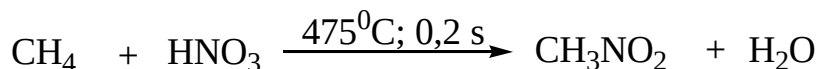
## 17.2. Olinish usullari

1. Alkanlarni 10-25%li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda 140-150°C da suyuq fazali nitrolash (M.I. Konovalov reaksiyasi, 1889-yil):

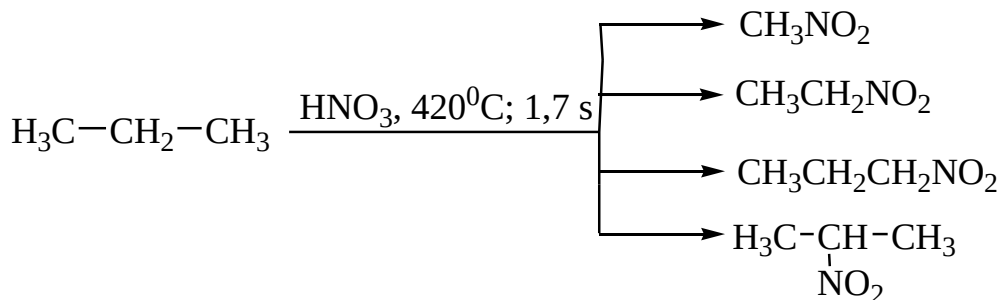


Bu reaksiyada alkanlardagi uchlamchi vodorodlar nitroguruhga eng oson, ikkilamchi vodorodlar qiyinroq, birlamchi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi.

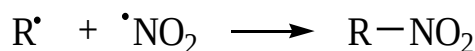
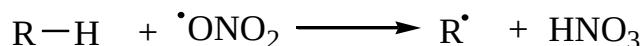
2. Sanoatda alkanlarni konsentrlangan nitrat kislotasi bilan gaz fazali nitrolab, nitroalkanlar olinadi (X. Gess, 1930-yil). Alkan va nitrat kislotaning bug'i maxsus reaktorlarda 420-480°C gacha juda qisqa vaqt (0,2- 2 s) qizdiriladi va tez sovutiladi. Metan qiyin nitrolanadi:



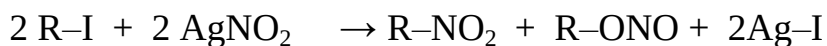
Etan, propan, butan yoki pentanni nitrolaganda C-C bog'lari uzilib, mononitroalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi:



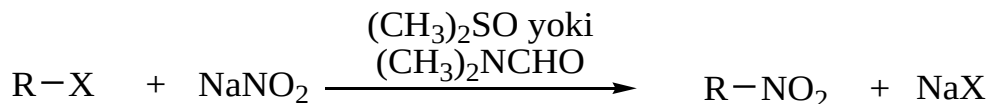
Reksion aralashmadagi mononitroalkanlar haydash usuli bilan ajratiladi. Alkanlarni bevosita nitrolash reaksiyasi radikal mexanizmida boradi. Erkin radikallar nitrat kislotaning termik parchalanishi natijasida hosil bo'ladi:



3. Iod- yoki bromalkanlarga kumush nitritini ta'sir ettirganda nitroalkan va alkilnitritlar aralashmasi hosil bo'ladi (V. Meyer, 1872-yil):

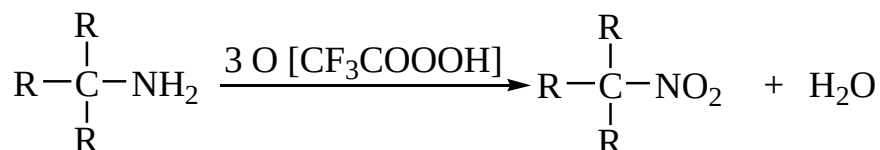


Qimmat turadigan  $\text{AgNO}_2$  ni  $\text{KNO}_2$  yoki  $\text{NaNO}_2$  bilan almashtirish maqsadida reaksiya aprotonli erituvchilar (dimetilsulfoksidlar yoki dimetilformamid)da olib boriladi (N. Kornblyum, 1947-yil):



Bu reaksiyada asosan nitroalkan va juda oz miqdorda alkinitritlar hosil bo'ladi.

#### 4. Uchlamchi alkilaminlarni oksidlash (Bamberger usuli)



Bu usul bilan asosan uchlamchi nitroalkanlar olinadi.

### 17.3. Fizikaviy xossalari

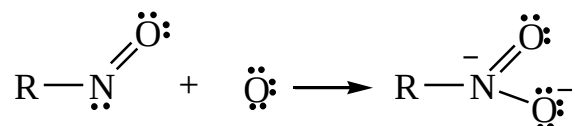
17.1-jadval

**Nitroalkanlarning fizikaviy doimiyliklari**

| <i>Birikma</i>  | 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

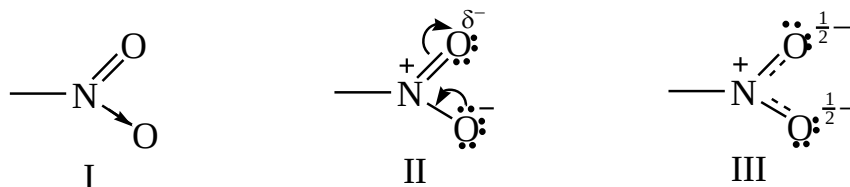
Nitrobirikmalarning xossalari nitroguruhga bog'liq. Nitroguruhda semipolyar bog' bor. Bu bog'ning hosil bo'lish tabiatini nitrozobirikmalarning oksidlanish reaksiyasi yordamida tushuntirish mumkin:



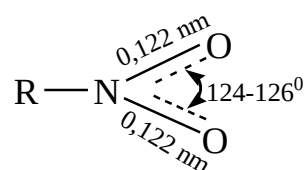
Azot-kislorod bog'i nitrozoguruh azotining umumlashmagan elektronlar jufti hisobidan hosil bo'ladi. Shuning uchun elektron juftini bergan azot musbat, uni biriktirgan kislorod esa manfiy qutblanadi. Kislorodning elektronlarga moyilligi



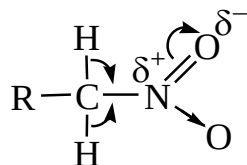
azotga nisbatan katta bo'lganligidan N=O qo'sh bog'i qutblanadi va u nitroguruhdagi ikkinchi kislorodning erkin elektronlar jufti bilan tutashish hosil qiladi (ikkinchi kislorod atomi umumlashmagan elektron juftini beradi). Buni I, II va III formulalar bilan tasvirlash mumkin:



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,  $\sigma, \pi$ - tutashish mexanizmi asosida  $\alpha$ -holatdagi uglerod bilan bog'langan vodorod atomlarining harakatchanligini oshiradi.



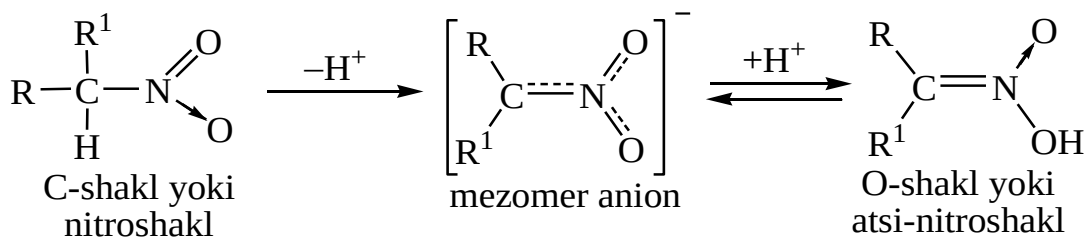
Nitroalkanlarning ko'p reaksiyalari nitroguruhga nisbatan  $\alpha$ -holatda joylashgan metil, metilen va metin guruhlarining harakatchan vodorod atomlari ishtirokida boradi. Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar CH-kislotalar hisoblanadi va ishqorlarda erib, tuzlarni hosil qiladi:

|               |                                 |                                               |                                                 |                                   |
|---------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Nitroalkanlar | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> C(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | HC(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| pKa           | 10,21                           | 8,5                                           | 3,57                                            | 0,06                              |

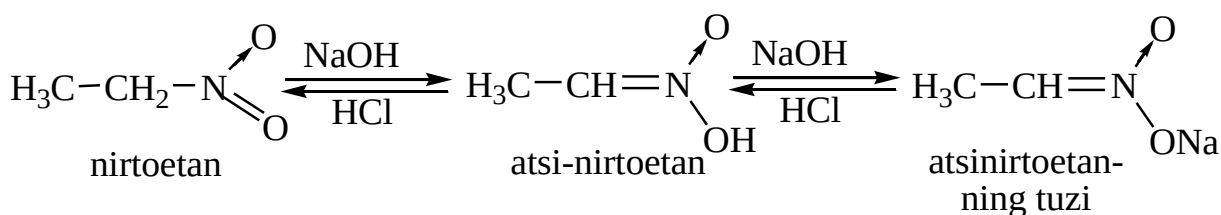
(H<sub>2</sub>O 25<sup>0</sup>C da)

### Nitroalkanlarning tautomeriyasi

Hech bo'lmaganda bitta  $\alpha$ -H-atomi bor nitroalkanlar ikkita tautomer (C-shakl va O-shakl) holida uchraydi:



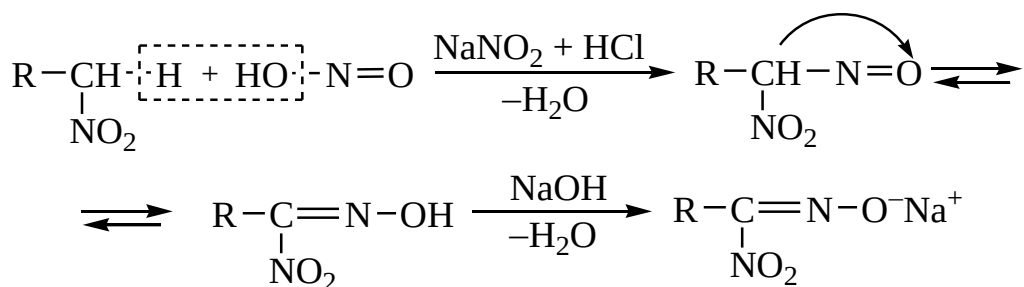
O-shakl atsi-nitrobirikma yoki nitron kislota deyiladi. Bu birikma kislotali xossalarga ega ( $\text{pK}_a = 4-5$ ) bo'lib, sof holda olingan emas. U ishqoriy muhitda tuz hosil qiladi. Kislotali muhitda teskari jarayon borib, oldin erkin atsi-nitrobirikma hosil bo'ladi, so'ngra u nitrobirikmaga izomerlanadi. Ishqor ta'sir ettirilganda o'ziga izomer bo'lgan kuchli kislota tuzini hosil qiladigan neytral moddalarga psevdokislotalar deyiladi.



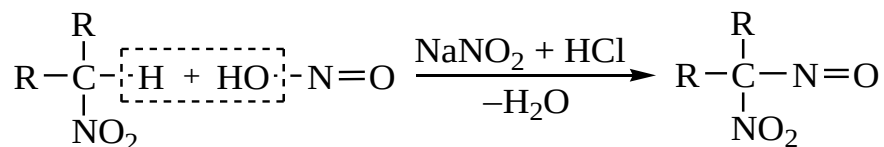
Nitroalkanlarning tuzlarini kristall holida ajratib olish mumkin. Ular kuchli qizdirilganda parchalanadi, ba'zan portlaydi.

### Nitrit kislotaning ta'siri

Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi ham harakatchan  $\alpha$ -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:

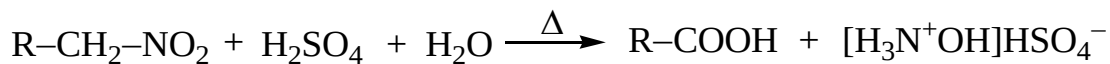


Bu reaksiya birlamchi nitroalkanlar uchun sezgir rangli sifat reaksiyasidir. Ikkilamchi nitroalkanlarga nitrit kislota ta'sir ettirganda psevdonitrollar (nitrozonitrobirikmalar) hosil bo'ladi. Psevdonitrollarning o'zi rangsiz, efir yoki xloroformdagi eritmasi esa zangori osmon rangli:

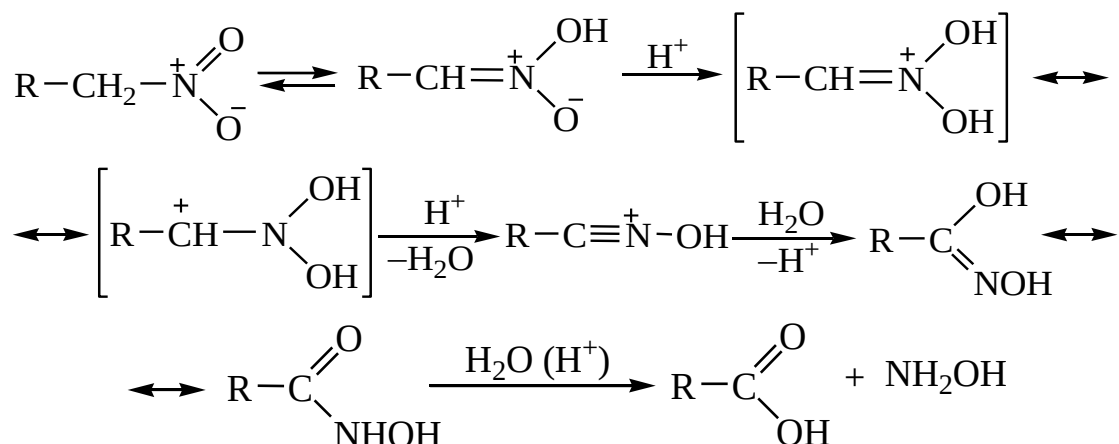


Uchlamchi nitroalkanlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi.

**Gidrolizlanishi.** Birlamchi nitroalkanlar yuqori haroratda ma'dan kislotalarning konsentrlangan eritmaları (masalan, 85% li  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yoki konsentrlangan  $\text{HCl}$ ) ta'sirida gidrolizlanib, karbon kislota va gidroksilaminning tuzini hosil qiladi (V. Meyer, 1873-yil):

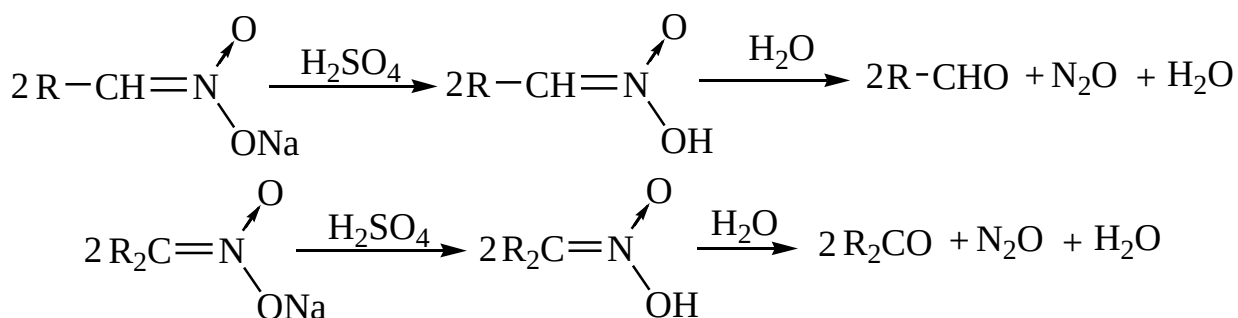


Bu reaksiyada atsi-nitrobirikma gidroksam kislota qayta guruhlanadi, so'ngra gidroksam kislota karbon kislota va gidroksilaminga gidrolizlanadi:

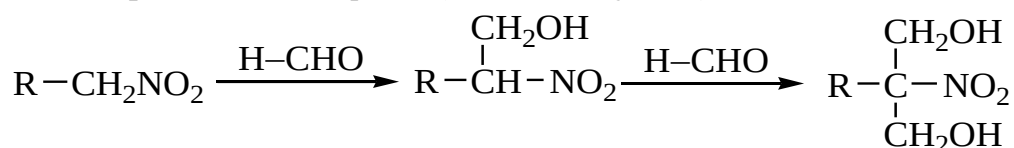


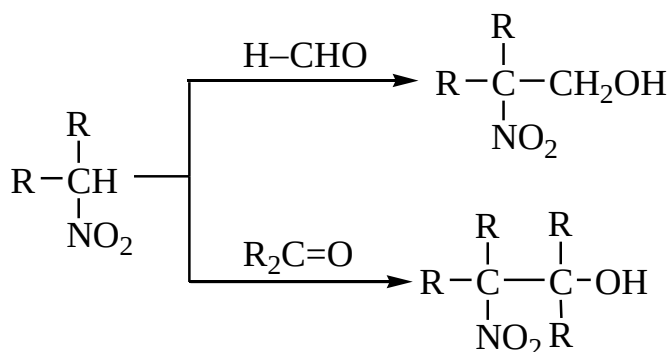
Bu reaksiya bilan sanoatda gidroksilamin va ba'zi karbon kislotalar olinadi.

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 bilanoq gidrolizlanadi (Nef reaksiyasi, 1894-yil):

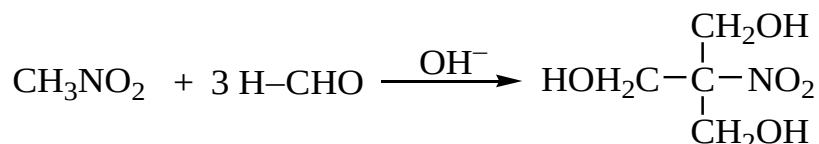


**Karbonil birikmalarning ta'siri.** Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar kuchsiz ishqoriy muhitda aldegid va ketonlar bilan kondensatlanish reaksiyalariga kirishib, nitrospirtlarni hosil qiladi (Anri reaksiyalari):



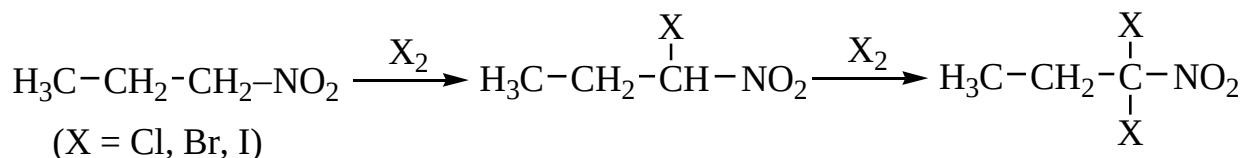


Nitrometan va formaldegiddan tri(gidroksimetil)nitrometan olinadi:

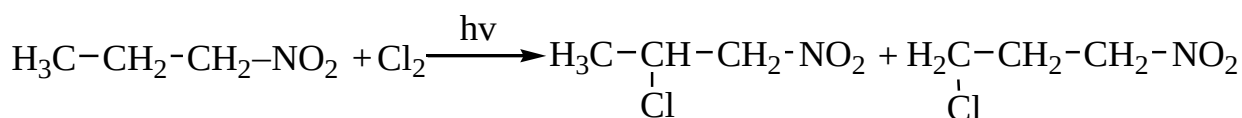


Nitrospirtlarning nitratlari, masalan  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_3$  qimmatbaho portlovchi moddalardir.

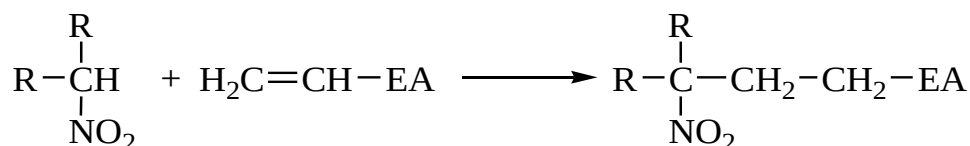
**Galogenlarning ta'siri.** Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar ishqorlar ishtirokida oson galogenlanadi. Bu reaksiyada  $\alpha$ -uglerod atomining vodorodlari ketma-ket almashinadi:



Fotokimyoviy xlorlanganda nitroguruhdan uzoqlashgan vodorod atomlari ham almashinadi:

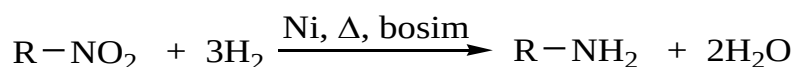


**Faollashgan C=C bog'ga birikishi.** Birlamchi va ikkilamchi nitroalkanlar elektronoakseptor (EA) o'rinbosarlar bilan faollashgan C=C qo'sh bog'i bor birikmalarga birikadi (Mixel reaksiyasi):



EA =  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$

**Qaytarish.** Nitroalkanlarni katalizatorlar (Pt, Pd, Ni) ishtirokida vodorod bilan qaytarganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



Nitrobirikmalarnikislotalimuhitdaqaytargandakarbonkislotalarhosilbo'ladi.

## Muhim vakillari

**Nitrometan**  $101^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan, suvdakameriydigan, achchiqbodomhidli, rangsiz, zaharlisuyuqlik. U sanoatda propanni 50–70% li  $\text{HNO}_3$  bilan  $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$  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)  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  olinadi. Xlorpikrin dezinfeksiyalash uchun, g‘alla saqlanadigan omborlardagi kemiruvchilarga qarshi kurashda, turli sintezlarda qo‘llaniladi.

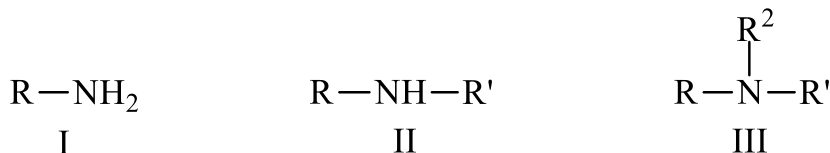
**Nitroetan**  $114,8^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan suyuqlik bo‘lib, gidroksilamin va sirka kislota olishda ishlatiladi.

## 18-BOB. AMINLAR

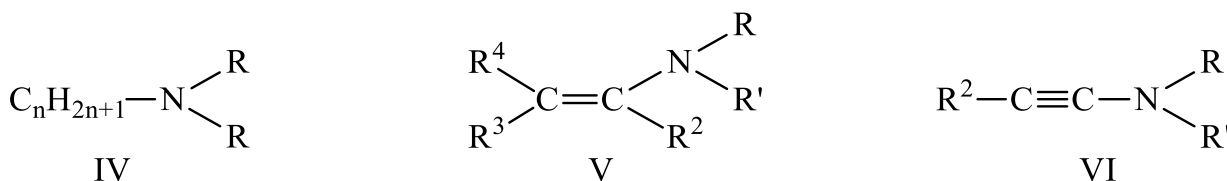
**Aminlar** ammiakning vodorod atomlari uglevodorod radikallari (alkil guruhleri) ga almashingan hosilalaridir.

### 18.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi

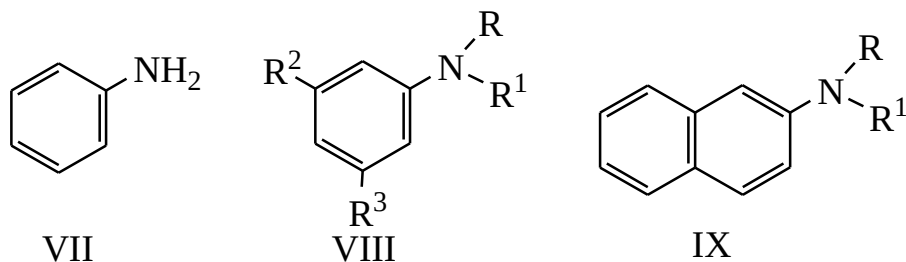
Aminlar molekulasidagi alkil guruhlarining soniga qarab birlamchi (I), ikkilamchi (II) va uchlamchi (III) aminlarga, aminoguruhning soniga ko‘ra esa mono-, di-, tri- va poliaminlarga bo‘linadi:



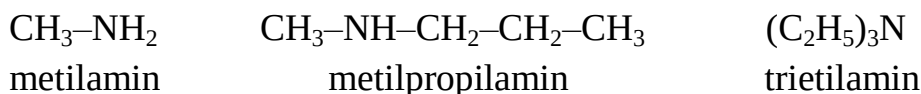
Aminlar to‘yingan (IV) va to‘yinmagan (V,VI), ochiq zanjirli (I-VI) va halqali (VII-IX) bo‘ladi:



(R, R', R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>=H yoki alkil)



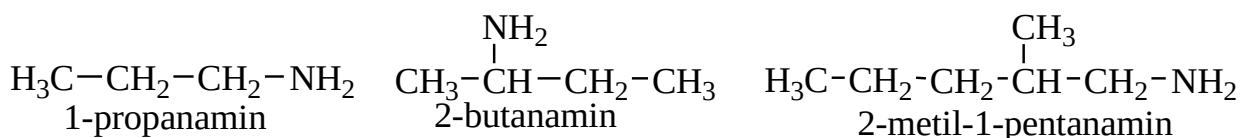
Ratsional nomenklaturaga binoan alifatik aminlarning nomlari azot atomi bilan bog‘langan uglevodorod radikallari nomiga amin so‘zini qo‘shish bilan hosil qilinadi:



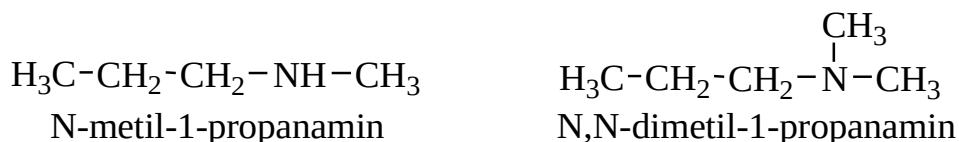
IUPAC nomenklaturasiga binoan aminlarni nomlashda “amino” old qo‘shimchasi uglevodorod nomiga qoshib aytiladi:



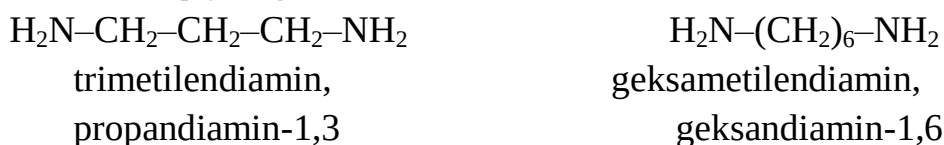
”Chemical Abstracts” jurnali aminlarni nomlashning yangi, juda qulay tizimini kiritdi. Bu tizimda aminlar spirtlardek nomlanadi, yani uglevodorod nomiga amin so‘zi qo‘shiladi:



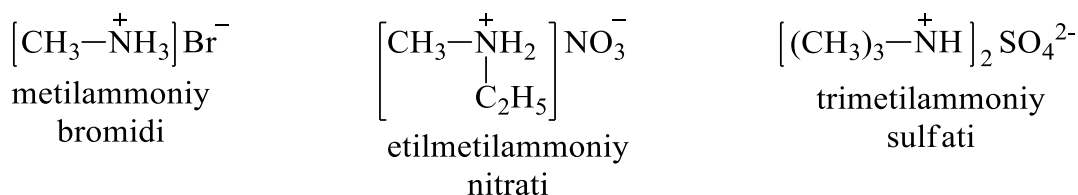
Azot atomi turli uglevodorod qoldiqlari bilan bog‘langan ikkilamchi va uchlamchi aminlar alkanaminlarning N-almashingan hosilalaridek nomlanadi. Bunday nomlashda azot atomi bilan bevosita bog‘langan uglerod zanjirining nomi asos qilib olinadi:



Diaminlar quyidagicha nomlanadi:



Aminlarning tuzlarini nomlash uchun aminlar nomidagi amin so‘zini ammoniy so‘ziga almashtiriladi va anion (xlorid, nitrat, sulfat va hokazo)ning nomi ko‘rsatiladi:



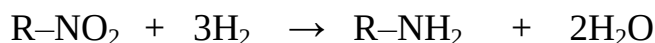
Alkilaminlarning tuzilish izomeriyasi aminoguruhning uglerod zanjirida turlicha joylashishiga, uglevodorod radikallarining tabiati va soniga bog‘liq. Masalan,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$  tarkibli amin 8 ta izomer (butilamin, ikkilamchibutilamin,

izobutilamin, uchlamchibutilamin, metilpropilamin, izopropilmetilamin, dimetiletilamin va dietilamin) holida uchraydi. Metilpropilamin va dietilamin esa bir-biriga metamerdir.

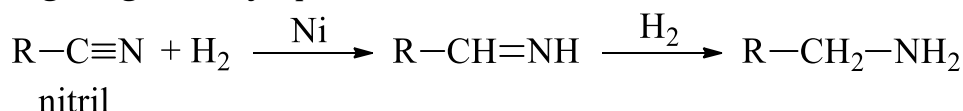
## 18.2. Olinish usullari

### 1. Azot tutgan birikmalarni qaytarish:

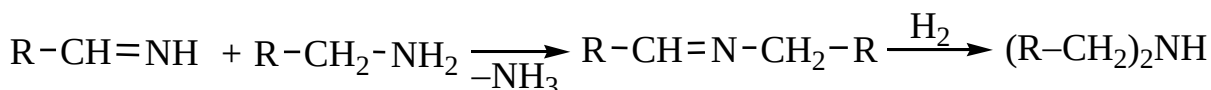
A. Nitrobirikmalar (nitrometan, nitroetan, nitropropan) nikel katalizatori ishtirokida, metanolda 40-50°C va 6·10<sup>3</sup>-10·10<sup>3</sup> Pa. da qaytarganda 92-98% unumbilan aminlar hosil bo'ladi:



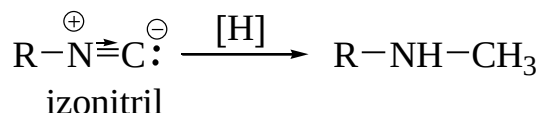
B. Nitrillarni Niyoki Co ishtirokida 100-130°C va 0,1-10 MPa da katalitik gidrogenlab, yuqori unumbilan birlamchi aminlar olinadi:



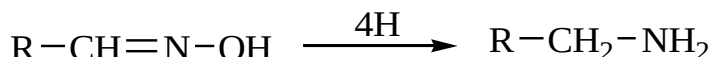
Bu reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida ikkilamchi aminlar ham hosil bo'ladi:



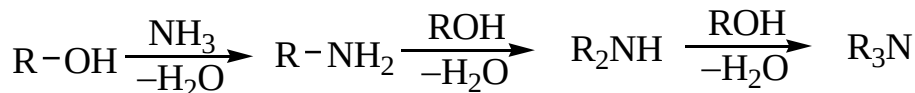
Ikkilamchi aminlarni olish uchun izonitrillar qaytariladi:



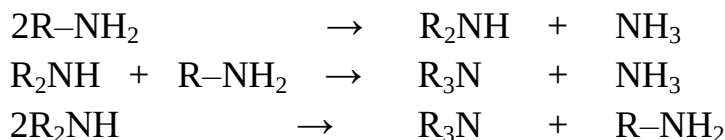
D. Oksimlarni qaytarish. Oksimlarni LiAlH<sub>4</sub> yoki etanolda natriy bilan qaytarganda, shuningdek, katalitik gidrogenlaganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



2. **Spirtlarni aminlash** (ammiakni spirtlar bilan alkillash). Spirtlar degidratlash katalizatorlari (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, alyumosilikatlar, metallarning fosfatlari) ishtirokida 300-500°C va 1-20 MPa. da ammiak bilan reaksiyaga kirishib, birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasini hosil qiladi:

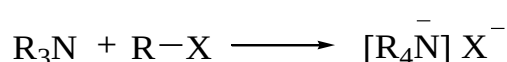
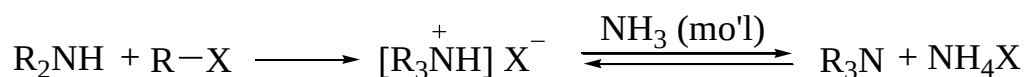
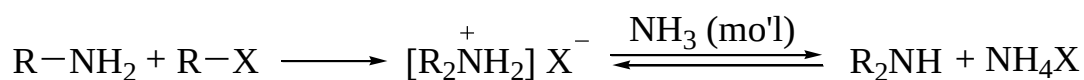
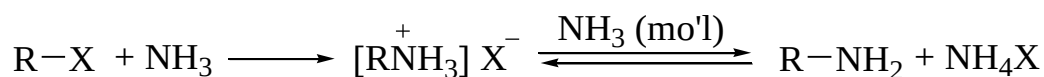


Reaksiya jarayonida bir vaqtning o'zida aminlarning disproporsionirlanishi ham boradi. Bu usul bilan sanoatda metil- va etilaminlar olinadi:

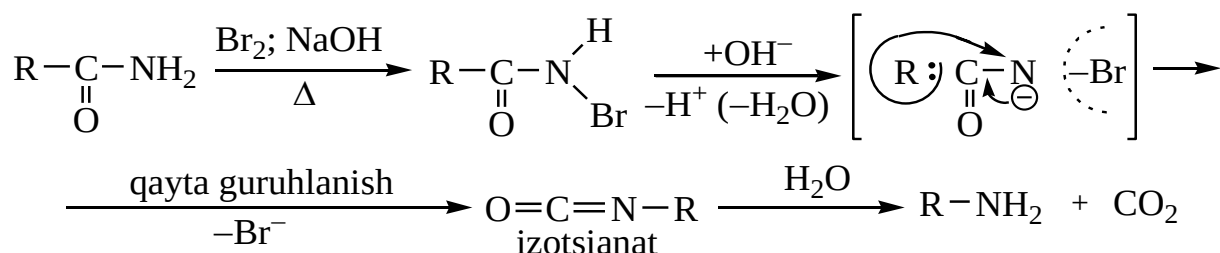


### 3. Galogenalkanlarni aminlash (ammiak va aminlarni galogenalkanlar bilan alkillash).

Galogenalkanlarni spirtli eritmada, ammiak bilan bosim ostida qizdirganda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi (A.Gofman, 1849-yil). Reaksiyaning birinchi bosqichida alkil guruhining ammiak azotiga birikishidan alkilammoniy tuzi hosil bo'ladi. Bu tuz ortiqcha ammiak ta'sirida alkilamin va ammoniy galogenidga parchalanadi. Alkilamin galogenalkan bilan reaksiyaga kirishib, dialkilammoniy, trialkilammoniy va nihoyat tetraalkilammoniy tuzlarini hosil qiladi. Ammiak mo'l olinganda asosan birlamchi amin hosil bo'ladi:

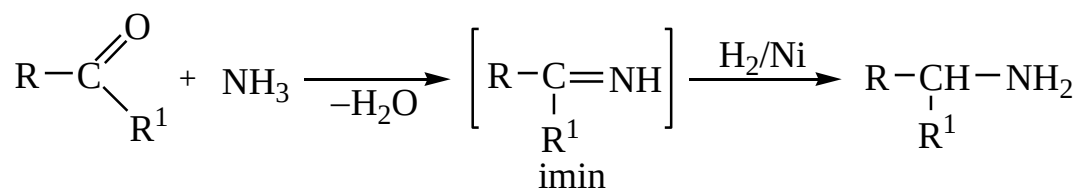
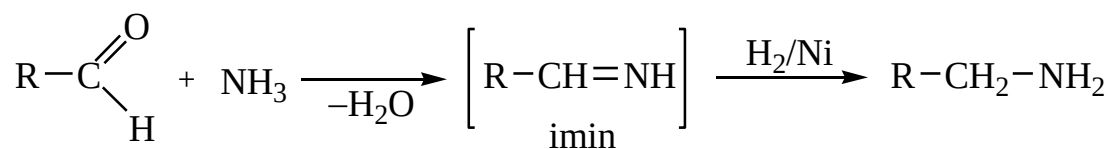


4. Birlamchi aminlar karbon kislota amidlarini ishqoriy muhitda brom bilan parchalab olinadi (A. Gofman, 1881-yil):



Qayta guruhlanish C-C va N-Br bog'larining bir vaqtda uzilishi bilan sinxron boradi.

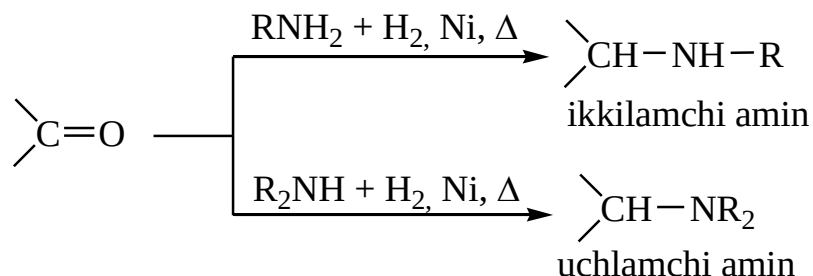
5. Aldegid yoki ketonlarni nikel ishtirokida ammiak va vodorod bilan bosim ostida qizdirganda birlamchi aminlar hosil bo'ladi:



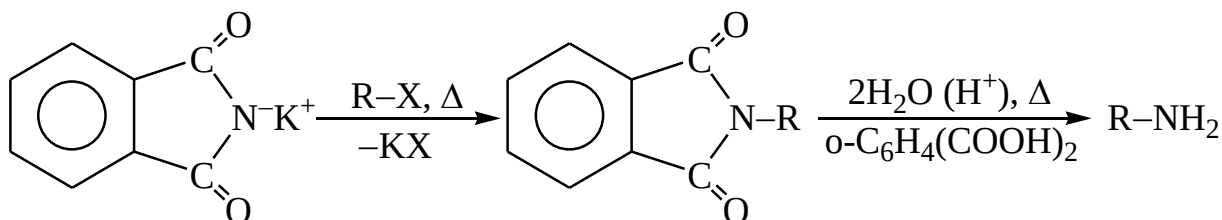


Bu reaksiyalarda ammiak mo'1 olinadi. Aks holda aldegid yoki keton hosil bo'lgan birlamchi amin bilan reaksiyaga kirishib, ikkilamchi aminlarni hosil qilishi mumkin.

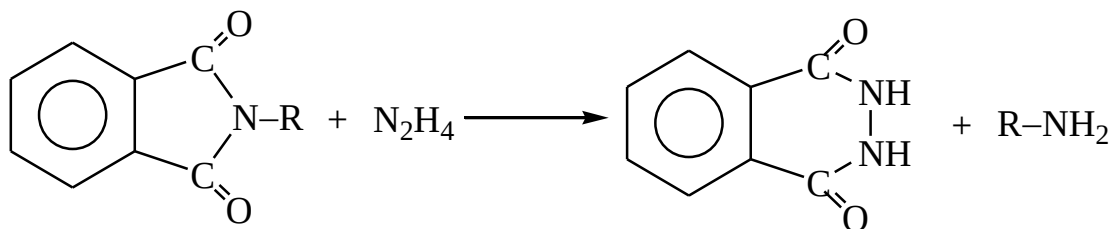
Karbonil birikmalardan ikkilamchi va uchlamchi aminlar quyidagicha olinadi:



6. Kaliy ftalimidini galogenalkanlar bilan qizdirganda N-alkilftalimidlar hosil bo'ladi. Ularni 20% li xlorid kislota 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

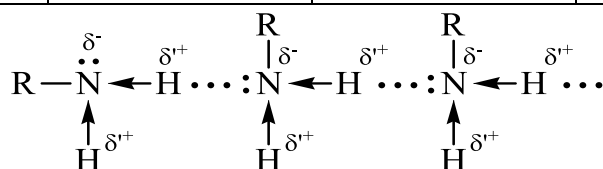
Metilamin, dimetilamin va trimetilamin suvda yaxshi eriydigan gazlar, qolgan quyi aminlar ammiak hidli suyuqliklar, yuqori aminlar esa suvda erimaydigan, hidsiz qattiq moddalardir. Ba'zi aminlarning fizikaviy doimiyliklari 18.1-jadvalda keltirilgan.

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:

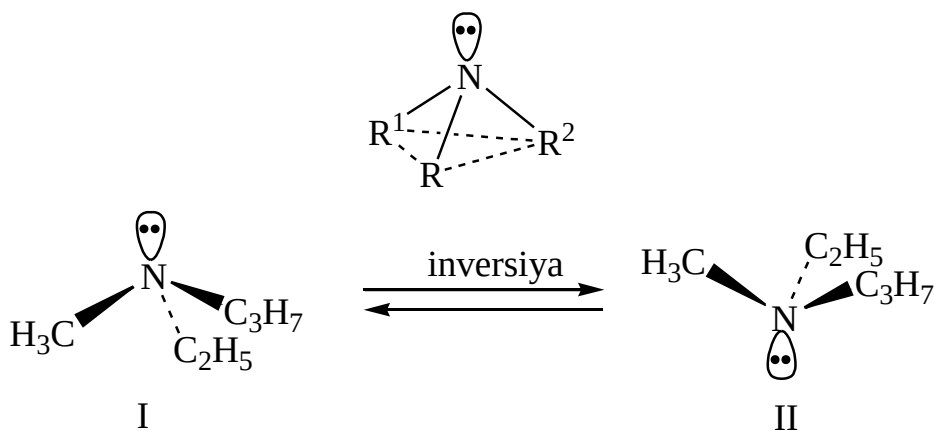
18.1-jadval

### Ba'zi aminlarning fizikaviy doimiyliklari

| Nomi                 | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | Nisbiy zichligi, d <sub>4</sub> <sup>20</sup> |
|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| 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                                         |



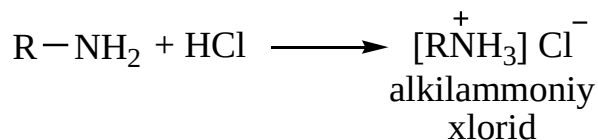
Aminlar ammiak singari uchida azot atomi bor uch qirrali piramida tuzilishga ega. Azot atomi bilan uchta turli xil alkil guruhlar bog'langan (umumlashmagan elektron juftini shartli ravishda "to'rtinchi o'rinbosar" deb hisoblasak) uchlamchi aminlar, masalan etilmetilpropilamin ikkita optik faol enantiomer (I va II) holida uchrashi lozim. Lekin bunday optik faol enantiomerlarni sof holda ajratib bo'lmaydi. Chunki etilmetilpropilamin molekullari 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:



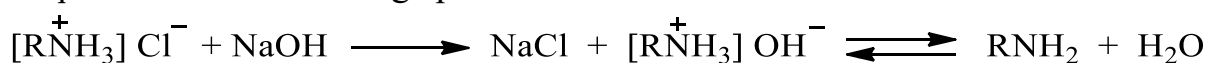
## 18.4. Kimyoviy xossalari

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.



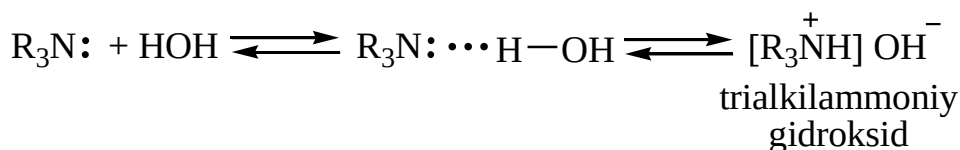
Aminlarning tuzlari suvda eriydigan, hidsiz kristall moddalar bo‘lib, ishqorlar ta‘sirida aminlarga parchalanadi.



Aminlar Lyuis kislotalari (masalan,  $\text{BF}_3$ ) ni biriktirib, kompleks birikmalarni hosil qiladi:



Aminlar suvda eriganda oz miqdorda ionli birikmalar (ammoniy asoslari) ham hosil bo‘ladi:



Aminlarning suvdagi eritmaları ammiakning suvdagi eritmasiga nisbatan kuchliroq asos xossalari ega. Azot atomida elektron zichligi qanchalik katta bo‘lsa amin shunchalik kuchli asos hisoblanadi. Alkil guruhlari +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:

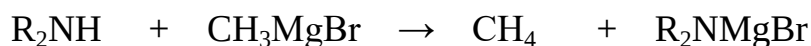
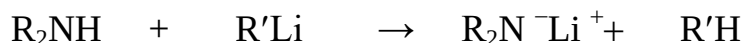
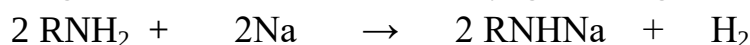


Suvdagi eritmalarda esa bu tartib quyidagicha o‘zgarib boradi:

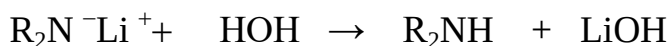


Suvdagi eritmalarda uchlamchi aminlarning birlamchi va ikkilamchi aminlarga nisbatan kuchsiz asos xossalarini namoyon qilishiga sabab solvatlanish effektidir. Uchlamchi aminlarda azot atomi atrofidagi fazo alkil guruhlari bilan band bo‘lganligidan erituvchi molekulalarining azot atomidagi musbat zaryadni 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:

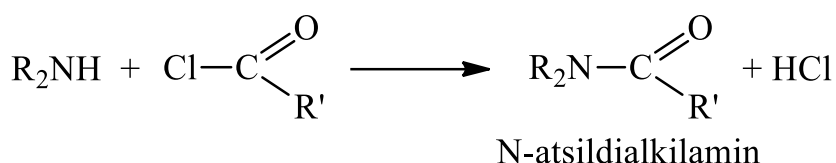
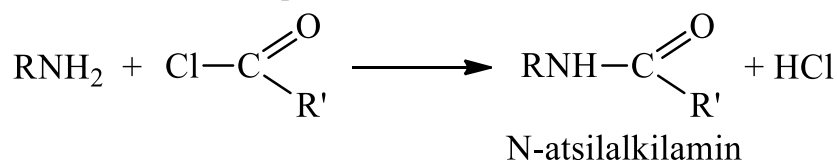


Hosil bo'lgan tuzsimon amidlar suv ta'sirida gidrolizlanadi:

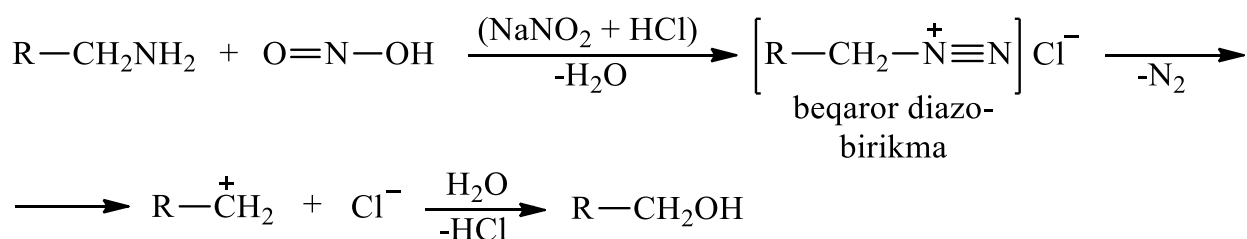


**3. Elektrofil reagentlarning ta'siri.** Aminlar kuchli nukleofillar bo'lganligi uchun turli elektrofillar bilan reaksiyaga oson kirishadi.

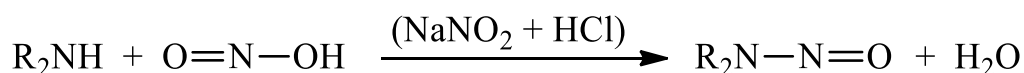
**A. Atsillanishi.** Birlamchi va ikkilamchi aminlar karbon kislotalar, ularning anhidridlari, xlorangidridlari yoki murakkab efirlari bilan qizdirilganda atsillanib, N-almashingan amidlarni hosil qiladi:



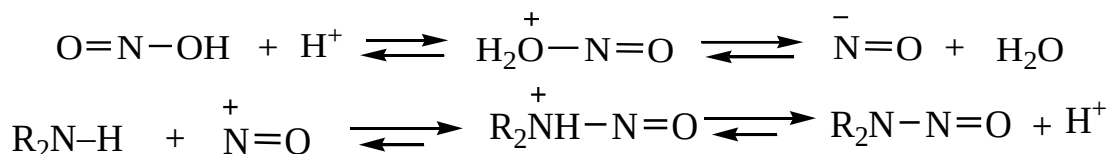
**B. Nitrit kislota ta'siri.** Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan turlicha reaksiyaga kirishadi. Birlamchi alkilaminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishganida spirtlar, azot va suv hosil bo'ladi. Reaksiya beqaror alifatik diazobirikmalarning hosil bo'lishi va parchalanishi bilan boradi. Nitrit kislota erkin holda uchramaganligi sababli u reaksiya jarayonida natriy nitritning suvdagi eritmasiga ma'dan kislota suyuqlashtirilgan 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:



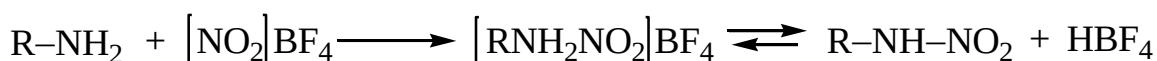
Bu reaksiya aminoguruhning umumlashmagan elektron juftiga nitrit kislotadan hosil bo'ladigan nitrozoniyl-kationning hujumi bilan boshlanadi:



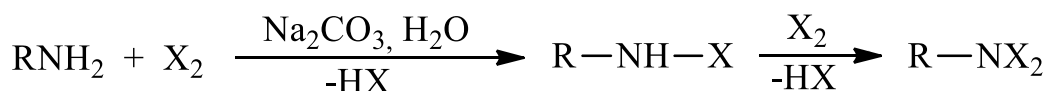
Nitrozaminlar suvda erimaydigan, kuchsiz asoslardir.

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:

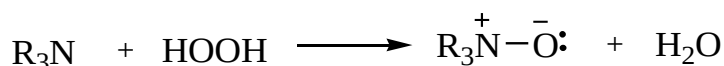
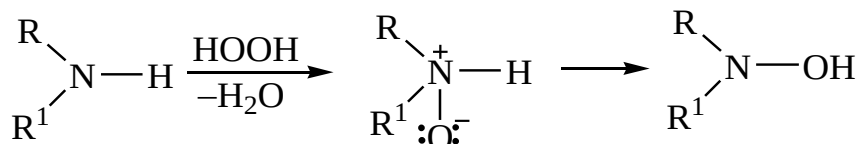


*E. Galogenlarning ta'siri.* Birlamchi va ikkilamchi aminlar kuchsiz ishqoriy muhitda galogenlar bilan N-galogenaminlarni hosil qiladi:

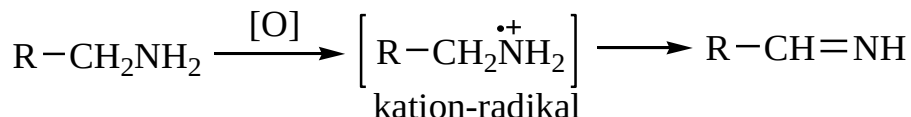


N-xlor-, N-brom- va N-iodaminlar ancha beqaror moddalardir. Ftor reaksiyaga shiddatli kirishadi va N-ftoraminlar maxsus usul bilan olinadi.

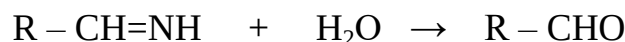
*F. Oksidlanishi.* Peroksidlar (HOOH, ROOH, ROOR) bilan yumshoq sharoitda oksidlaganda aminlarning N-oksidlari hosil bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning N-oksidlari gidroksilamin hosilalariga qayta guruhlanadi:



Qattiqroq sharoitda oksidlaganda iminlar hosil bo'ladi:

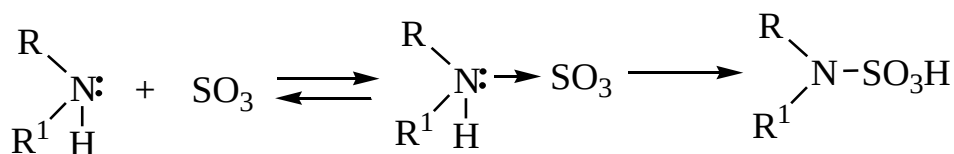


Iminlar suvli muhitda gidrolizlanib, aldegidlarni hosil qiladi:



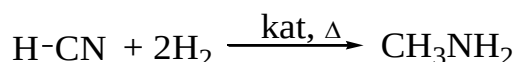
Demak, alkilaminlarni oksidlab, karbonil birikmalar va karbon kislotalarni olish mumkin.

*G. Oltingugurt (VI)-oksidning ta'siri.* Aminlar SO<sub>3</sub> bilan donor-akseptor komplekslarni hosil qiladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarning bunday komplekslari N-sulfon kislotalarga aylanadi:

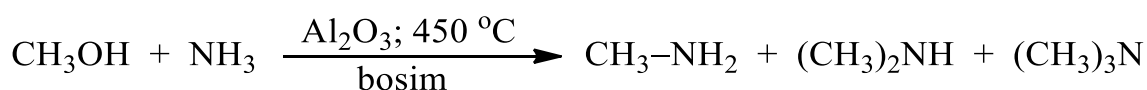


### Muhim vakillari

**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 alkillab olinadi:



Neft gaz sanoatida nordon gazlardan tozalash uchun aminli tozalash usulidan foydalaniladi. Bunda quyidagi moddalar ishlatiladi:

MEA- monoetanolamin

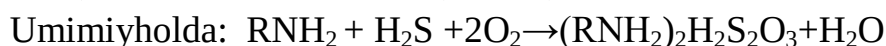
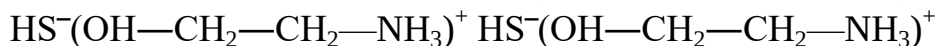
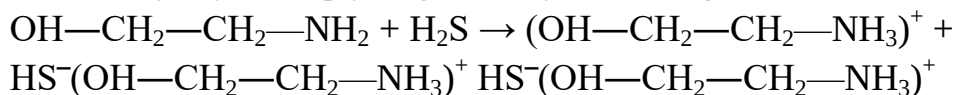
DEA- dietanolamin

DIPA- dizopropilamin

MDEA- metildietanolamin

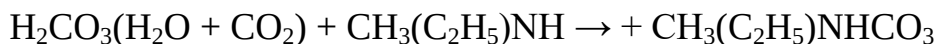
DGA- diglikolamin

Bu jarayonda quyidagi reaksiyalar amalga oshadi:



Bu jarayonda CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>S va CO<sub>2</sub> bo‘las bunday gazlarni uchlamchi aminlar bilan tozalash eng samarali usul hisoblanadi.

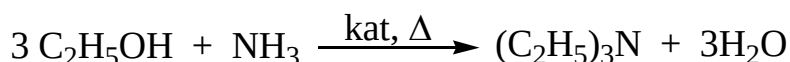


Dimetilamin kauchukni vulkanlashda tezlashtirgich sifatida, erituvchilar (dimetilformamid) va dorilar olishda qo‘llaniladi.

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:



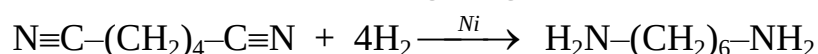
U organik sintezda xomashyo, erituvchi va asosli katalizator sifatida ishlatiladi.

**Etilendiamin** 117<sup>0</sup>C da qaynaydigan, ammiak hidli suyuqlik bo‘lib, dixloretan va ammiakdan olinadi:



Undan sirt faol moddalar va fungitsidlar olinadi.

**Geksametilendiamin** 42<sup>0</sup>C da suyuqlanadigan, suvda eriydigan kristall modda. U sanoatda adipin kislota dinitrilini katalitik gidrogenlash bilan olinadi:



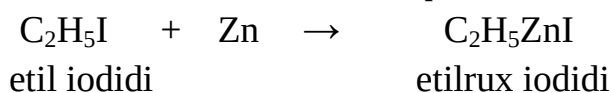
Undan poliamidlar va naylon sintetik tolasi olinadi.

## 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).

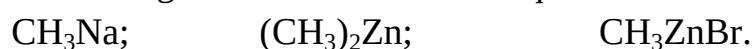
1837-1843-yillarda nemis olimi R. Bunzen organik birikmalar tarkibiga anorganik elementlar kiritish bo‘yicha dastlabki ishlarni amalga oshirdi. Dimetilarsin xloridi (kakodil xloridi) ga karbonat angidridi muhitida rux metali ta’sirida tetrametildiarsin  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]$  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.

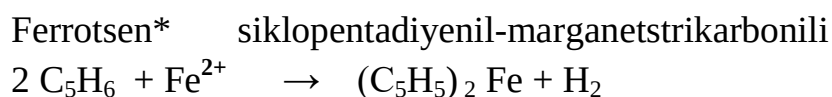
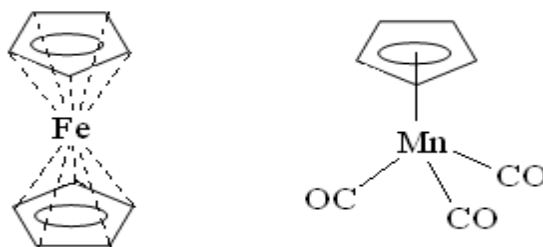
1899-yilda fransuz olimi P. Barbe, A.M. Zaytsev sintezlaridagi Zn o‘rniga Mg elementini ishlatib, yangi yutuqlarga erishdi. Magniyorganik birikmalar asosida sintezlarni amalga oshirib, olamshumul kashfiyotlar qilgan olim Barbening shogirdi V. Grinyardir.

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  $\sigma$ -bog'lar emas, balki delokallashgan  $\sigma$ -,  $\pi$ -bog'lar tizimini hosil qiladi. Masalan, 300°C haroratda siklopentadiyen bug'i temir kukuni ustidan o'tkazilganda ferrotsenni hosil qiladi. Bu birikmada  $\text{Fe}^{2+}$  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.

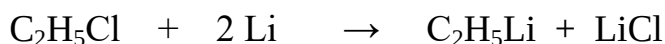


## 19.2. Litiyorganik birikmalar

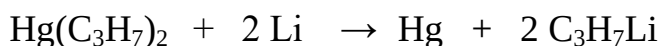
Elementlar davriy sistemasidagi birinchi guruh elementlaridan Ag, Cu, Au juda qiyinchilik bilan, ishqoriy metallar osonlik bilan metallorganik birikmalar hosil qiladilar. Bular orasidan litiyorganik birikmalar alohida ahamiyatga ega.

Bugungi kunda litiyning R-Li va Ar-Li kabi birikmalari keng qo'llanilmoqda. Metillitiy, etillitiy va arillitiiylar odatda qattiq moddalar, boshqa alkillitiiylar suyuqliklardir. Ular alkanlar, sikloalkanlar, benzol, efir kabi erituvchilarda barqaror eritmalar hosil qiladi. Litiyorganik birikmalarni turli usullar bilan sintez qilish mumkin:

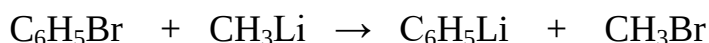
a) alkilgalogenidlardan:



b) simoborganik birikmalardan:

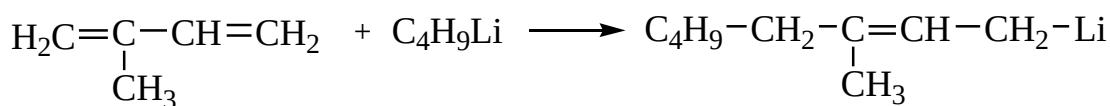


d) almashinish reaksiyalari bilan:

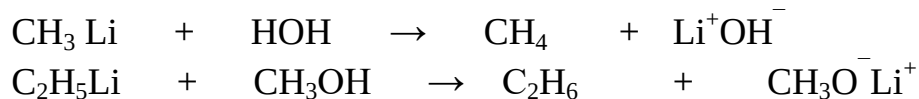


Murakkab tuzilishli litiyorganik birikmalar RLi va diyen uglevodorodlarining o'zaro ta'siri natijasida olinadi. Hosil bo'lgan alkillitiiy yangi izopren molekulari bilan reaksiyaga kirishib, yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) hisoblanadigan stereospetsifik izopren kauchuklari hosil qilishda faol qatnashadi:



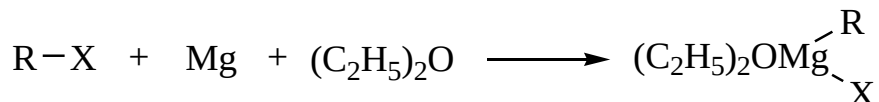


Barcha RLi birikmalari havoda oson alangalanadi, suv va spirtlar ta'sirida parchalanadi:

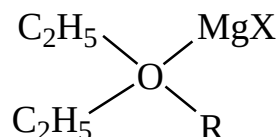


### 19.3. Magniyorganik birikmalar

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:

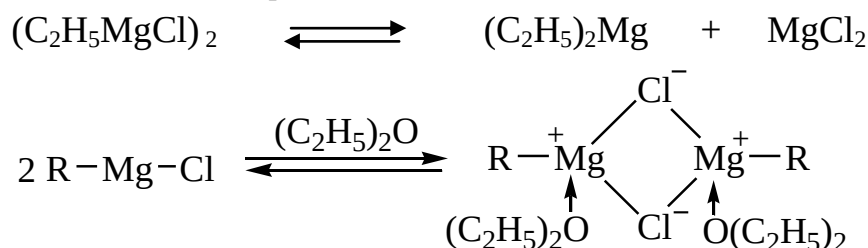


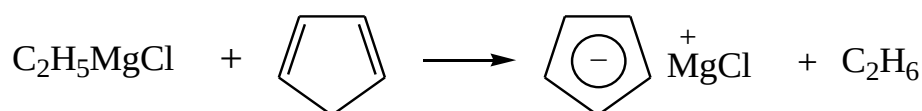
Reaksiya magniy sirtida C–X – bog'ini uzilishi va unga magniyning birikishi bilan boshlanadi. Bu reaksiyalarga iodalkanlar eng faol, xloralkanlar esa qiyinchilik bilan kirishadi. Ftoralkanlar bu reaksiyaga umuman kirishmaydi. Grinyarning fikricha, MgOB ning efir muhitida olinish jarayonida quyidagi tuzilishdagi oraliq modda molekulasini hosil bo'ladi:



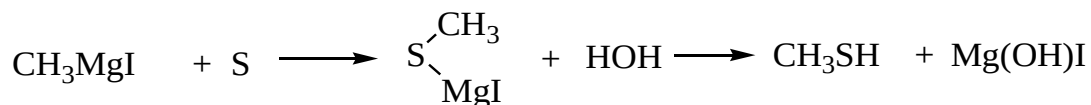
Agar magniy bilan to'yingan radikal biriksa Grinyar reaktiv, etilen qatori radikal biriksa Norman reaktiv, atsetilen qatori radikal birikkan bo'lsa Iotsich reaktiv deb ataladi va ular organik sintezning asosi hisoblanadi.

Sof magniyorganik birikmalar amalda keng qo'llanilmaydi. Ular eritmada Grinyar reaktiv bilan termodinamik muvozanatda bo'ladi va efir muhitida osonlik bilan assotsiatlar hosil qiladi:



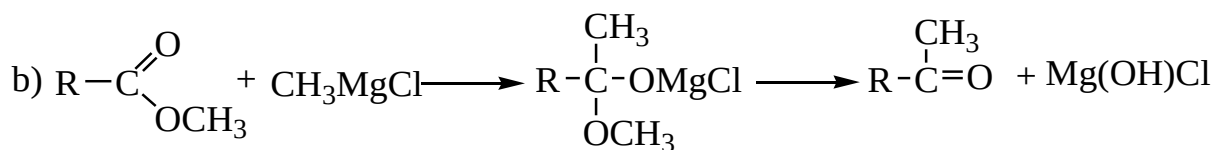
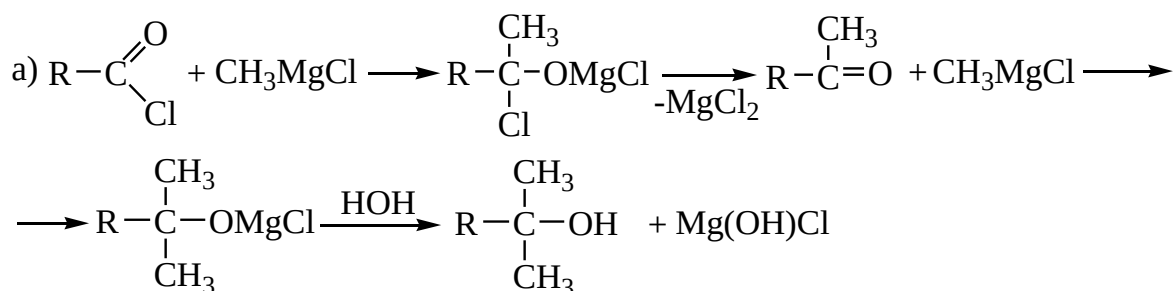
$$\begin{array}{l}
 \text{RMgCl} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROOMgCl} \xrightarrow{\text{HCl } (-70^\circ\text{C})} \text{ROOH} + \text{MgCl}_2 \\
 \text{alkilmagniy} \quad \text{xlrid} \\
 \quad \quad \quad \downarrow +\text{RMgCl} \\
 \quad \quad \quad 2\text{ROMgCl} \xrightarrow{2\text{HOH}} 2\text{ROH} + 2\text{Mg(OH)Cl} \\
 \text{CH}_3\text{MgI} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{O}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{OMgI} + \text{HX} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg(X)I} \\
 \text{metilmagniy} \quad \text{iodid}
 \end{array}$$
$$\text{CH}_3\text{MgBr} + \begin{cases} \text{HOH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OH)Br} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OC}_2\text{H}_5\text{)Br} \\ \text{R-SH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(SR)Br} \\ \text{R-NH}_2 & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(NHR)Br} \\ \text{R-COOH} & \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{Mg(OOCR)Br} \end{cases}$$
$$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \underset{\begin{array}{c} \text{magniy xlorid} \\ \text{atsetilenidi} \end{array}}{\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl}} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \underset{\begin{array}{c} \text{dimagniy xlorid} \\ \text{atsetilenidi} \end{array}}{\text{ClMg}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgCl}}$$


Grinyar reaktivi S, Se, Tl, As, NO, RNO, NOCl, metallarning tuzlari bilan ham reaksiyaga kirishib turli-tuman birikmalarni hosil qiladi:

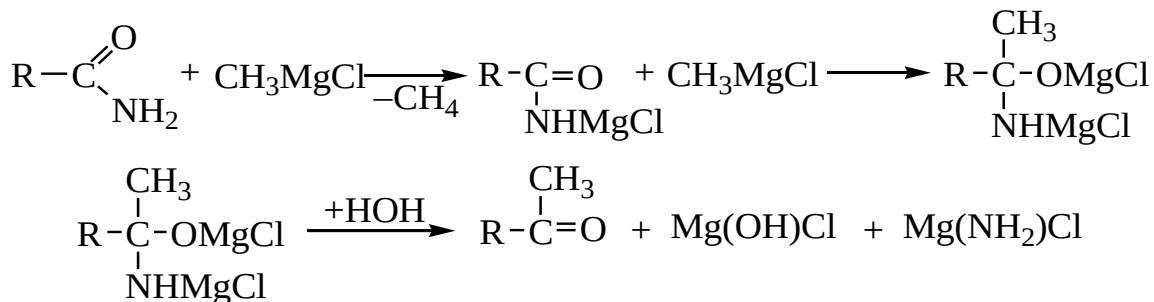


MgOB lar karbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishib, har xil spirtlar hosil qiladi. Reaksiya nukleofil o‘rin olish mexanizmi bo‘yicha amalga oshadi. Reaksiya uchun chumoli aldegid olinganda birlamchi, boshqa aldegidlardan ikkilamchi, ketonlardan esa uchlamchi spirtlar hosil bo‘ladi.

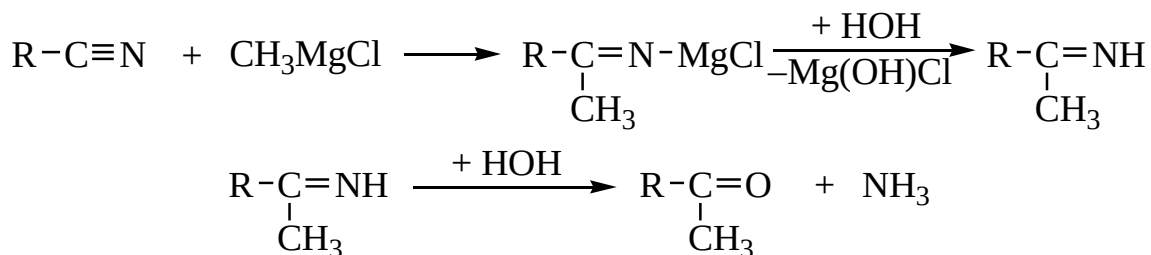
Magniyorganik birikmalar karbon kislotalarning anhidridlari, xloranhidridlari va murakkab efirlari bilan ham reaksiyaga oson kirishadi:



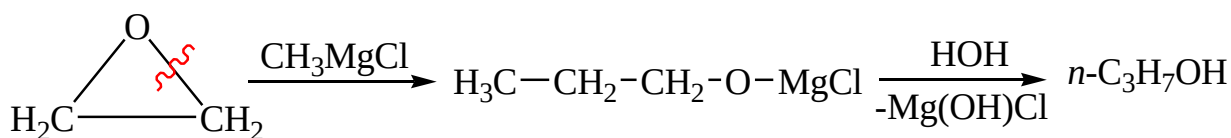
Magniyorganik birikmalarning kislota amidlari bilan reaksiyalari dastlab amiddagi faol vodorod atomlari, so‘ngra karbonil guruhi hisobidan boradi:



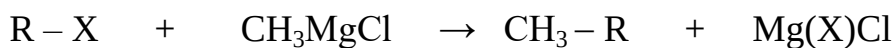
Grinyar reaktivlari kislota nitrillari bilan reaksiyaga kirishganda, dastlab keton va so‘ngra spirtlar hosil qiladi:



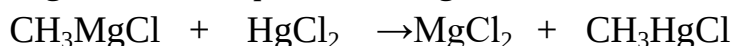
MgOB etilen oksidi bilan reaksiyaga kirishganda radikal zanjiri ikkita uglerod atomiga oshgan spirtlar hosil bo‘ladi:



Grinyar reaktivi galogenalkanlar bilan reaksiyaga kirishganda oddiy va murakkab tuzilishdagi uglevodorodlar hosil qiladi:

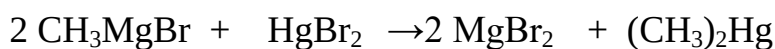


MgOB lar boshqa elementorganik birikmalar sintezida ham ishlatiladi:



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.

## 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.

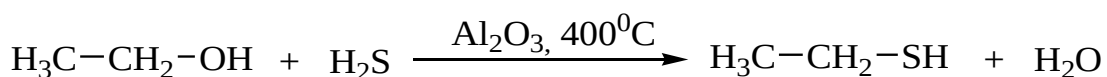
Tiospirtlarning umumiy formulasi  $\text{R-SH}$  bo‘lib,  $-\text{SH}$  tiol guruhi deyiladi.

**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:

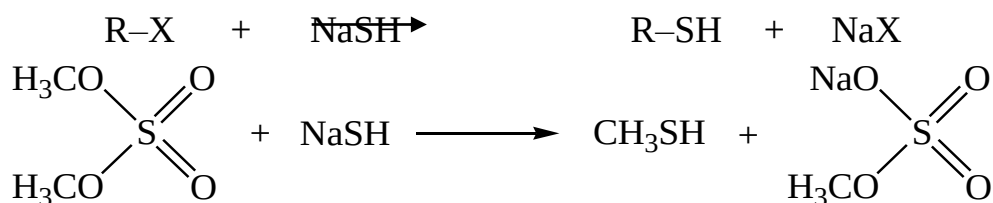
|                                                                                |                               |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{CH}_3-\text{SH}$                                                        | 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 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$             | 1-butantiol, butilmerkaptan   |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ | 1-pentantiol, pentilmerkaptan |

Tiospirtlarning izomeriyasi uglerod zanjirining tuzilishiga bog‘liq bo‘ladi.

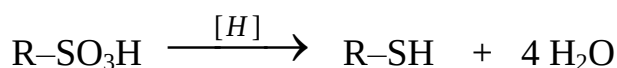
**Olinishi.** 1. Spirtlarga  $\text{H}_2\text{S}$  ta’sir ettirish bilan:



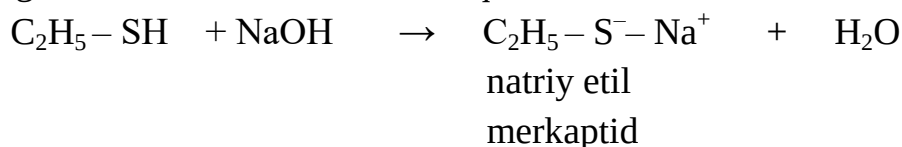
2. Galogenalkanlar yoki dialkilsulfatlarga kaliy yoki natriy bisulfid ta'sir ettirish bilan:



3. Alkansulfokislotalar yoki ularning xlorangidridlarini qaytarish bilan:



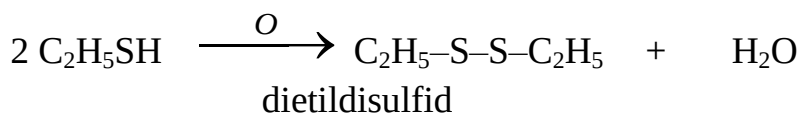
**Xossalari.** Metilmerkaptan odatdagi sharoitda gaz, etilmerkaptandan boshlab suyuqliklardir. Merkaptanlar organik birikmalar orasida eng qo'lansa hidli moddalar hisoblanadi. Ularning molekulari vodorod sulfidiga o'xshab deyarli assotsilanmagan, ya'ni molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilishga moyilligi kam. Shuning uchun tiospirtlarning qaynash harorati tegishli alkanollarnikidan ancha past. Masalan, etil spirt  $78,4^\circ\text{C}$  da, etantiol  $37^\circ\text{C}$  da qaynaydi. Tiospirtlarning kislotali xossalari spirtlarga nisbatan kuchli bo'lib, kuchsiz kislotalarga 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:



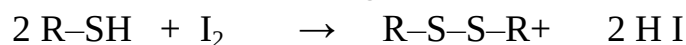
Merkaptanlar og'ir metallarning oksidlari bilan, jumladan, simob oksid bilan reaksiyaga kirishib, erimaydigan merkaptidlar hosil qiladi:



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:



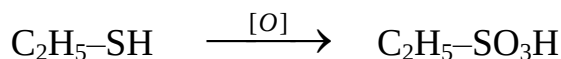
Merkaptanlar iod ta'sirida ham osongina dialkildisulfidlarga aylanadi:



Dialkildisulfidlar oson qaytarilib yana tiospirtlarga aylanishi mumkin:

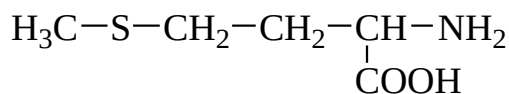


Kuchli oksidlovchilar merkaptanlarni sulfokislotalargacha oksidlaydi:



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  $\text{R-S-R}$  yoki  $\text{R-S-R}^1$ .

Tioefirlar quyidagicha nomlanadi:

$\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$  dimetilsulfid, metiltiometan

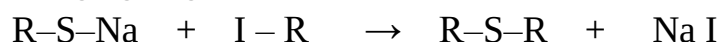
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$  dietilsulfid, etiltioetan

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  etilpropilsulfid, 1-etiltiopropen

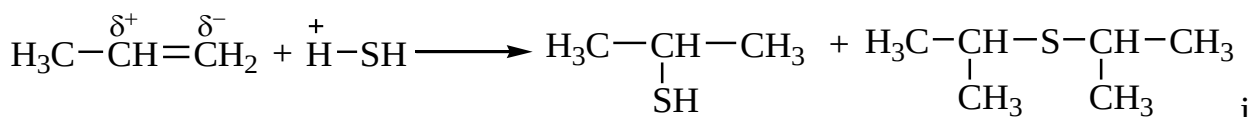
**Olinishi.** 1. Galogenalkanlarga kaliy yoki natriy sulfid ta'sirida:



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:



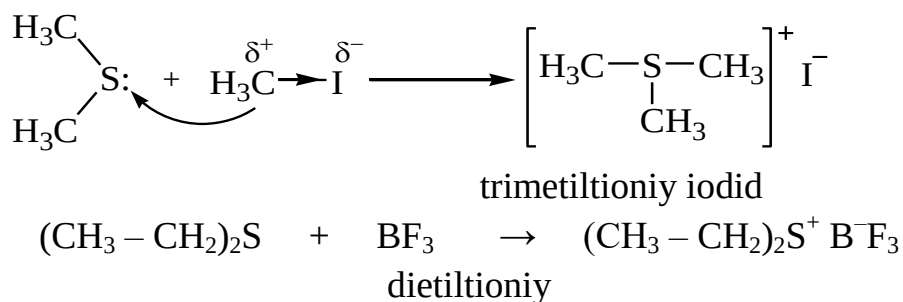
zopropildiizopropil merkaptansulfid

BureaksiyaperoksidvaUBnurta'siridaMarkovnikovqoidasigateskariboradi.

Tioefirlartegishlioddiyefirlarganisbatananchayuqoriharoratda (masalan, dietilefir  $34^\circ\text{C}$ , dietilsulfid  $92^\circ\text{C}$ da) qaynaydiganqo'lansahidli, suvdaerimaydigansuyuqlik. Sulfidlarneytralmoddalarbo'lib, kislotalarbilanreaksiyagakirishmaydi.

Sulfidlaroltingugurtatomidagiumumlashmaganelektronjuftihisobigaalkilgalogenidl ar (ayniqsa, metiliodid), shuningdek,

aprotonlikislotalar bilan reaksiyaga oson kirishib, **sulfoniy** (tioniy) tuzlarini hosil qiladi:

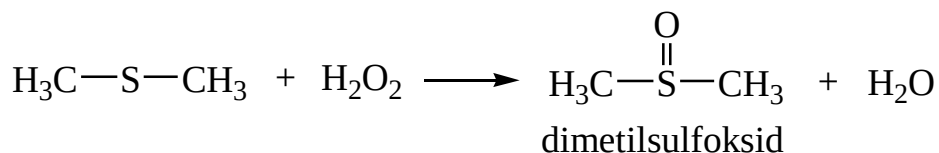


bortriflorid

Bu reaksiyalarda sulfidlarning nukleofil xossalari namoyon bo'ladi.

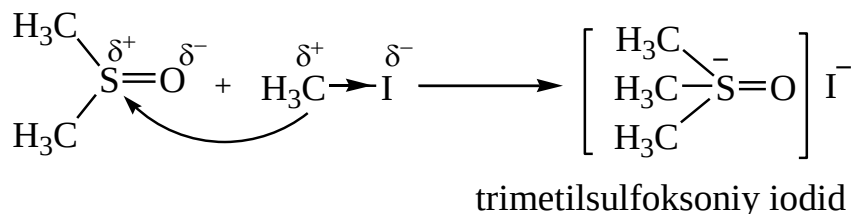
### 20.3. Sulfoksid va sulfonlar

Sulfoksidlar dialkilsulfidlarning vodorod peroksid ta'sirida oksidlanishi natijasida hosil bo'ladi:

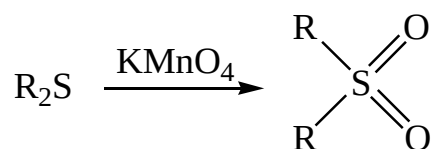


Sulfoksidlardan eng muhim vakili dimetilsulfoksid (DMSO)dir. U qutbli erituvchi sifatida keng miqyosda ishlatiladi.

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,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - va hokazo gidroksikislotalar farqlanadi.

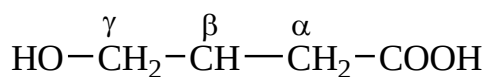
Gidroksikislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlanadi:

|                                                                                                                     |                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{HO--CH}_2\text{--COOH}$                                                                                      | glikol kislota (T),<br>gidroksisirka kislota (R),<br>gidroksietan kislota (S)                    |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$                                       | sut kislota,<br>$\alpha$ -gidroksipropion kislota,<br>2-gidroksipropan kislota                   |
| $\begin{array}{c} \text{HOOC--CH}_2\text{--CH--COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$                                 | olma kislota,<br>gidroksiqahrabo kislota,<br>2-gidroksibutandi kislota                           |
| $\begin{array}{c} \text{HOOC--CH--CH--COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$                  | vino kislota,<br>$\alpha,\alpha'$ -digidroksiqahrabo kislota,<br>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,<br>$\beta$ -gidroksikarbalil kislota,<br>2-gidroksipropan-1,2,3-trikarbon kislota |

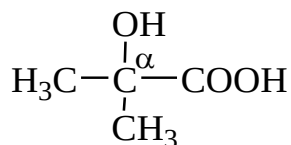
Gidroksikislotalarda uglerod skeletining tuzilishi hamda karboksil va gidroksil guruhlarining bir-biriga nisbatan joylashishi bilan farq qiladigan izomerlar uchraydi. Masalan, to'rtta uglerod atomi bor gidroksikislota beshta tuzilish izomeri holida uchraydi:

|                                                                                                                  |                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \alpha \\ \text{H}_3\text{C--CH}_2\text{--CH--COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$             | $\alpha$ -gidroksimoy kislota,<br>2-gidroksibutan kislota |
| $\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{H}_3\text{C--CH--CH}_2\text{--COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ | $\beta$ -gidroksimoy kislota,<br>3-gidroksibutan kislota  |

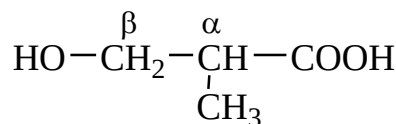




$\gamma$ -gidroksimoy kislota,  
4-gidroksibutan kislota



$\alpha$ -gidroksiizomoy kislota,  
2-gidroksi-2-metilpropan kislota

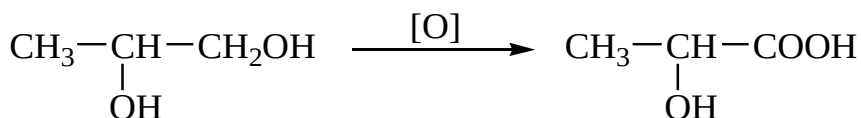


$\beta$ -gidroksiizomoy kislota,  
3-gidroksi-2-metilpropan kislota

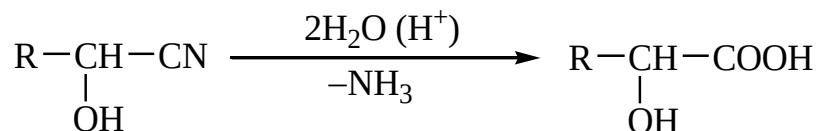
Tuzilish izomeriyasidan tashqari ko'pchilik gidroksikislotalar uchun fazoviy izomeriya ham xos. Izomeriyaning bu turi bilan ayrim vakillari misolida tanishamiz.

### 21.1.2. Olinish usullari

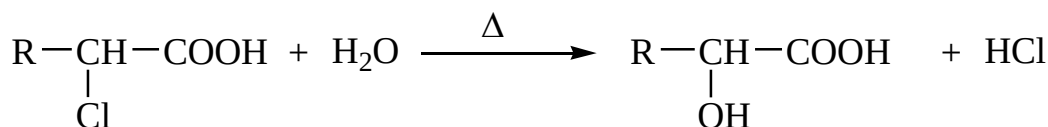
1. Glikollarni oksidlash:



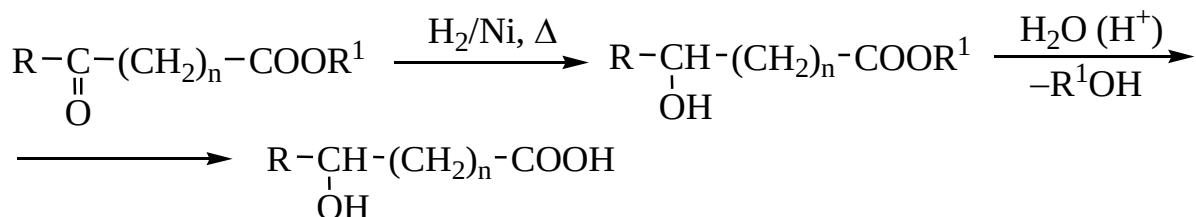
2. Siangidrinlarni gidrolizlash:



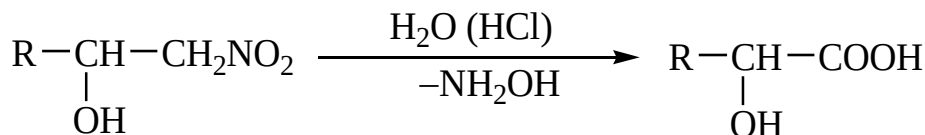
3. Galogenkarbon kislotalarni gidrolizlash:



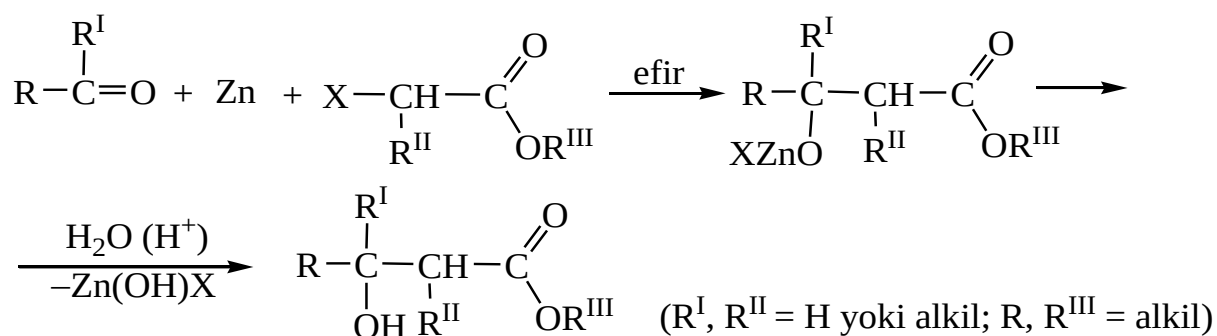
4. Oksokarbon kislotalar murakkab efirlarini gidrogenlash:



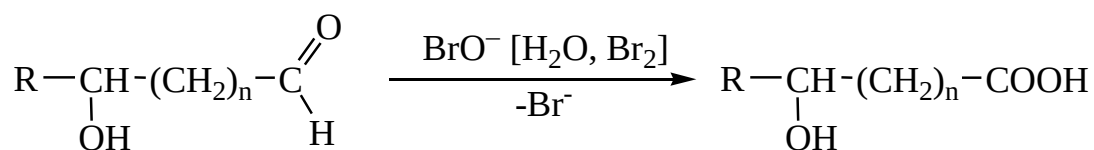
5.  $\alpha$ -Nitrospirtlarni gidrolizlash (V.V. Perekalin):



6.  $\alpha$ -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.

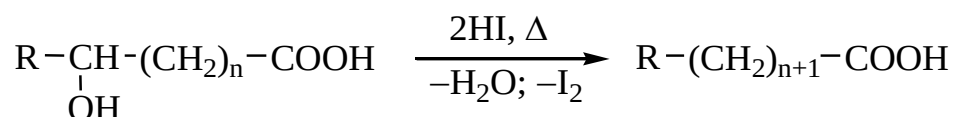
#### *Kislota xossalari*

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.

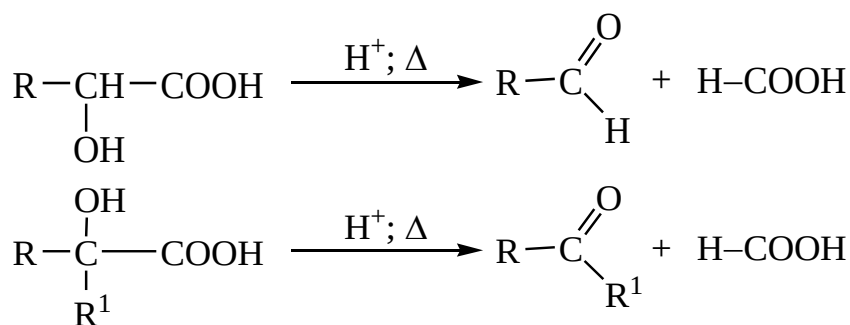
Gidroksikislotalar karbon kislotalar singari tuz, murakkab efir, amid, galogenangidridlarni, spirtlar singari esa alkogolyat, oddiy efir, galogenli hosila, oksidlanish mahsulotlarini hosil qiladi.

Faqat gidroksikislotalar uchun xos bo'lgan (karboksil va gidroksil guruhlari birgalikda ishtirok qiladigan) quyidagi reaksiyalar ham bor:

A. Gidroksikislotalar vodorod iodid ta'sirida oson qaytarilib, tegishli karbon kislotalarni hosil qiladi:

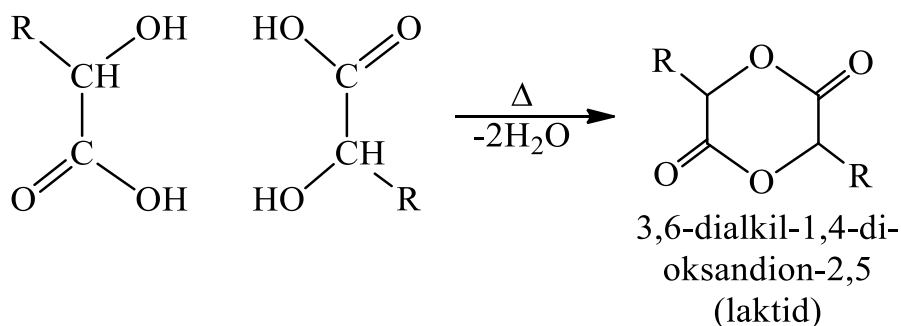


B. α-Gidroksikislotalarni suyultirilgan sulfat yoki xlorid kislotalar bilan qizdirganda aldegid yoki keton va chumoli kislota hosil bo'ladi:



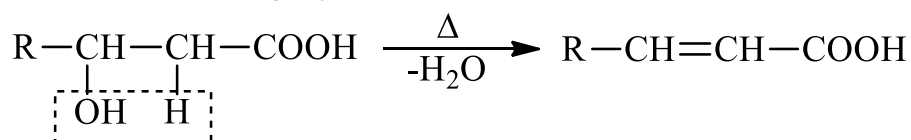
D. Barcha gidroksikislotalar qizdirilganda suvni oson ajratib chiqaradi. Hosil bo'lgan mahsulotlarning xarakteriga qarab degidratlangan gidroksikislotalarning tuzilishi to'g'risida fikr yuritish mumkin.

**$\alpha$ -Gidroksikislotalar** qizdirilganda halqali murakkab efirlar – *laktidlar* hosil bo'ladi:

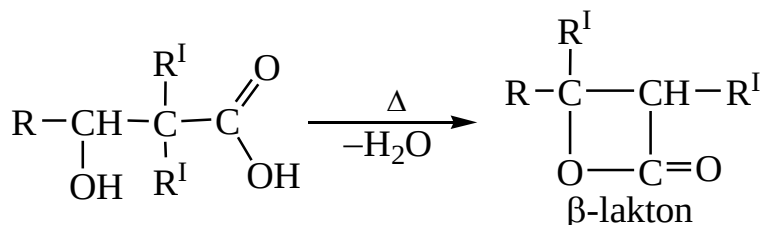


Birinchi marta sut kislotasidan olingani uchun *laktid* deb nom berilgan.  $\alpha$ -Gidroksikislotalardan barqaror  $\alpha$ -laktonlar hozirgacha olingan emas.

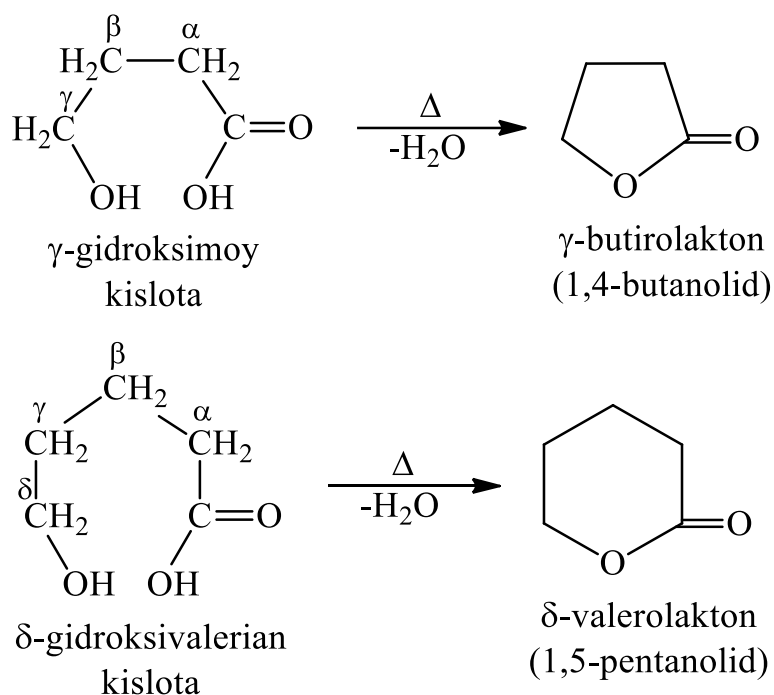
**$\beta$ -Gidroksikislotalar** qizdirilganda degidratlanib,  $\alpha$ ,  $\beta$ -to'yinmagankarbonkislotalarga aylanadi:



$\beta$ -Gidroksikislotalardan faqat maxsus usullar bilan  $\beta$ -laktonlar olish mumkin:



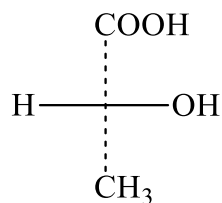
$\gamma$ - va  $\delta$ - gidroksikislotalar barqaror  $\gamma$ - va  $\delta$ -laktonlarni juda oson hosil qiladi:



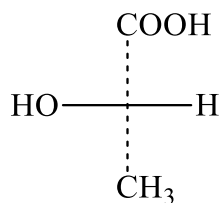
### Muhim vakillari va ularning fazoviy kimyosi

*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

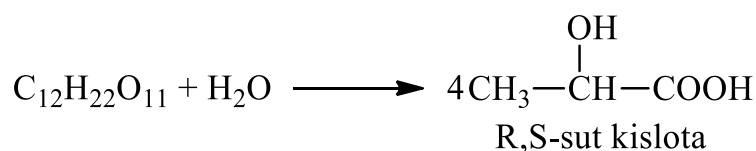


L (+)-sut kislota yoki  
S (+)-sut kislota

R(–)- va S(+)- sut kislotalarning teng miqdordagi aralashmasi optik faolmas ratsemat yoki R,S (±)-sut kislota deyiladi.

R(–)- va S(+)-sut kislotalar 26<sup>0</sup>C da suyuqlanadigan qattiq moddalar, R,S-sut kislota esa 18<sup>0</sup>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 meyorga 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 bijg'itish bilan olinadi:



Sut kislota oziq-ovqat sanoatida ba'zi mahsulotlarga nordon ta'm berishda, mahsulotlarni konservalashda, ko'nichilikda charmga ishlov berishda, to'qimachilik sanoatida, gazlamalarni bo'yashda, o'zi va tuzlari dori-darmon sifatida ishlatiladi.

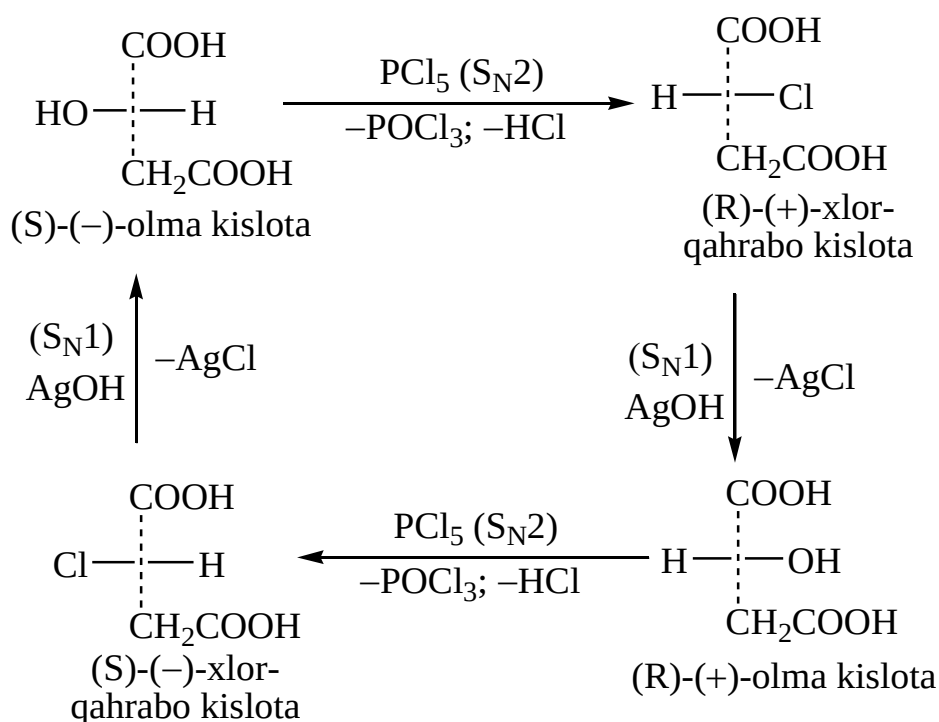
*Olma kislota* – ikkita enantiomer va ratsemat holida uchraydi:



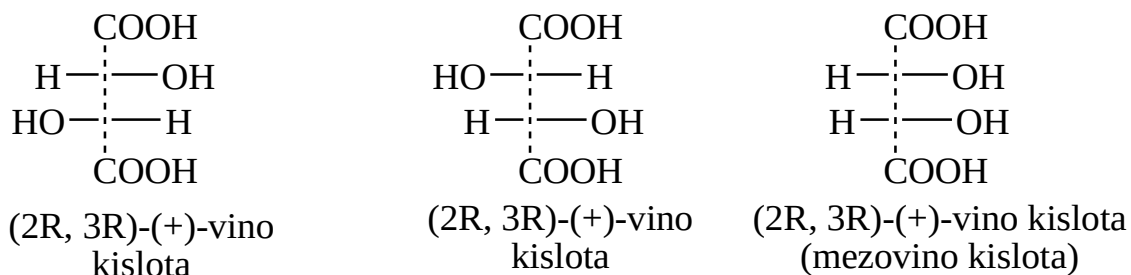
(S)-(-)-olma kislota olma, uzum, nok, ryabina, malina, tamaki, g'o'za bargi tarkibida uchraydi.

(R)-(+)- va (S)-(-)-olma kislotalar 100,5<sup>0</sup>C da, ratsemat esa 128,5<sup>0</sup>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<sub>5</sub> 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:

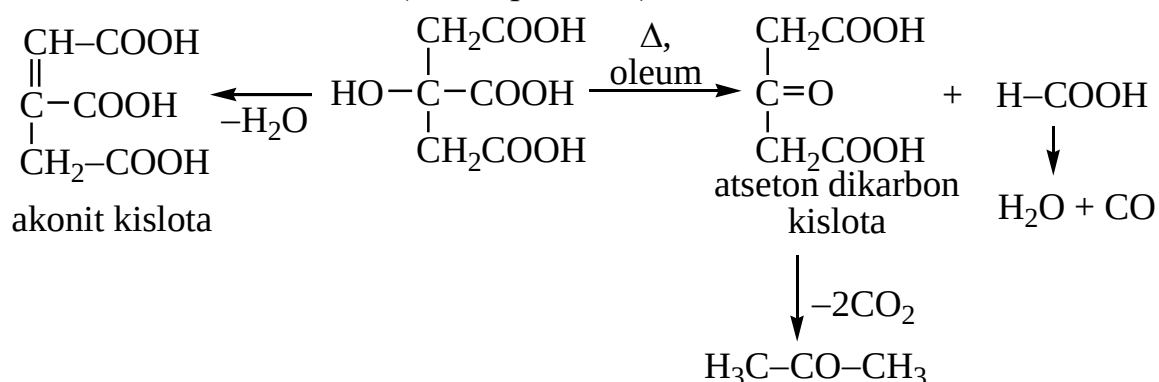


(2R, 3R)-(+) va (2S, 3S)-(–)- vino kislotalarning teng miqdordagi aralashmasi (+)-vino kislota (uzum kislota) deyiladi. (2R, 3R)-(+)- vino kislota va (2S, 3S)-(–)-vino kislota bir-biriga enantiomer (optik antipod), (2R,3R)-(+)- va (2S,3S)-(–)- vino kislotalar mezovino kislotaga diastereomerdir.

(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<sup>0</sup>Cda, (2R,3S)- yoki mezovino kislota 140<sup>0</sup>C da, uzum kislota esa 206<sup>0</sup>Cda suyuqlanadi. Vino kislota tuzlariga **tartnatlar** deyiladi. Undan analitik kimyoda kationlar kationlar sifat tahlilida qo‘llaniladi.

(2R, 3R)-(+)-vino kislota yaxna ichimliklarga qo‘shiladi. (2R, 3R)-(+)-kaliy natriy tartrat NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O Segnet tuzi nomi bilan yuritiladi va Feling reaktivini tayyorlash uchun ishlatiladi.

Limon kislota 153<sup>0</sup>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<sup>0</sup>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,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - 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.

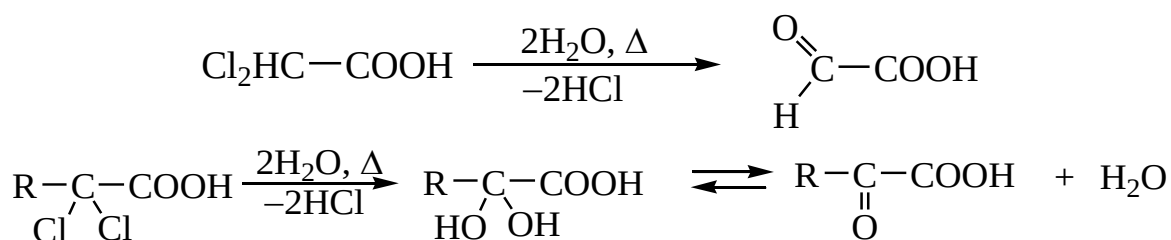
Aldegid- va ketokislotalar tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalarga binoan nomlanadi:

|                                                                                                                         |                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$                                   | glioksil kislota, 2-oksoetan kislota                                  |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$                                | pirouzum kislota, $\alpha$ -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       |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$             | atsetosirka kislota, $\beta$ -ketomoy kislota, 3-oksobutan kislota    |
| $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | levulin kislota, $\gamma$ -ketovalerian kislota, 4-oksopentan kislota |

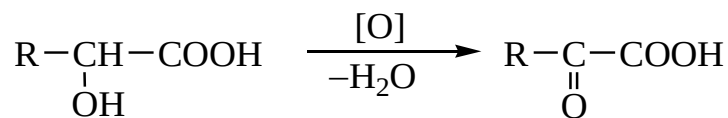
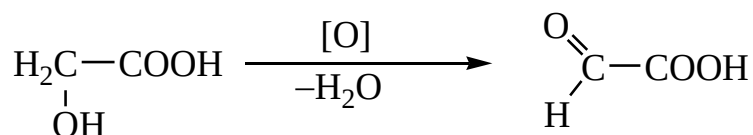
### 21.2.2. Olinish usullari

$\alpha$ -Oksokislotalar quyidagi usullar bilan olinadi.

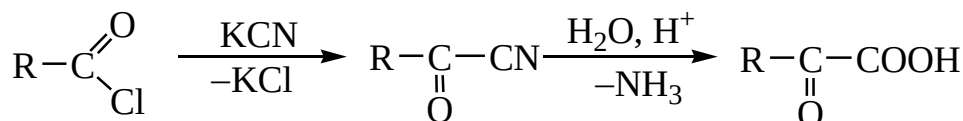
1.  $\alpha, \alpha$ -Digalogenkarbon kislotalarni gidrolizlash:



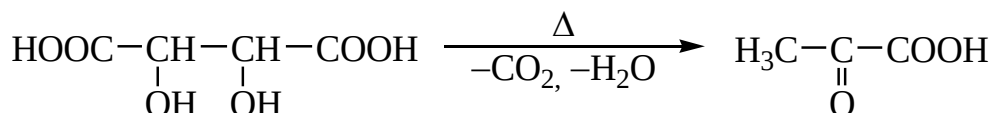
2.  $\alpha$ -Gidroksikislotalarni oksidlash:



3. Atsilgalogenidlardan olinadigan  $\alpha$ -oksonitrillarni gidrolizlash:

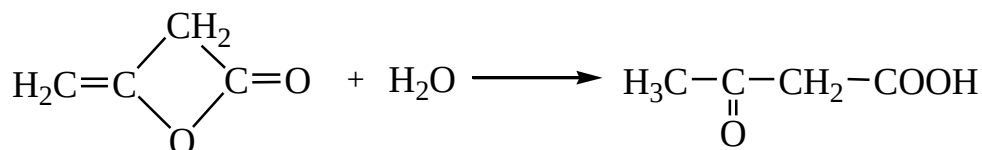


4.  $\alpha$ -Ketopropionkislota uzum kislotani piroliz qilib olingani uchununga pirouzumkislota deb nom berilgan:

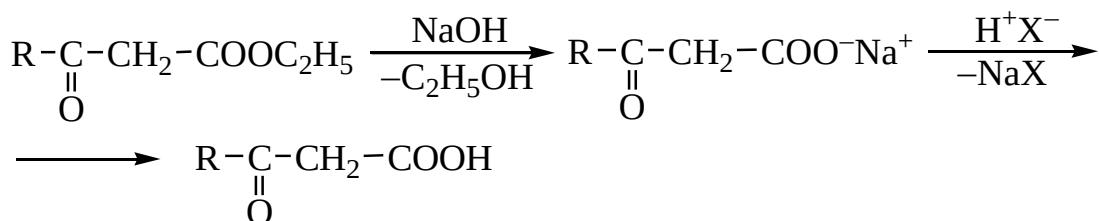


$\beta$ -Oksokislotalarning olinishi:

1. Diketenga suv ta'sirida:

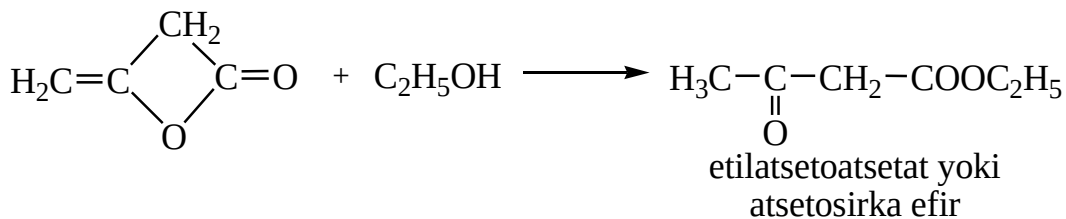


2.  $\beta$ -Oksokislotalar murakkab efirlarini gidrolizlash:

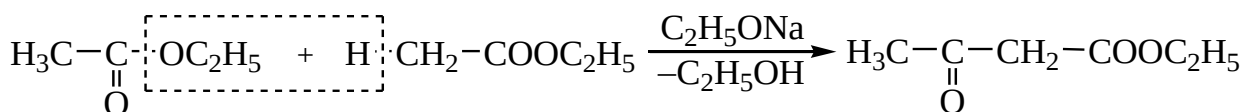


$\beta$ -Ketoefirlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Diketenga etil spirtini ta'sir ettirish:



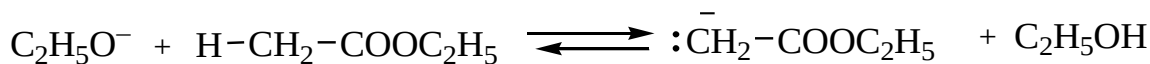
2. Sirkaetil efirni natriy, natriy etilat yoki natriy amidi ishtirokida qizdirish:



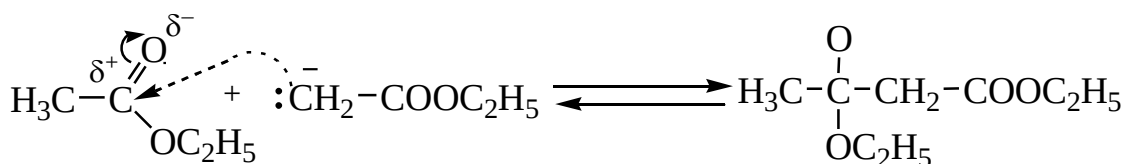


L. Klayzen tomonidan ochilgan bu reaksiya murakkab efir kondensatlanish reaksiyasiga kiradi. L. Klayzen reaksiyasi yoki kondensatlanishi quyidagi mexanizmida boradi:

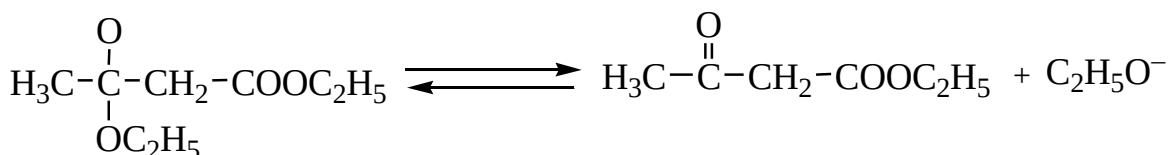
Birinchi bosqichda kuchli asos (masalan,  $C_2H_5ONa$ ) ta'sirida etilatsetatan ioni hosil bo'ladi:



Kuchli nukleofil bo'lgan bu karbanion etilatsetatning ikkinchi molekulasidagi karbonil uglerodiga hujum qiladi:

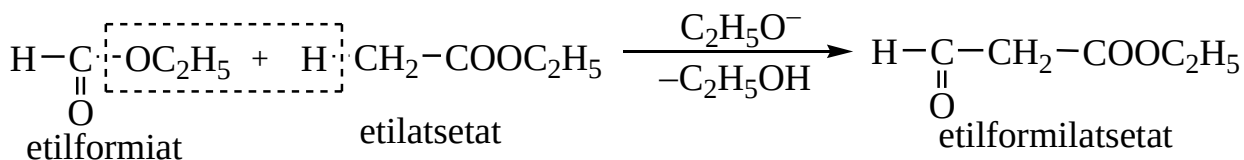


Oxirgi bosqichda etilat-ion (katalizator) ajralib chiqadi va atsetosirka kislota etil efiri hosil bo'ladi:

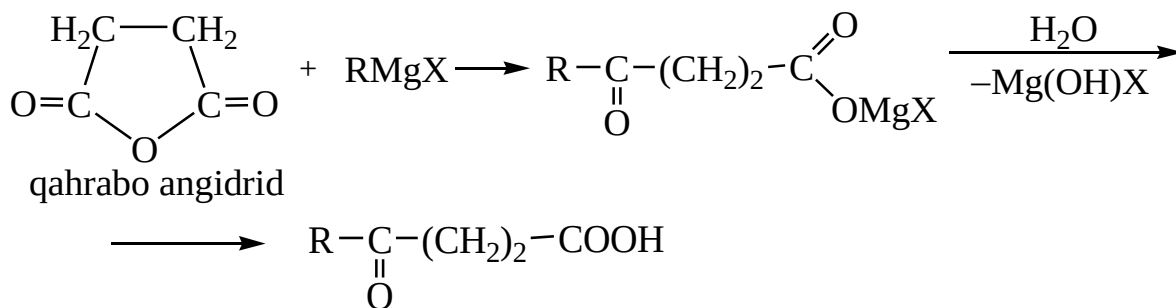


$C_2H_5O^-$  natriy bilan birikib,  $C_2H_5ONa$  ni hosil qiladi.

Chumoli va boshqa karbon kislota murakkab efirlari aralashmasining kondensatlanishi natijasida  $\beta$ -aldegidokislotalarning efirlari hosil bo'ladi:



$\gamma$ - va  $\delta$ -oksokislotalar tegishli gidroksikislotalarni oksidlash yoki maxsus usullar bilan olinadi:

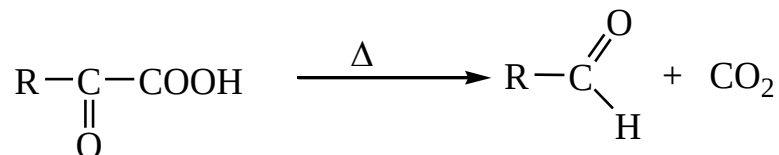


### 21.2.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari

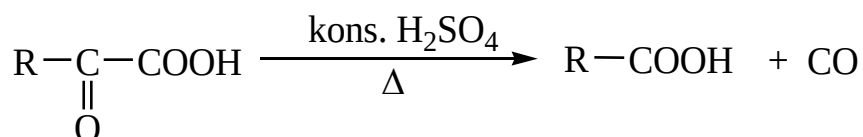
A.  $\alpha$ -Oksokislotalar – suvdaeriydigan, rangsizsuyuqliklarbo'lib, karbonkislotaavakarbonilbirikmalaruchunxosbo'lganreaksiyalargakirishadi.

Karboksilvakarbonilguruhlarningo'zaroinduktivta'siribuguruhlarningreaksiyagaki

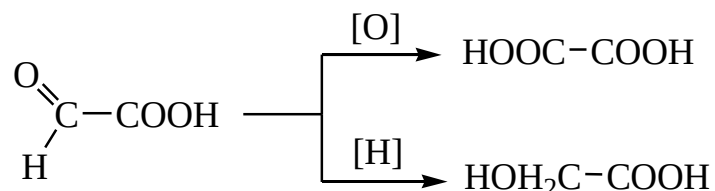
rishishqobiliyatini oshiradi. Masalan, pirouzum kislota keton sifatida odatdagi ketonlardan faol, kislota sifatida esa sirka kislotadan kuchlidir.  $\alpha$ -Oksokislotalar hatto  $\alpha$ -gidroksikislotalarga nisbatan ham kuchli kislotalardir. Qizdirilganda ular oddiy karbon kislotalarga nisbatan oson dekarboksillanadi:



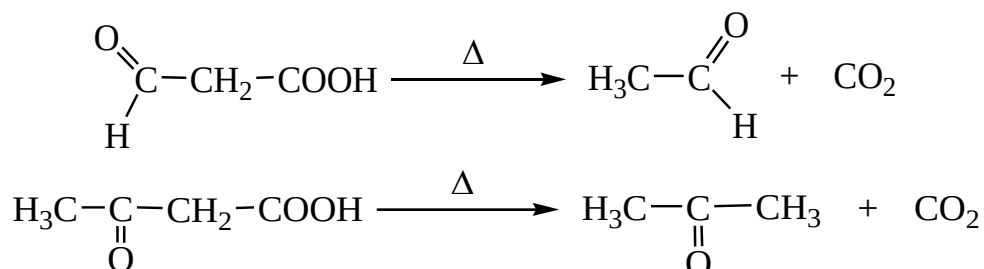
$\alpha$ -Ketokislotalar konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda dekarbonillanadi:



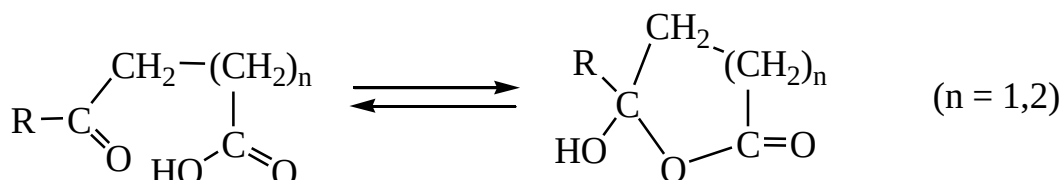
Aldegid kislotalar oksidlanganda dikarbon kislotalar, qaytarilganda esa gidroksikislotalar hosil bo'ladi:



B.  $\beta$ -Oksokislotalar – rangsiz, termik beqaror birikmalar bo'lib, qizdirilganda dekarboksillanadi:



D.  $\gamma$ - va  $\delta$ -oksokislotalar karbon kislotalar va karbonil birikmalarning barcha xossalarni namoyon qiladi. Karboksil guruhining karbonilga birikishi hisobiga ichki molekulyar halqalanish reaksiyalariga ham kirishadi:



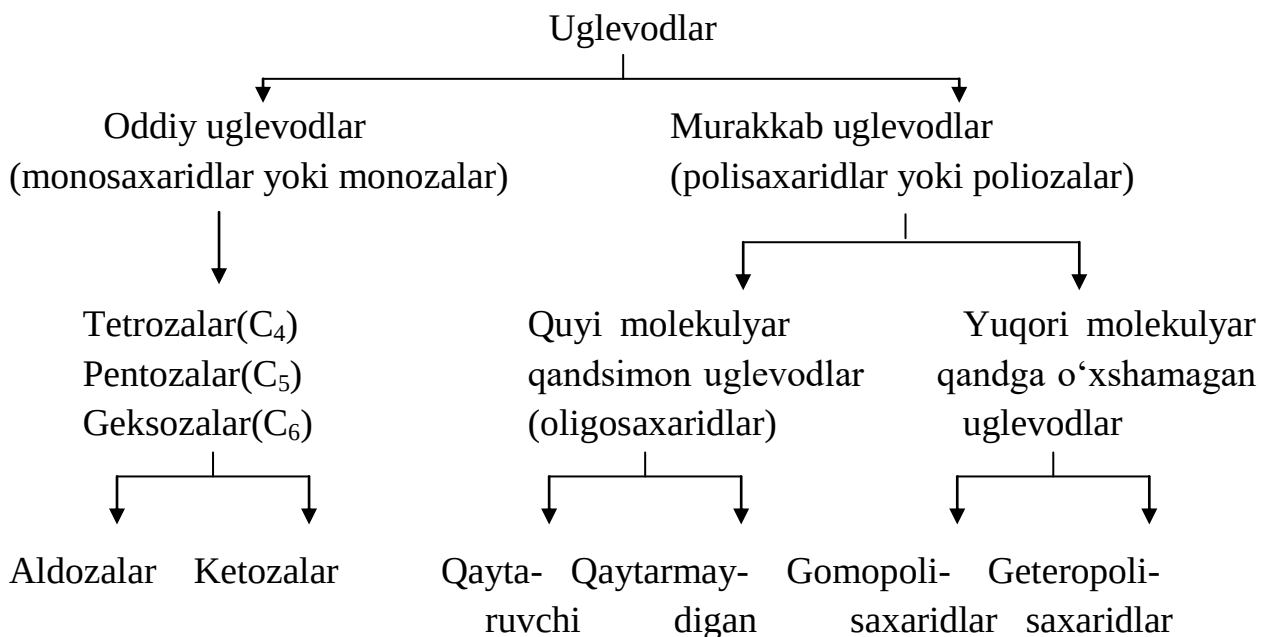
## 22-BOB. UGLEVODLAR

**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 proteidlarning, nuklein kislotalar va boshqa moddalar o'z tarkibida uglevodlar molekulalarining qoldiqlarini tutadi.

XIX asrda bu birikmalarning birinchi vakillari (riboza  $C_5H_{10}O_5$ , glyukoza  $C_6H_{12}O_6$ , saxaroza  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , kraxmal  $(C_6H_{10}O_5)_n$  va hokazo) o'rganilganda, ularning tarkibi  $C_n(H_2O)_m$  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  $C_n(H_2O)_m$  formulasiga muvofiq kelmaydigan vakillari (masalan, dezoksipentozalar  $C_5H_{10}O_4$ , ramnoza va fukoza  $C_6H_{12}O_5$ , metilgeksozalar  $C_7H_{14}O_6$  va hokazo) topilgan bo'lsada, **uglevodlar** atamasi fanda saqlanib qoldi.

Uglevodlarning sinflanishini quyidagicha tasvirlash mumkin:

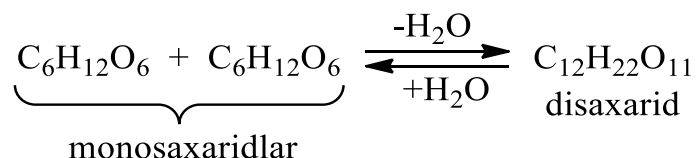


22.1-sxema. Uglevodlar klassifikatsiyasi.

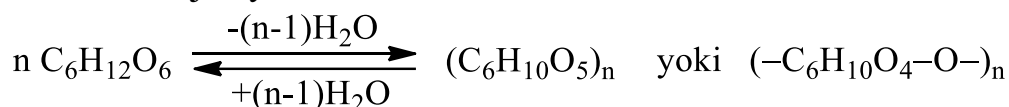
**Monosaxaridlar** – gidrolizga uchramaydigan oddiy uglevodlar bo'lib, molekulasidagi uglerod atomlari soniga qarab tetrozalar ( $C_4$ ), pentozalar ( $C_5$ ), geksozalar ( $C_6$ ) va hokazolarga bo'linadi. Aldegid guruhini tutgan monosaxaridlar **aldozalar** (aldegidsptirlar) sinfiga, keton guruhini tutganlar esa **ketoazalar** (ketosptirlar) 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:



**Polisaxaridlar** – 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:

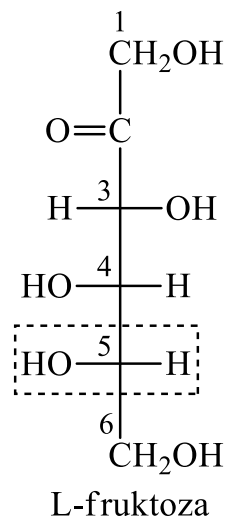
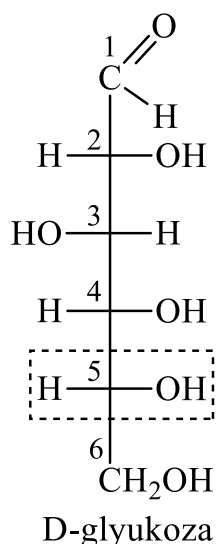
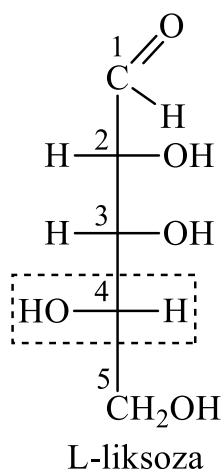
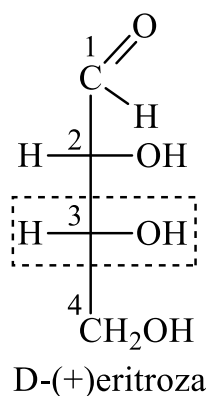


Bir xil monosaxarid qoldiqlaridan tuzilgan polisaxaridlarga gomopolisaxaridlar, turli monosaxaridlarning qoldiqlaridan iborat polisaxaridlarga esa geteropolisaxaridlar deyiladi.

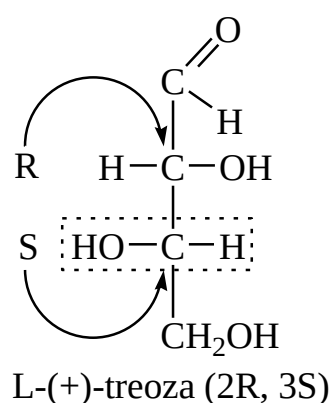
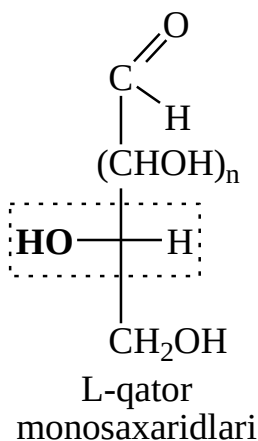
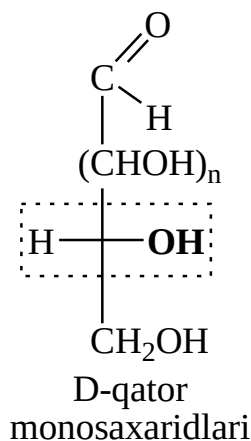
## 22.1. Monosaxaridlar

### 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. Fisherning 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:

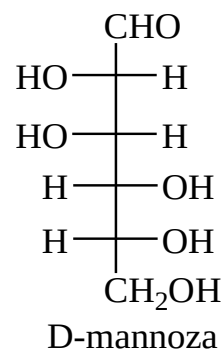
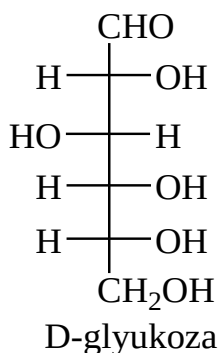
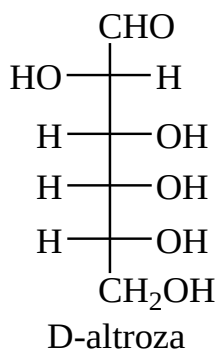
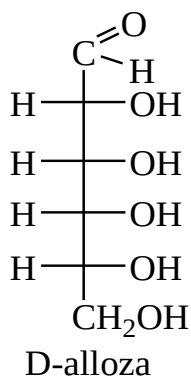


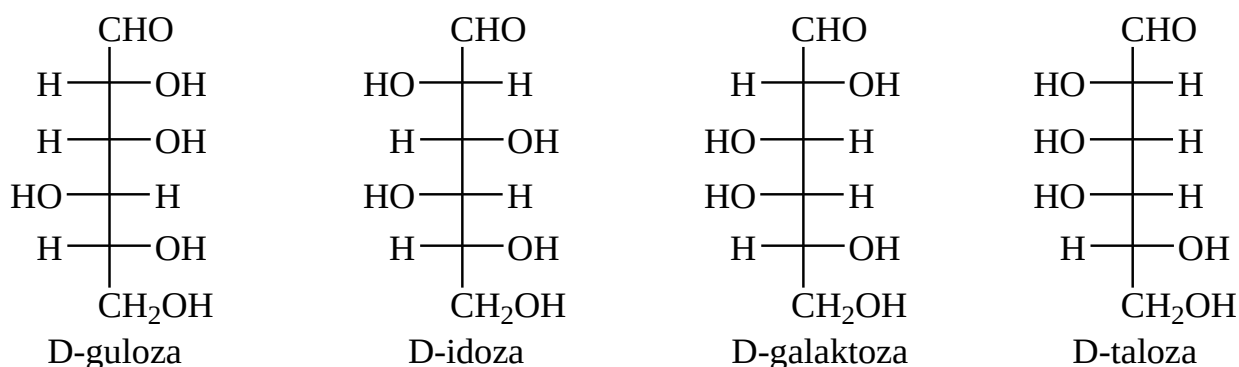
Umumlashtirib yozsak:



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:

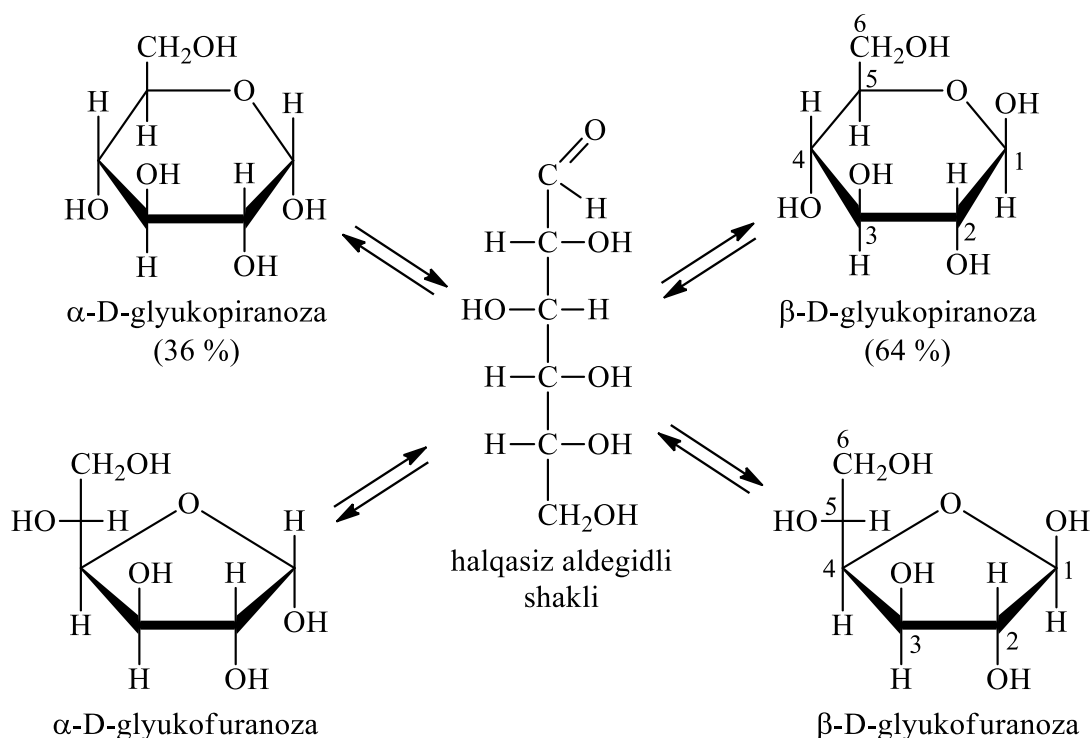




L-qator aldogeksozalari proyeksion formulalarini o'zingiz yozing.

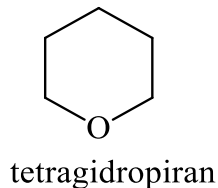
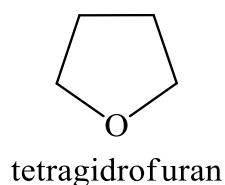
Aldogeksozalarning 16 ta diastereomeri ham tabiiy mahsulotlardan ajratib olindi yoki Fisher tomonidan sintez qilindi.

Monosaxaridlar suvdagi eritmalarda bir necha tautomer shakllarda (halqazanirli yoki okso-gidrokso tautomeriya) uchraydi. Masalan, D-glyukoza quyidagi tautomer shakllaribor:



**D-glyukoza**ning  $\alpha$  va  $\beta$ -izomerlari formulasi ingliz olimi **Xeuors** ifodalagan.

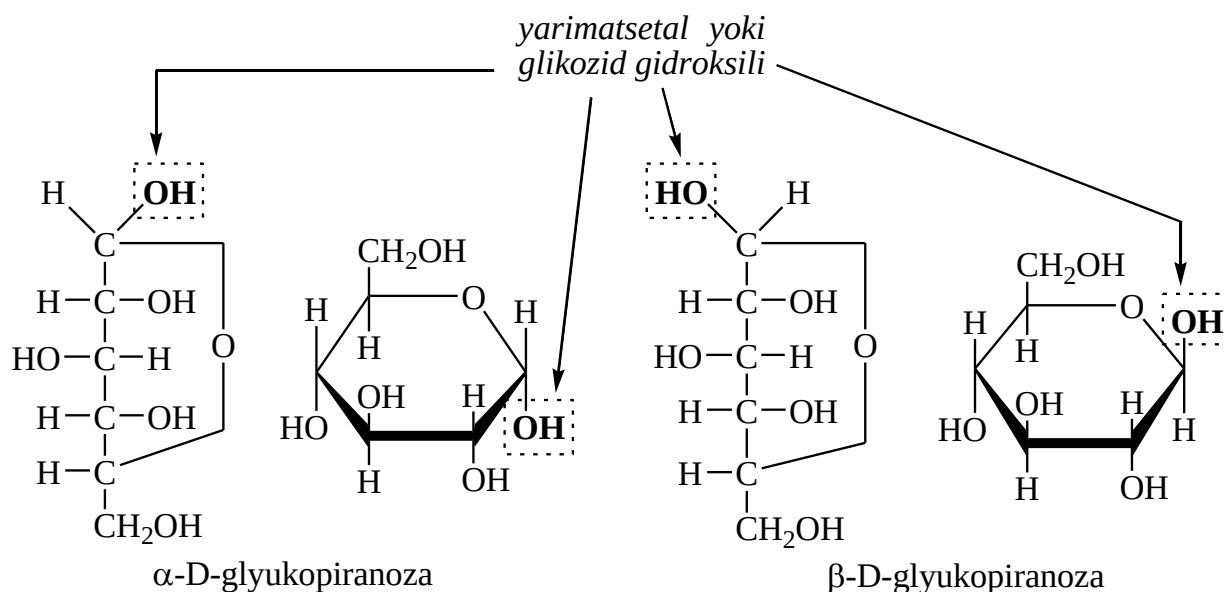
Tetragidrofuran halqasi tutgan monosaxaridlarga **furanozalar**, tetragidropiran halqasi borlariga esa **piranozalar** deyiladi.



Kristall holatida aldogeksozalar piranozalar shaklida mavjud bo'ladi. Eritmalarda esa halqali va aldegidli shakllardan iborat aralashma hosil bo'ladi.

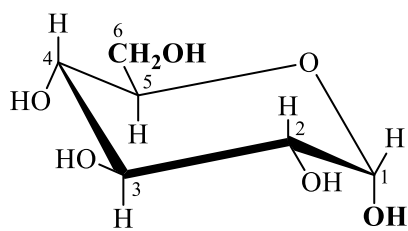
Har bir aldogeksozaning furanoza shakli ham, piranoza shakli ham o'z navbatida  $\alpha$ - va  $\beta$ - **anomerlar** holida uchraydi.

Monosaxaridlarning halqali shakllarini tasvirlash uchun Tollensning proyeksion formulalari va Xeuorzsning tekis perspektiv formulalaridan foydalanish mumkin:

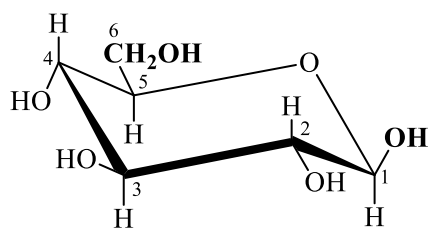


Tollens formulasida uglerod zanjirining chap tomonida joylashgan o'rinbosarlarni Xeuorzs formulasida shartli tekis halqaning ustida, o'ng tomonida joylashgan o'rinbosarlarni esa shu halqaning ostida joylashtiriladi. Uglerod zanjiridagi oxirgi  $\text{CH}_2\text{OH}$ - guruhi D-qator monosaxaridlarida halqa tekisligining ustida, L-qator monosaxaridlarida esa pastida yoziladi.

Demak,  $\alpha$ -anomerlarning Xeuorzs formulalarida yarimatsetal gidroksil va zanjir oxiridagi  $\text{CH}_2\text{OH}$ -guruh halqaning turli tomonlarida,  $\beta$ -anomerlarda esa bir tomonida joylashadi. Monosaxaridlarning reagentstruktura tadqiqi piranozalarning **kreslo** konformatsiyasida uchrashini ko'rsatdi. Hajmli o'rinbosarlar ( $\text{CH}_2\text{OH}$  va  $\text{OH}$ ) ekvatorial holatni qanchalik ko'p egallagan bo'lsa, piranoza shunchalik barqaror bo'ladi. Aldogeksozalardan faqat  $\beta$ -D(+)-glyukopiranozada  $\text{CH}_2\text{OH}$  va barcha  $\text{OH}$  guruhlari ekvatorial holatni egallaydi. Shuning uchun ham u eng barqaror hisoblanadi.  $\alpha$ -D- va  $\beta$ -D-glyukopiranozalar uchun Rivzning konformatsion formulalari quyidagicha yoziladi:

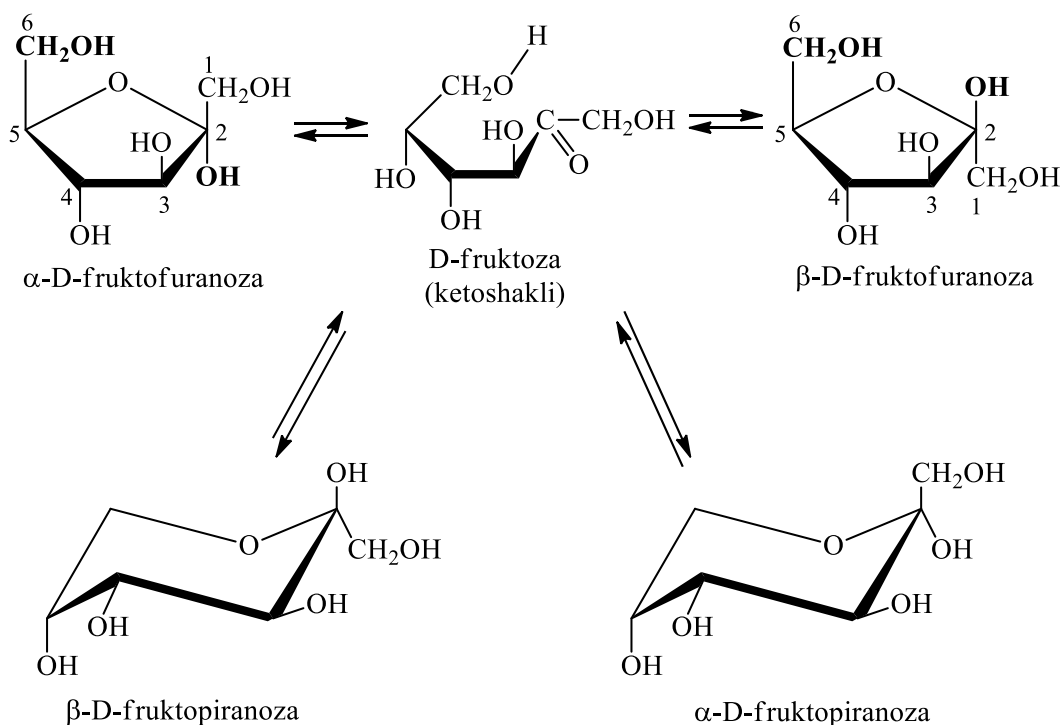


$\alpha$ -D-glyukopiranoza



$\beta$ -D-glyukopiranoza

Ketogeksozalar ham furanozali va piranozali shakllarda uchraydi:



### D-fruktozaning tautomer shakllari

**Eslatma:** Rivz formulalarida faqat  $-OH$  va  $-CH_2OH$  larni yozib, halqa uglerodi bilan bevosita bog'langan vodorod atomlarini yozmasa ham bo'ladi.

Furanozalarning  $\beta$ -anomerlarida glikozid gidroksili va beshinchi ugleroddagi  $CH_2OH$  guruhi sis-,  $\alpha$ -anomerlarda esa bu guruhlar trans-holatda joylashadi.

$\alpha$ - va  $\beta$ -Anomerlar fizikaviy xossalari (eruvchanligi, suyuqlanish harorati, optik burishi) jihatidan bir-biridan farq qiladi.  $\alpha$ - va  $\beta$ -anomerlar bir-biriga optik antipodlar emas, balki **diastereoizomerlardir**.

$\alpha$ - va  $\beta$ -D-glyukozalartozatayyorlangansuvdagieritmalariningburishburchagitegishliravishda  $[\alpha]_D = +106^\circ$  va  $+22,5^\circ$  gateng. Vaqto'tishibilan  $\alpha$ -D-glyukozaeritmasiningburishburchagikamayadi  $(+106^\circ \rightarrow +52,5^\circ)$ ,  $\beta$ -D-glyukozaeritmasiningburishburchagieshortadi  $(+22,5^\circ \rightarrow +52,5^\circ)$ .

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.

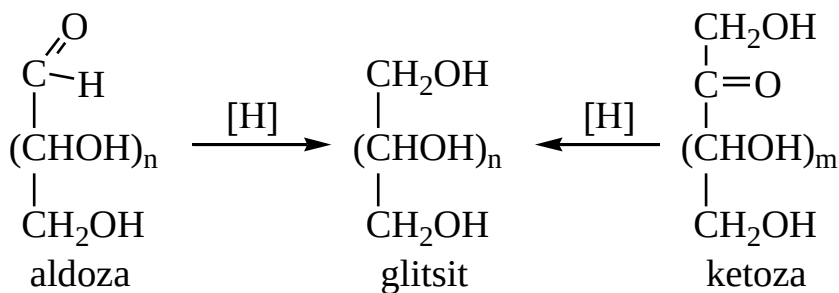


### 22.1.2. Xarakterli xossalari

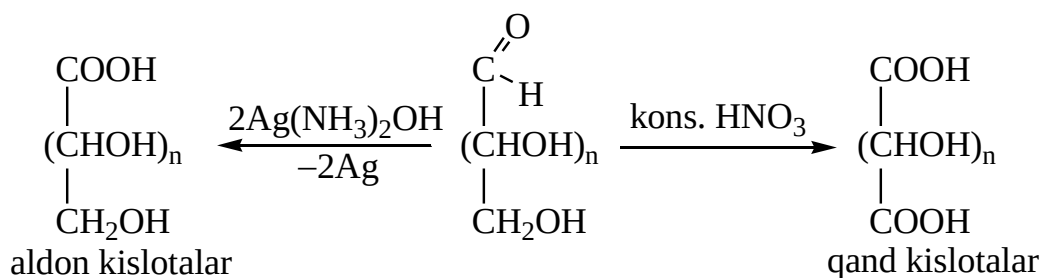
Monosaxaridlar uchun karbonil birikmalar va ko'patomli spirtlarning reaksiyalari xarakterlidir.

#### Qaytarilishi.

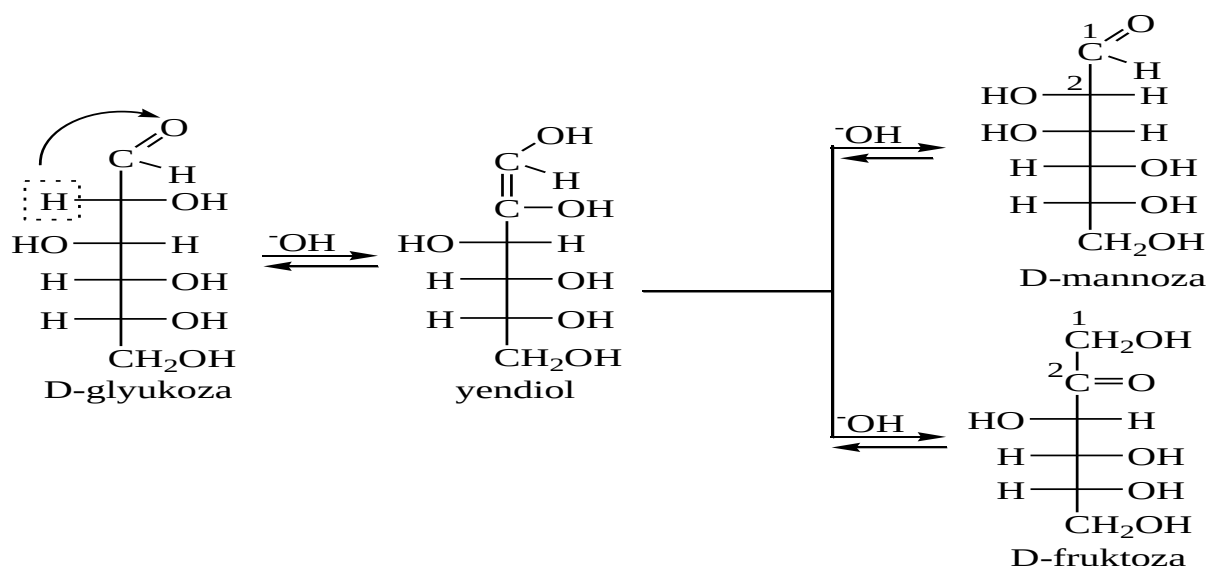
Monosaxaridlarni  $\text{NaBH}_4$  bilan qaytarganda tegishlik ko'patomli spirtlar – glitsitlar (tetrit, pentit, geksit va hokazo) hosil bo'ladi:



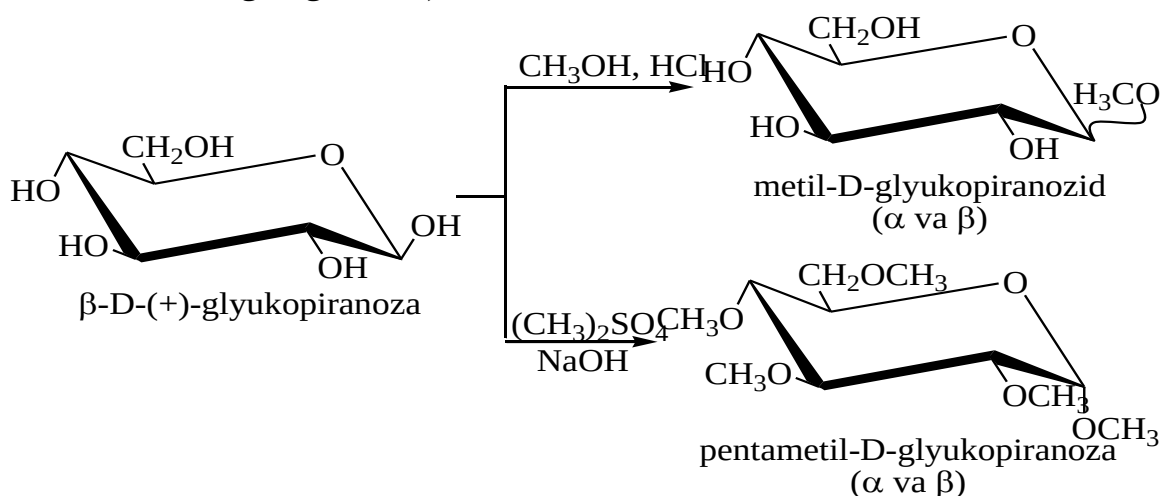
**Oksidlanishi.** Monosaxaridlar oson oksidlanadi. Kuchsiz oksidlovchilar (bromli suv, gipoxloritlar, Tollens reagent  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ) ta'sirida aldondan kislotalar, konsentrlangan nitrat kislotasi bilan oksidlaganda qand kislotalar hosil bo'ladi:



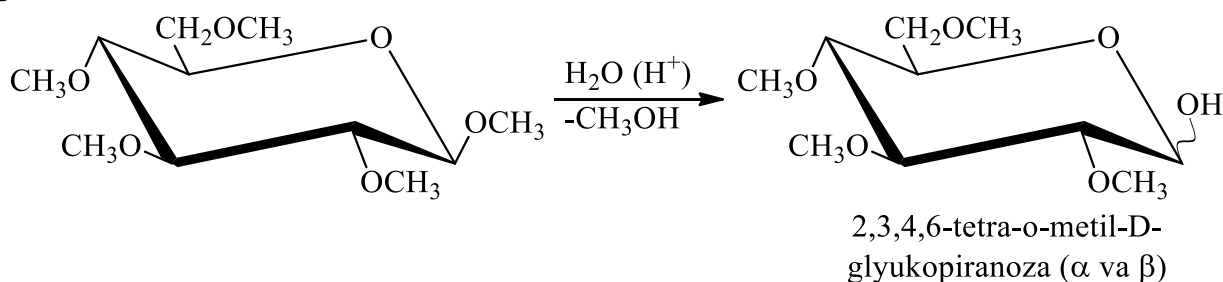
**Ishqorlarning ta'siri.** Ishqorlar ta'sirida barcha monozalar birinchi va ikkinchi uglerod atomlarining konfiguratsiyalari bilan o'zaro farq qiladigan qandlar aralashmasiga izomerlanadi. Masalan, glyukoza, mannoza va fruktozadan uchta qandning aralashmasi hosil bo'ladi. Jarayon oraliq mahsulot – yendiolning 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,  $\alpha$ - va  $\beta$ -glikozidlar aralashmasini hosil qiladi. Qolgan gidroksil guruhlarini alkillash uchun kuchliroq alkillovchi reagentlar (dimetil sulfat va o'yuvchi natriy yoki kumush oksidi ishtirokida alkilgalogenidlar) ishlatiladi:

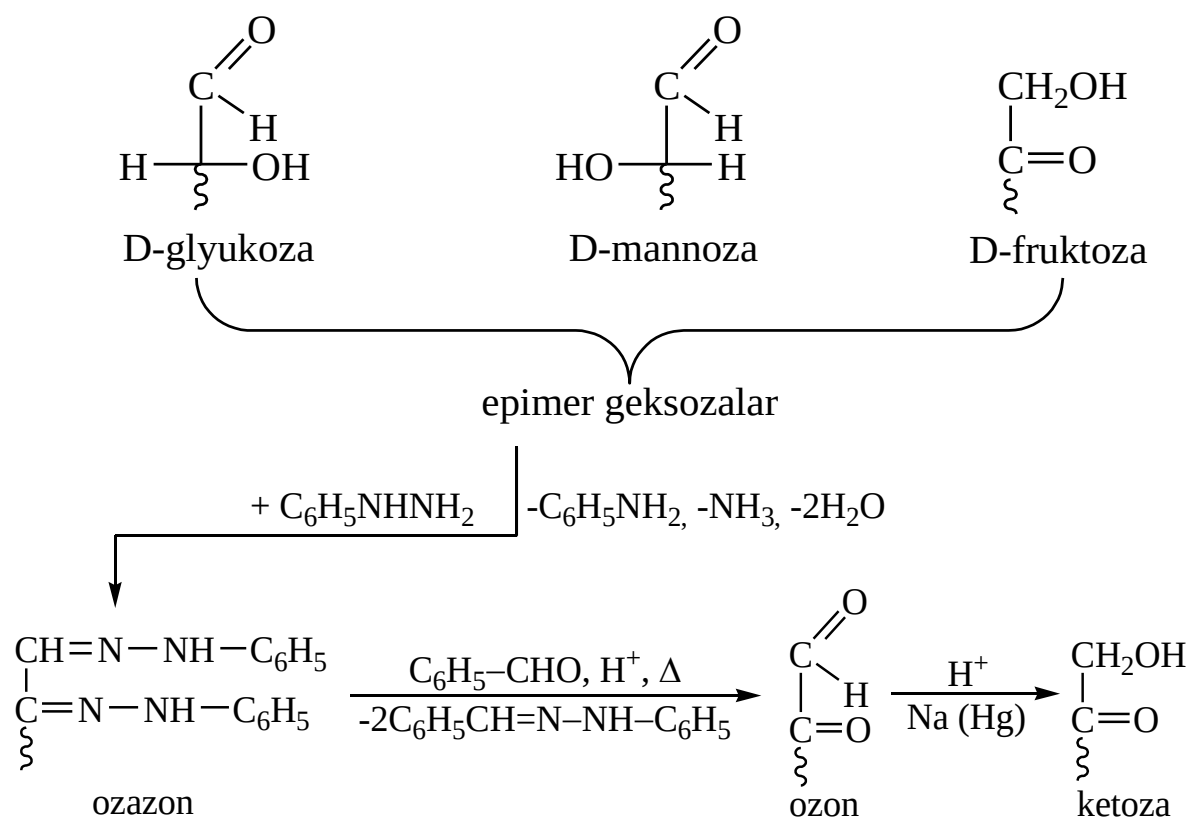


To'liq alkillangan monosaxaridlarga suyultirilgan ma'dan kislotalar ta'sir ettirganda faqat birinchi uglerod atomidagi metoksil guruhi (yarimatsetal) gidrolizlanadi:

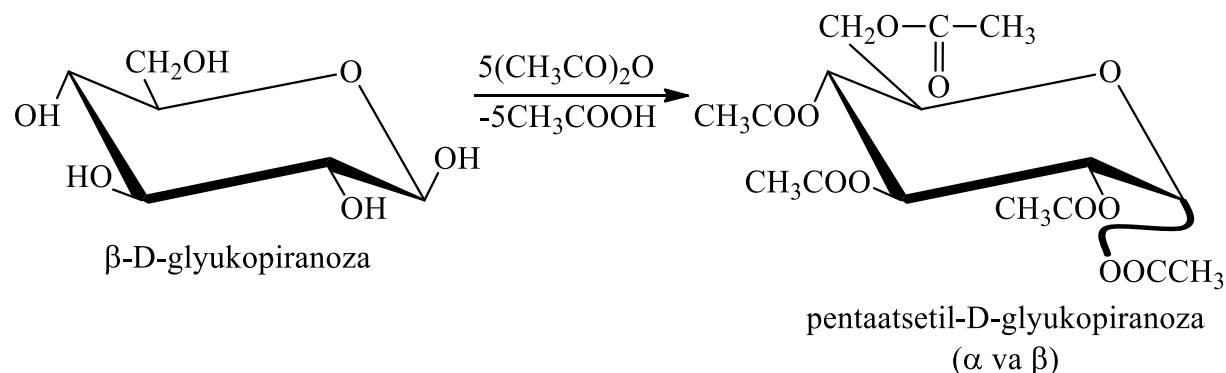


**Fenilgidrazin bilan reaksiyasi.** Fenilgidrazin bilan qizdirilganda geksozalar sariq rangli, yaxshi kristallanadigan ozazonlarni hosil qiladi. Epimer geksozalardan bir xil ozazon hosil bo‘ladi.

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.



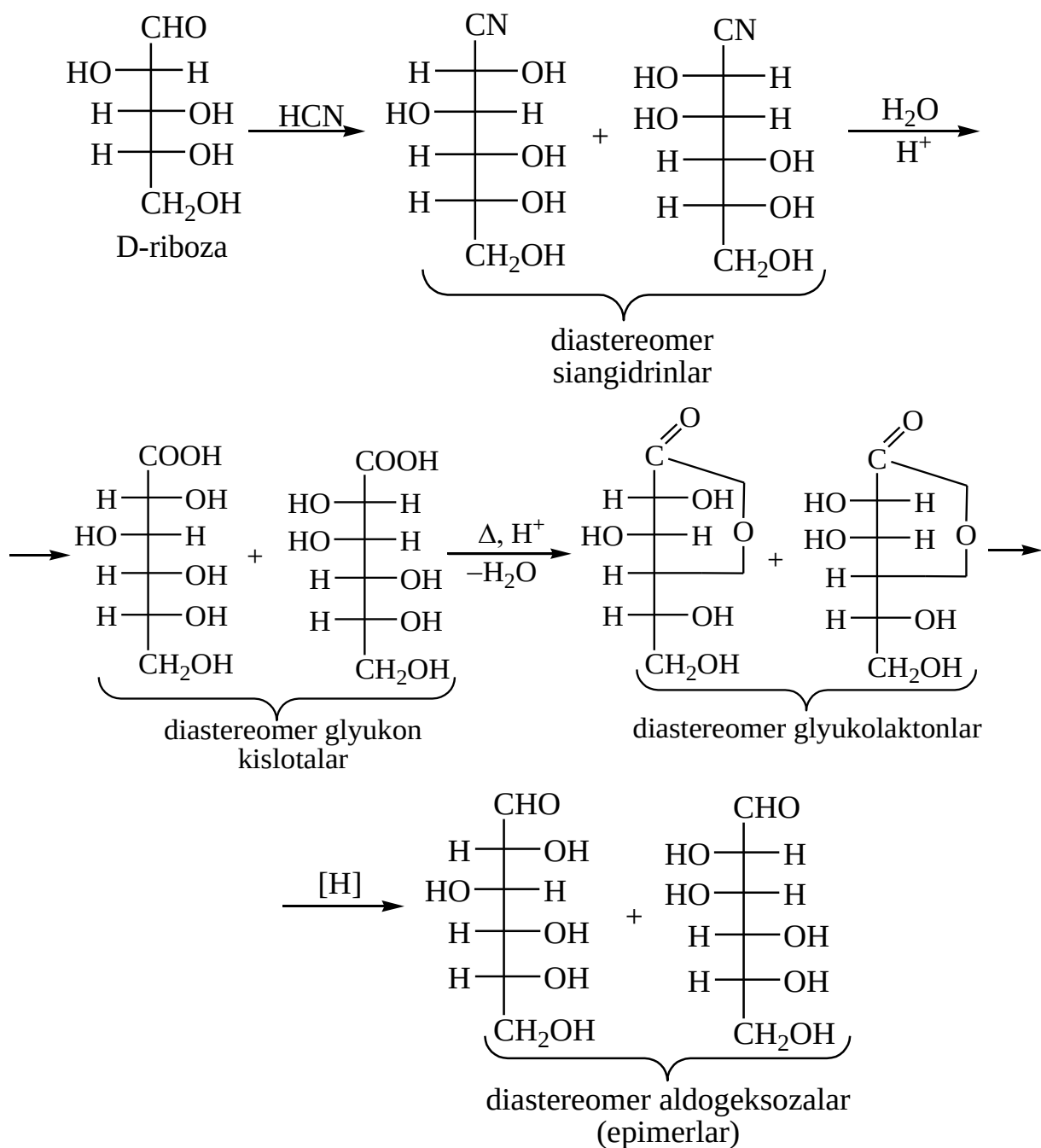
**Atsillanishi.** Kislotalarning angidridlari yoki galogenangidridlari ta'sirida monozalarning murakkab efirlari hosil bo‘ladi:



### Monosaxaridlar uglerod zanjirini uzaytirish va qisqartirish

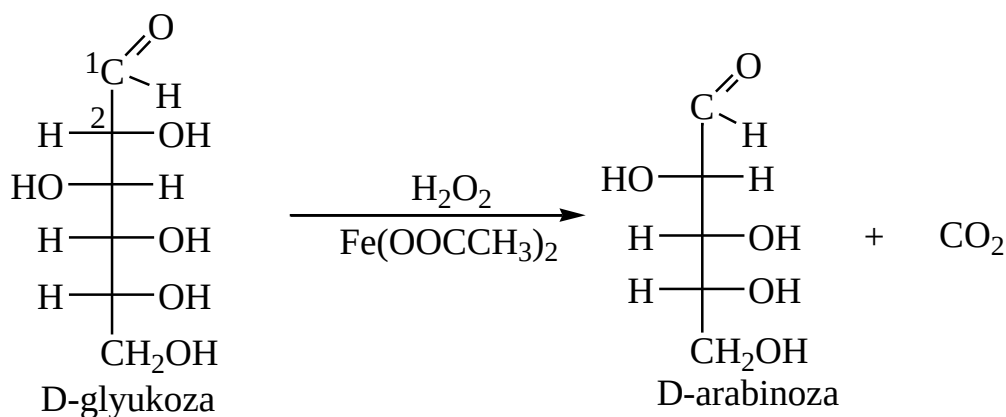
Oksinitril sintezi (Kiliani, 1886-yil va Fisher, 1890-yil) yordamida monosaxarid zanjirini bitta uglerodga uzaytirish mumkin.

D-ribozani aldogeksozaga aylantirish sxemasini ko'rib chiqamiz:



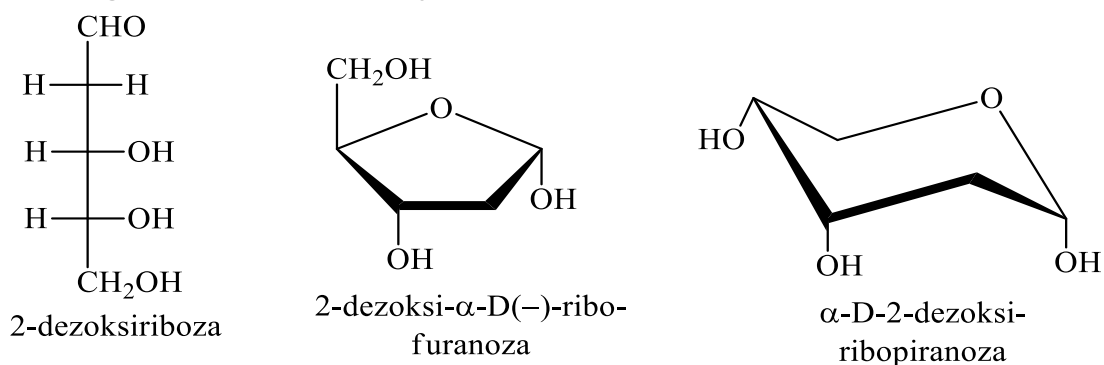
Hosil bo'lgan epimerlar fizikaviy xossalari bilan farq qilgani uchun, ularni bir-biridan ajratish mumkin. Lekin uglevodlarni tozalash qiyin bo'lganligidan, reaksiyaning diastereomer mahsulotlarini kislotalar hosil bo'lish bosqichida (ularning bariyli yoki kalsiyli tuzlarini olish orqali) ajratish ancha qulay hisoblanadi.

Aldozani temir atsetati ishtirokida vodorod peroksidi bilan oksidlaganda, uning zanjiri bir atom uglerodga kamayadi (Ruff bo'yicha parchalash):



### Muhim vakillari

**2-dezoksiriboza**– D-ribozaning ikkinchi uglerod atomida gidroksil guruhi yo‘q hosilasi bo‘lib, suvdagi eritmalarida tautomer [2-dezoksi- $\alpha$ -D(-)-ribofuranoza, 2-dezoksi- $\beta$ -D(-)-ribofuranoza,  $\alpha$ - va  $\beta$ -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.

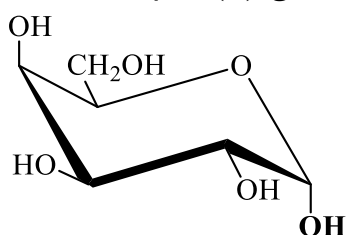
Glyukoza sanoatda asosan kraxmal va sellyulozani gidroliz qilib olinadi. Kraxmalning gidrolizi yuqori bosim va 150°C da suyultirilgan ma’dan kislotalar ishtirokida olib boriladi.

Tibbiyotda ishlatiladigan glyukoza texnik glyukozani suvli yoki suv-sirtli eritmalaridan qayta kristallash bilan olinadi. **Glyukoza** tibbiyotda quvvat beruvchi modda sifatida ishlatiladi. Glukoza sog‘lom inson qonida **0.08-0.11%**

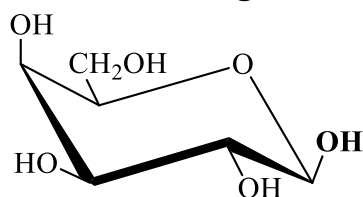
muskullarda va oz miqdorda to'qimalarda bo'ladi. O'pka, burun va meda-ichakdan qon oqishida qonni to'xtatuvchi vosita sifatida **glyukon kislotaning kalsiyli tuzi (kalsiy glyukonat)** qo'llaniladi.

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.  $\alpha$ -D(+)-galaktopiranoza va  $\beta$ -D(+)-galaktopiranozalar kristall holida olingan:



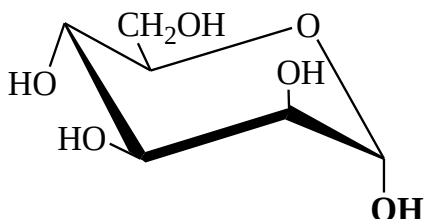
$\alpha$ -D(+)-galaktopiranoza



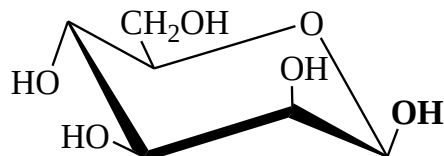
$\beta$ -D(+)-galaktopiranoza

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. Mannozaga zamburug'lar tarkibida uchraydigan mannan polisaxaridini gidrolizlab olinadi.



$\alpha$ -D(+)-mannopiranoza



$\beta$ -D(+)-mannopiranoza

Mannozaga qaytarilganda mannit spirti, oksidlanganda esa bir asosli mann kislota hosil bo'ladi.

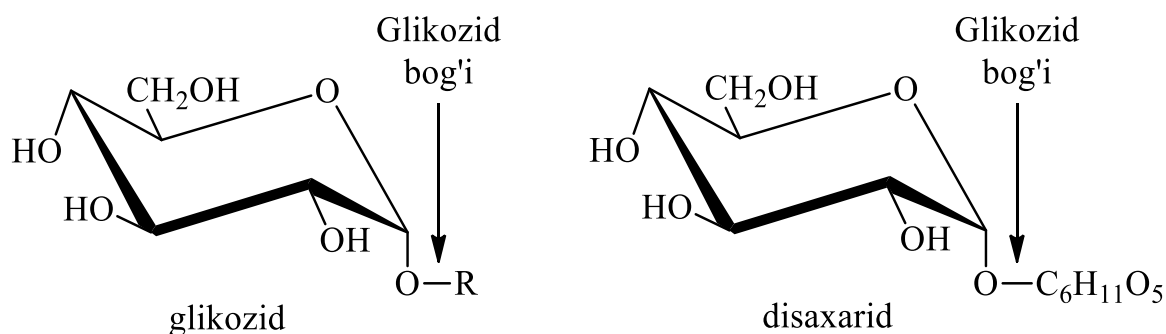
**D(-)-fruktoza** (meva qandi, levulaza) – erkin holda mevalarda, asalda (50% gacha) bo'ladi. U saxaroza disaxaridi, inulin polisaxaridi va boshqa murakkab qandlar molekullari tarkibiga kiradi.

Fruktoza saxarozani gidrolizlash, D-glyukozani ishqor ta'sirida epimerlash bilan olinadi. Kristall holidagi tabiiy fruktoza  $\beta$ -piranoza shaklida mavjud bo'ladi.  $\beta$ -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 molekulga monosaxaridni hosil qiladi.

Disaxaridlarni glikozid (glikozid gidroksili ishtirokida hosil bo'lgan oddiy efir) lar deb qarash mumkin:

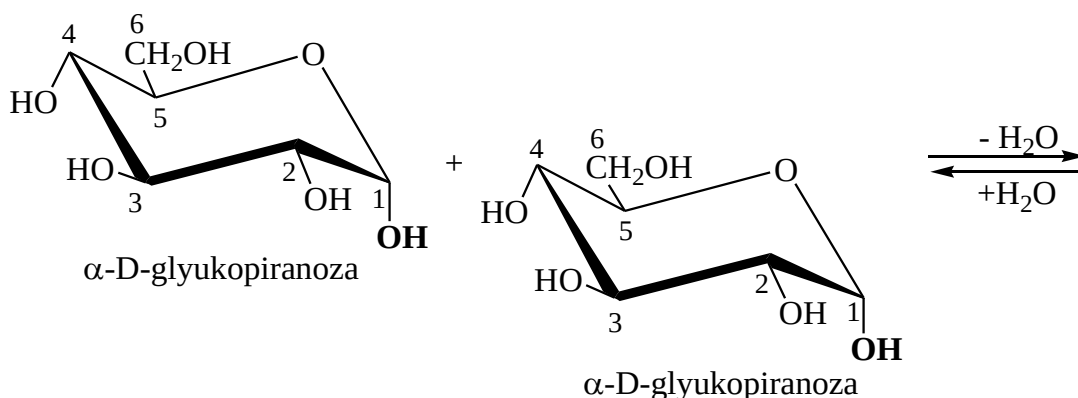


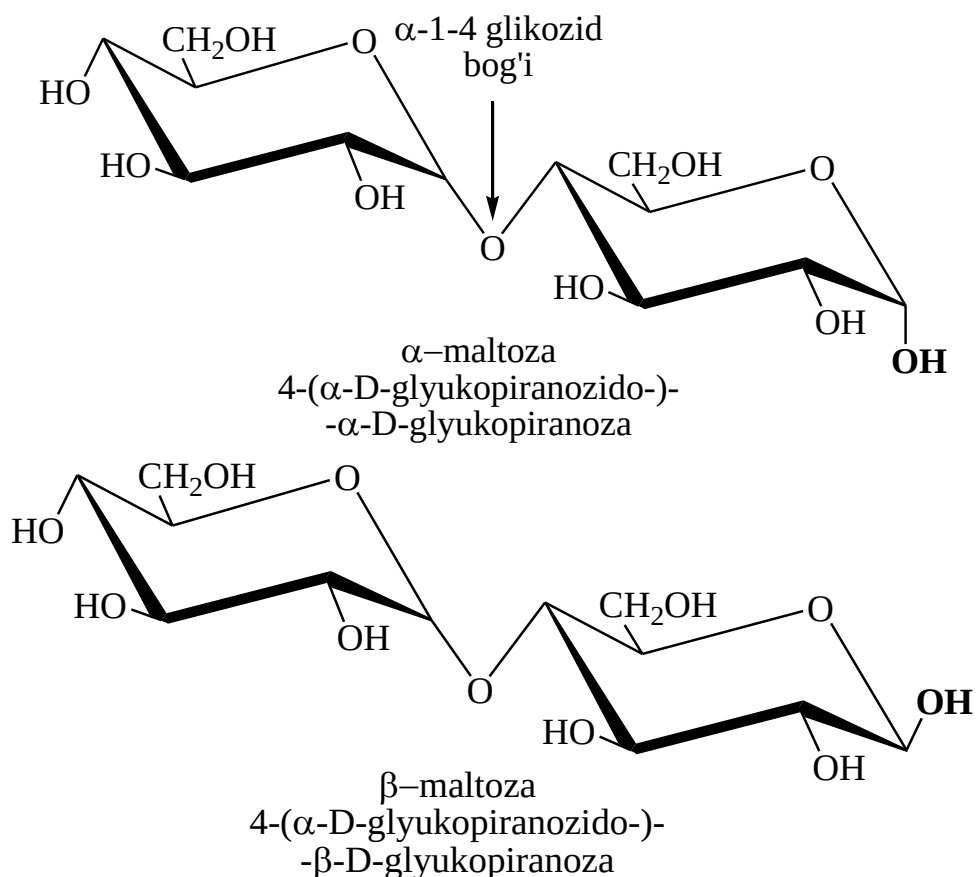
Disaxaridlar o'z navbatida qaytaruvchi va qaytarmaydigan disaxaridlarga bo'linadi.

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 holdagi maltoza  $\alpha$ - va  $\beta$ -shakllarda ( $\alpha$ - va  $\beta$ -anomerlar holida) mavjud bo'ladi.

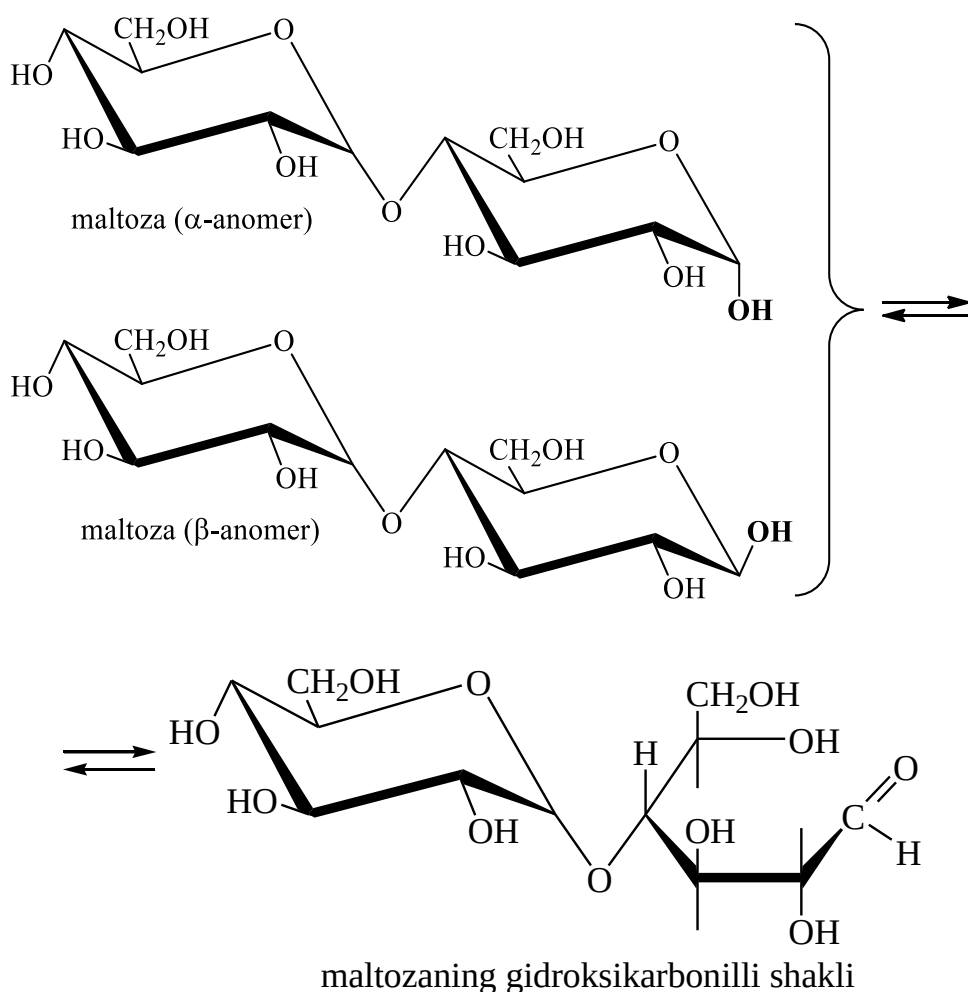
Maltozaning tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:





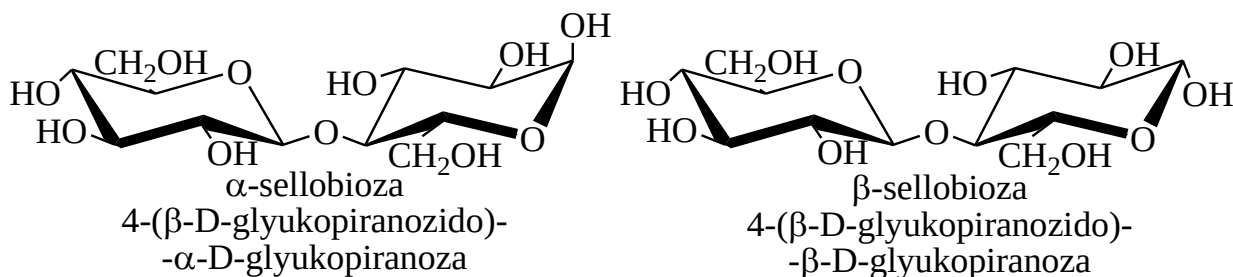
$\alpha$ -Maltoza  $108^{\circ}\text{C}$  da,  $\beta$ -maltoza esa  $102^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanadi. Ularning solishtirma burish burchaklari tegishli ravishda  $[\alpha]_{\text{D}}=+173^{\circ}$  va  $[\alpha]_{\text{D}}=+111,7^{\circ}$ . Maltoza suvda yaxshi eriydi va suvdagi eritmalarida mutarotatsiya 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:





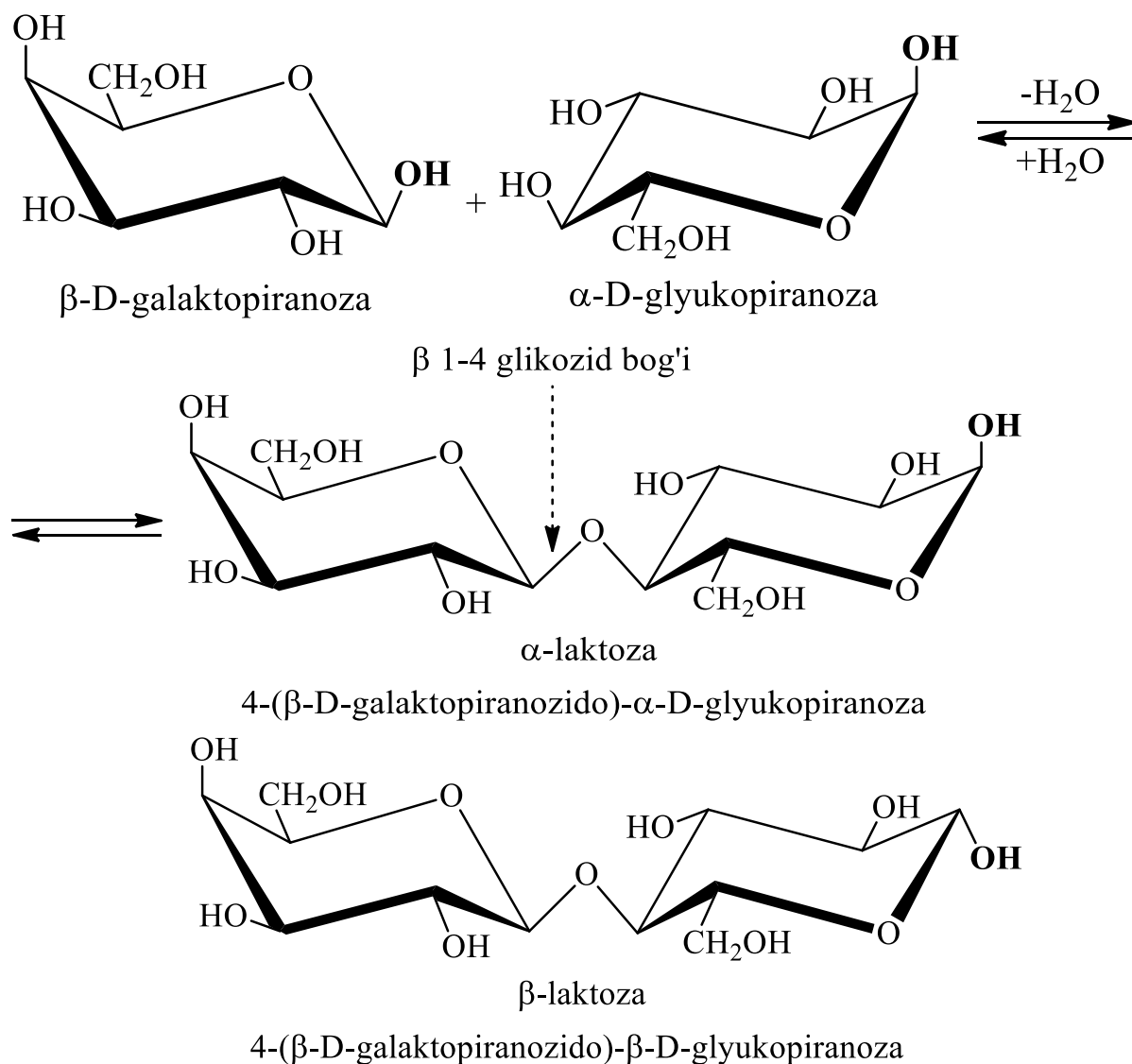
Maltozaning oksikarbonilli shakli gidroksillar va aldegid guruhi hisobidan reaksiyalarga kirishadi.

**Sellobioza**  $225^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanadigan suvda yaxshi eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib, sellyulozaning gidrolizlanishidan hosil bo'ladi. Sellobiozada ikkita  $\beta$ -D-glyukopiranoza qoldiqlari  $\beta$ -1,4-glikozid bog' bilan bog'langan va halqalar bir-biriga nisbatan  $180^{\circ}$  ga burilgan:



Sellobioza odam organizmida parchalanmaydi. Shuning uchun undan ovqat mahsuloti sifatida foydalanib bo'lmaydi. Sellobioza faqat sellyulaza fermenti yoki kislota ta'siridagina  $\beta$ -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). Sigir 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  $\alpha$ -D-glyukopiranoza qoldig‘iga mansub bo‘lib, kislorod ko‘prikchasi  $\beta$ -galaktopiranoza qoldig‘ining birinchi uglerod atomi bilan  $\alpha$ -D-glyukopiranoza qoldig‘ining to‘rtinchi uglerod atomini bog‘laydi:



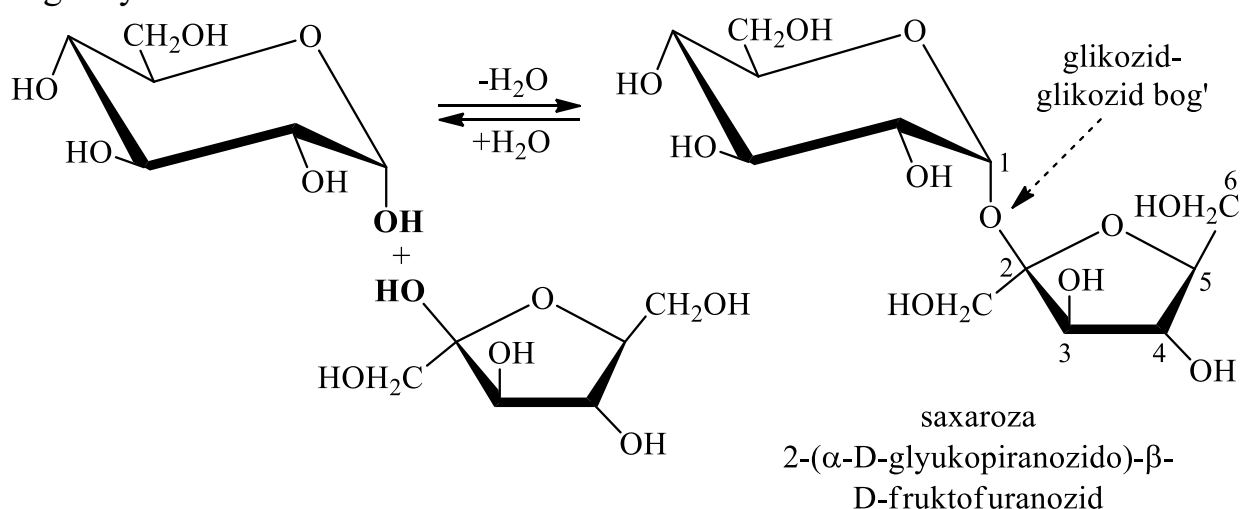
Laktozaning eritmalarida mutarotatsiya kuzatiladi. Mutarotatsiya tugaganidan so‘ng  $[\alpha]_D = +52,2^0$  bo‘ladi. Laktozaning  $\alpha$ - va  $\beta$ -anomerlari kristall holida ajratilgan. Laktoza suvda yomon eriydi, u gigroskopik emas. Laktozaning shirinligi saxarozaga nisbatan 5 marta kam. Laktoza farmatsevtik preparatlar tayyorlashda va emizikli bolalar uchun asosiy ovqat sifatida ishlatiladi.

Qaytarmaydigan disaxaridlardan saxaroza bilan tanishamiz.

**Saxaroza** (shakarqamish yoki lavlagi qandi)  $185^0\text{C}$  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  $\alpha$ -D-glyukopiranoza va  $\beta$ -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:

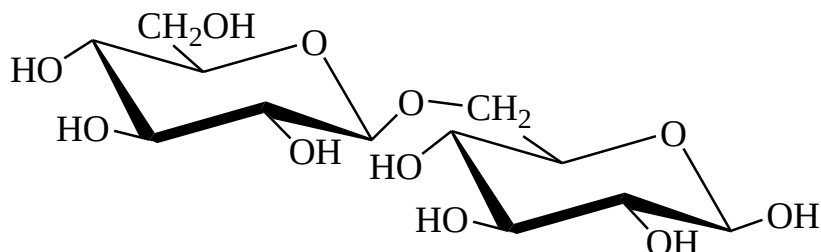


Saxaroza optik faol bo'lib, uning burish burchagi  $[\alpha]_D^{20} = +66,5^\circ$ . Uning suvdagi eritmalarida mutarotatsiya kuzatilmaydi. D-(+)-Saxaroza kislotalar va invertaza fermenti ta'sirida gidrolizlanib, D-(+)-glyukoza va D-(-)-fruktozaning teng miqdordagi aralashmasini hosil qiladi. D-(-)-fruktozaning 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 xossalarga 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-( $\beta$ -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.

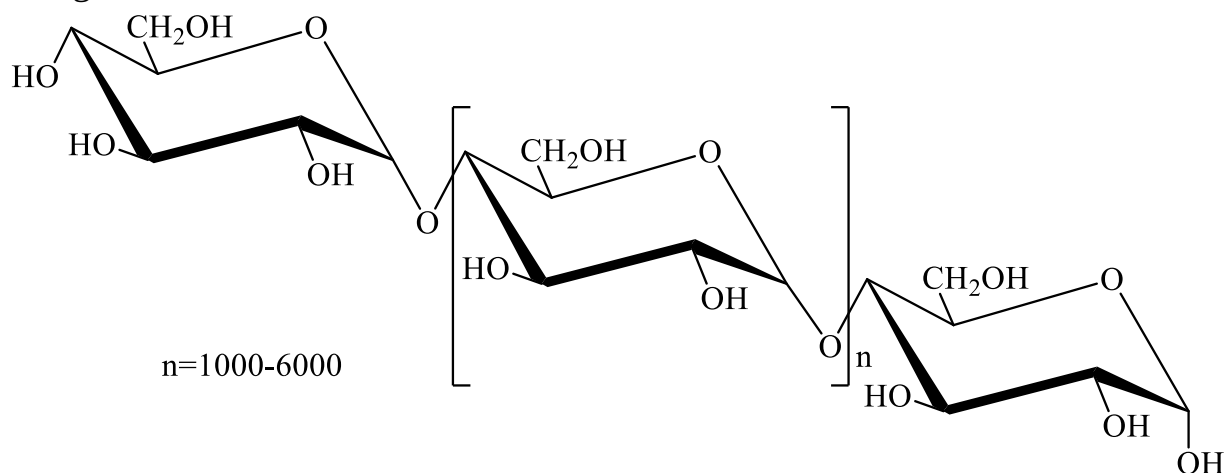
Kraxmal unga o'xshash oq amorf kukun bo'lib, tarkibida 10-20% suv saqlaydi. U sovuq suvda erimaydi, qaynoq suvda esa kolloid eritma (kleyster) hosil qiladi. Uning eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi,  $[\alpha]_D = +195^\circ$ .

Kraxmal bir jinsli modda emas. U molekulasi zanjirining tuzilishi bilan bir-biridan farq qiladigan ikkita polisaxarid (amiloza va amilopektin)ning aralashmasidir.

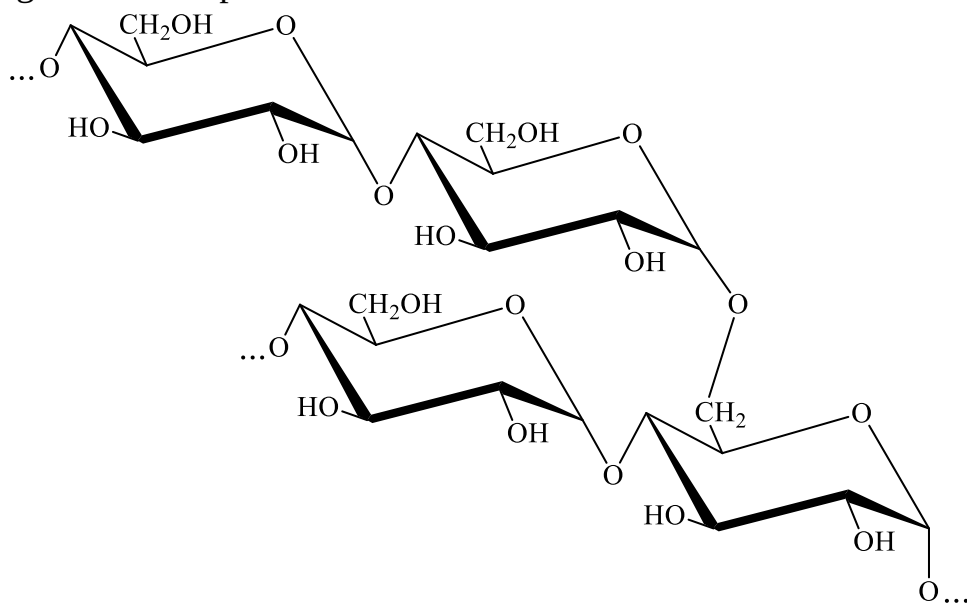
Ko'p o'simliklarning kraxmali 15-25% amiloza va 75-85% amilopektindan iborat. Ularni bir-biridan butil spirti va boshqa erituvchilar yordamida, shuningdek xromatografik adsorbsiya usuli bilan ajratish mumkin. Masalan,  $80^\circ$  li qaynoq suvda kraxmaldagi amiloza eriydi, amilopektin esa faqatgina 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:

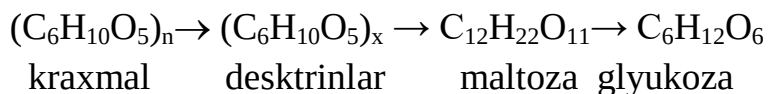


**Amilopektin** makromolekulalari 600–6000 ta α-D-glyukopiranoza qoldiqlaridan iborat (molyar massasi 100000-1000000 g/mol ga teng) tarmoqlangan tuzilishli polisaxariddir.



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  $\alpha$ -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,  $[\alpha]_D = +196^\circ$ .

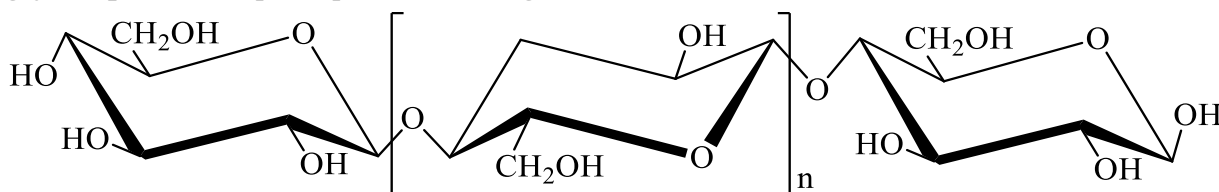
**Inulin**  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Inulin ba'zi o'simliklarning ildiz qismida ko'p bo'ladi. U glikogen singari suvda yaxshi eriydi va kolloid eritma hosil qiladi. Iod ta'sirida rangi o'zgarmaydi. Inulinning kislota va fermentlar ta'sirida to'liq gidrolizlanishidan D-fruktoza hosil bo'ladi.

**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 farqili tomoni** selluloza molekulalari chiziqli va  $\beta$ -glukozadan (kraxmal chiziqli - tarmoqlangan  $\alpha$ -glukozadan) tashkil topganligidadir

Sellyuloza kislotali yoki fermentativ gidrolizlanganda oraliq mahsulotlar sifatida oligosaxaridlar (sellobioza, sellotrioza, sellotetroza va hokazo), oxirgi mahsulot sifatida esa  $\beta$ -D-glyukoza hosil bo'ladi. Demak, sellulozaning

chiziqsimon makromolekulasi o'zaro  $\beta$ -1,4-bog'lar bilan bog'langan  $\beta$ -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tuzilgan:

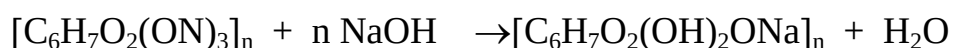


Sellyulozada o'rtacha polimerlanish darajasi  $n=6000-12000$  ga, molyar massasi esa  $1000000-2000000$  g/mol ga teng. Sellyuloza makromolekulasidagi har bir  $\beta$ -D-glyukopiranoza qoldig'ida uchtadan erkin OH guruhi bor. Shuning uchun uning formulasini  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  ko'rinishida ham yozish mumkin.

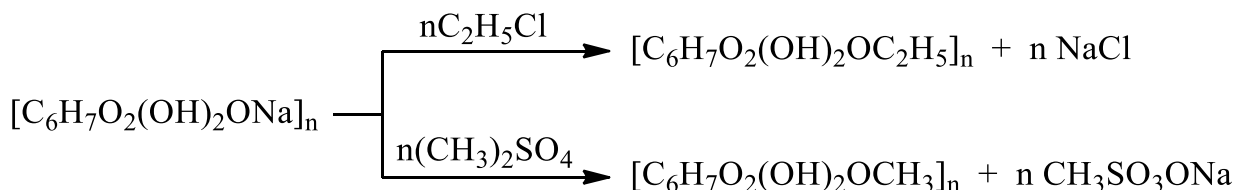
Sellyuloza makromolekulalari bir-biriga nisbatan parallel joylashgan va o'zaro molekulalararo vodorod bog'lar hisobidan tola hosil qiladi. Shuning uchun kraxmaldan farqli o'laroq selluloza suvda bo'kmaydi va erimaydi. U ba'zi erituvchilardagina (masalan, *Shveytser reaktivi*– mis gidroksidning konsentrlangan 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:



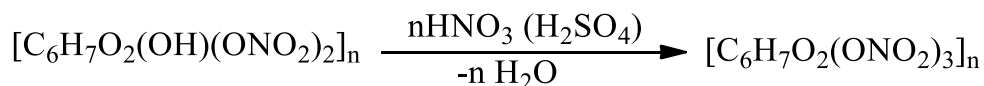
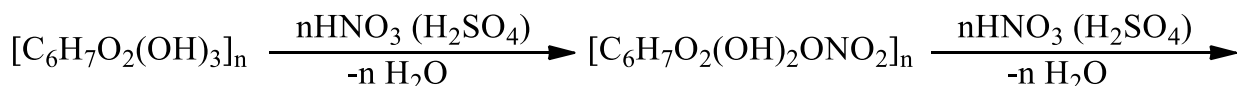
Bu jarayon (merserizatsiya) paxtadan tayyorlangan to'qimalarning bo'yalishini osonlashtirish va tashqi ko'rinishini yaxshilash maqsadida keng qo'llaniladi. Sellyulozaning oddiy efirlarini olish uchun alkalitsellyulozaga alkilgalogenidlar yoki alkilsulfatlar ta'sir ettiriladi:



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

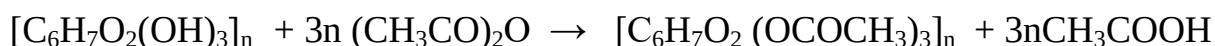
sharoitiga qarab, sellyulozaning mono-, di va trinitratlari (mononitro-, dinitro- va trinitrotsellyulozalar) hosil bo'ladi:



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.

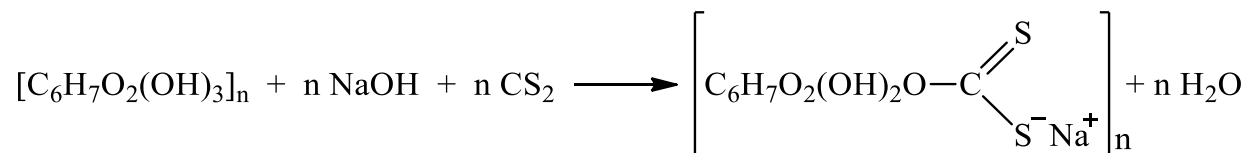
$[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$  formulasiga asosan trinitrotsellyuloza tarkibida 14,1% azot bo'lishi kerak. Amalda esa 12,5-13,5% azoti bor mahsulot olinadi va u texnikada piroksilin deb yuritiladi. Piroksilin tutunsiz porox olishda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

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 guruhlar bor geterofunksional birikmalardir.

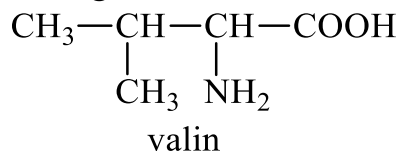
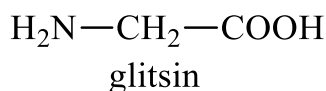


### 23.1.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

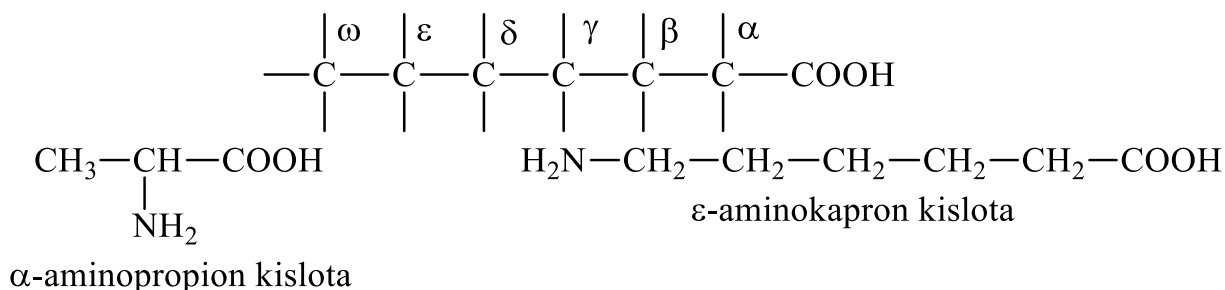
Aminokislotalar tarkibidagi ikkita funksional guruhning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ - va hokazo aminokislotalarga, funksional guruhlarning soniga qarab esa monoaminokarbon, monoaminodikarbon, diaminomonokarbon va hokazo kislotalarga 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 almashtirilmaydigan 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:

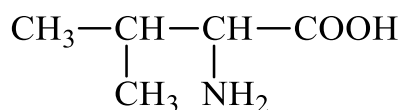


Ratsional nomenklaturaga binoan aminokislotalarning nomlari tegishli karbon kislotalarning trivial nomlari va **amino** old qo'shimchasidan hosil qilinadi. Aminoguruhning zanjirdagi holati  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - va hokazo yunon harflari bilan ko'rsatiladi. Belgilash karboksil guruhi bilan bog'langan uglerod atomidan boshlanadi:

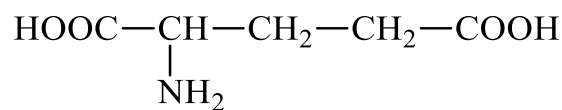


Aminokislotalarni sistematik nomenklaturaga binoan nomlashda tegishlik karbon kislota nomiga **amino** old qo'shimchasi qo'shiladigan aminoguruh

ingzanjirdagi holatiraqambilanko'rsatiladi. Uglerod zanjiri karboksildan boshlab raqamlanadi:



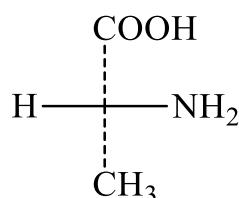
2-amino-3-metilbutan kislota



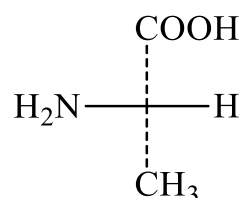
2-aminopentandi kislota

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 ratsemi mavjud:

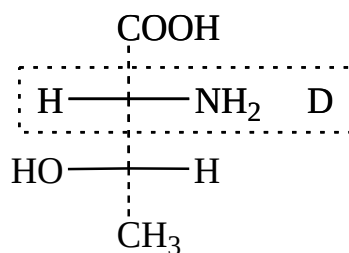


D-alanin  
[(2R)-2-aminopropan  
kislota]

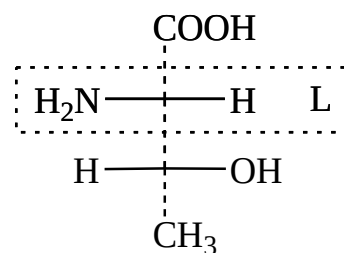


L-alanin  
[(2S)-2-aminopropan  
kislota]

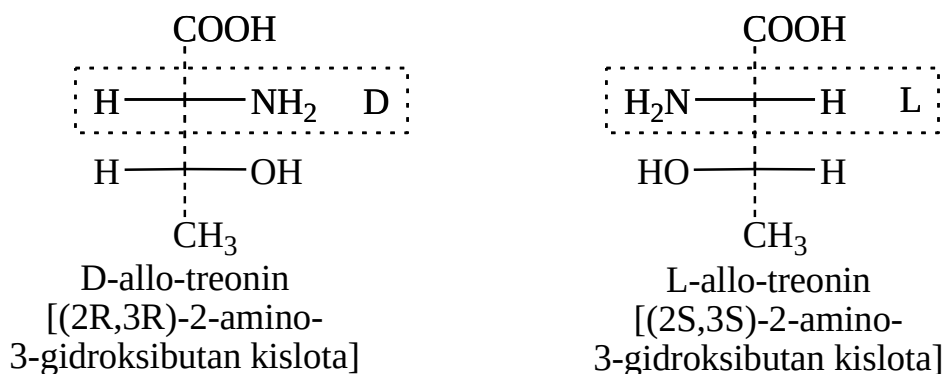
D va L harflari aminokislotalarning D va L-qatorga mansubligini ko'rsatsa, (+) va (−) ishoralari qutblangan nurning burilish yo'nalishini bildiradi. Treonin quyidagi to'rtta optik faol fazoviy izomer va ikkita ratsema holida uchraydi, chunki uning ikkita xiral markazi bor:



D-treonin  
[(2R,3S)-2-amino-  
3-gidroksibutan kislota]



L-treonin  
[(2S,3R)-2-amino-  
3-gidroksibutan kislota]



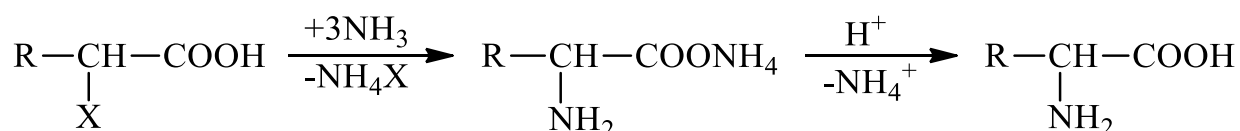
Barcha tabiiy  $\alpha$ -aminokislotalar L-qatorga (S-konfiguratsiya) mansub bo'lib, quyidagi fazoviy tuzilishga ega. D-qator aminokislotalari (R-konfiguratsiya) tabiatda juda ham kam uchraydi.



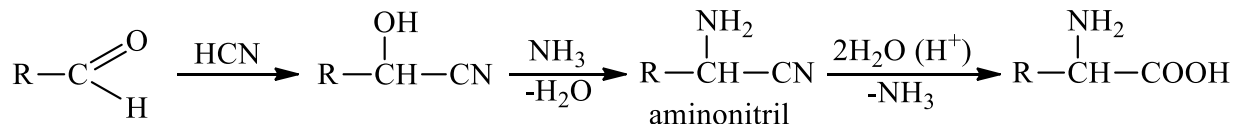
### 23.1.2. Olinish usullari

**1. Oqsillarning gidrolizi.** Oqsillarni ferment, kislota yoki ishqor ishtirokida gidroliz qilganda  $\alpha$ -aminokislotalarning murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan ayrim aminokislotalarni sof holda ajratib olish usullari ishlab chiqilgan.

**2.  $\alpha$ -Galogenkarbon kislotalarni aminlash** (U. Perkin, 1858-yil).  $\alpha$ -Galogenkarbon kislotalar mo'l olingan ammiak bilan reaksiyaga kirishganda  $\alpha$ -aminokislotalarning ammoniyli tuzi hosil bo'ladi:

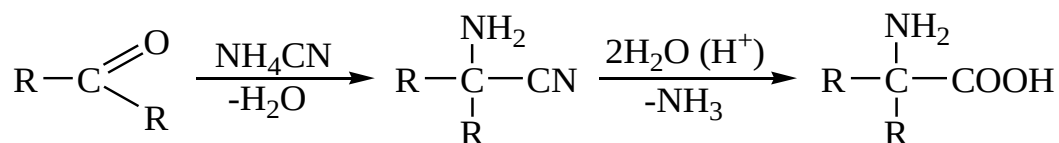


**3.  $\alpha$ -Gidroksinitrillarga ammiakni ta'sir ettirish** (siangidrin usuli):

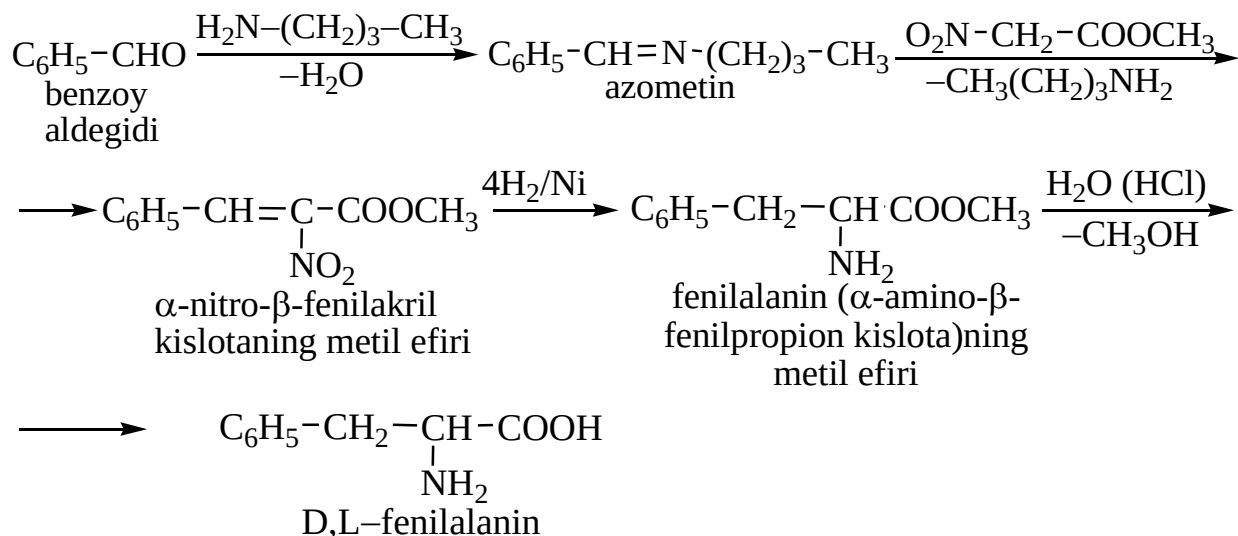


Shtrekker sintezi deb yuritiladigan bu reaksiya yordamida aldegid va ketonlardan aminokislotalarga o'tish mumkin.

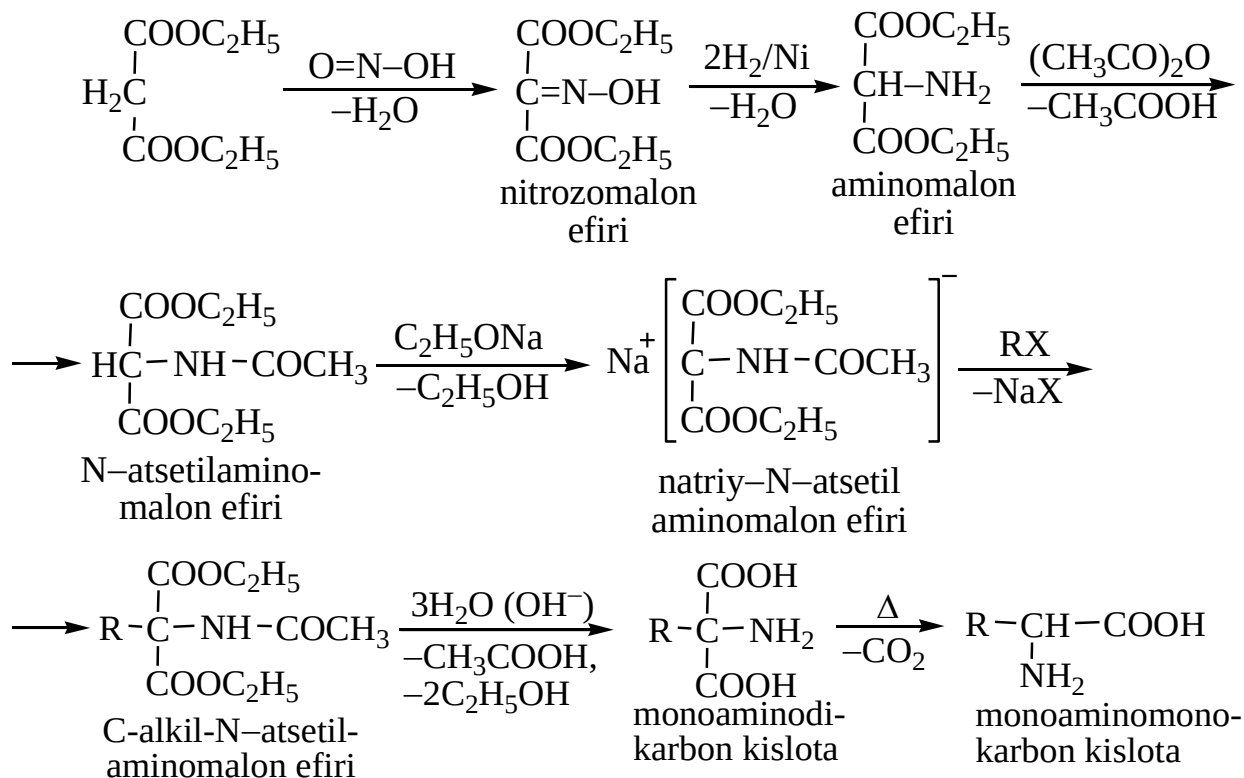
N.D. Zelinskiy usulida  $\alpha$ -aminokislotalarni olish uchun aldegid yoki ketonlarga kaliy sianid bilan ammoniy xloridning suvdagi eritmalarini aralashtirganda hosil bo'ladigan ammoniy sianid ta'sir ettiriladi:



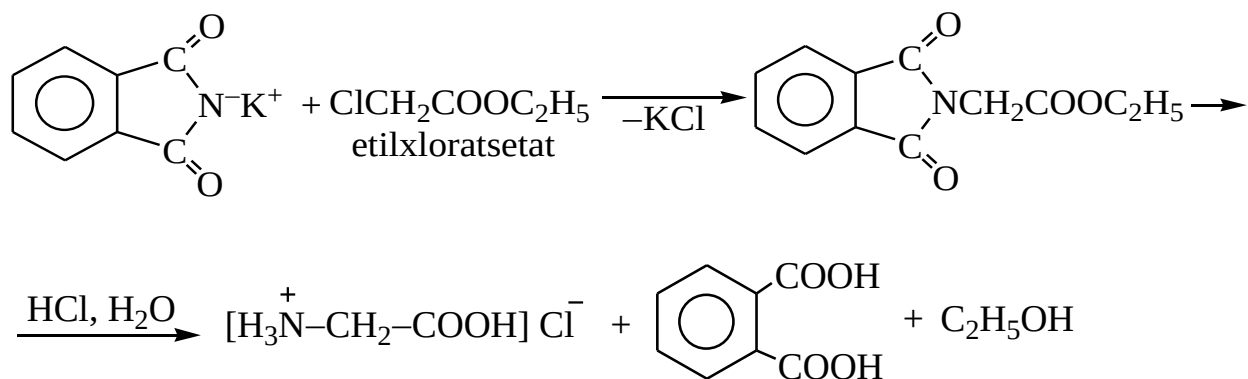
**4. Nitrosirka efir ishtirokidagi sintezlar.** Organik asoslar ishtirokida nitrosirka efirni aldegidlar bilan kondensatlab,  $\alpha$ -nitroalkenkarbon kislotalarning efirlari olinadi. Bu efirlarni avval qaytarib, so'ngra gidroliz qilinsa,  $\alpha$ -aminokarbon kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, fenilalaninning sintezi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



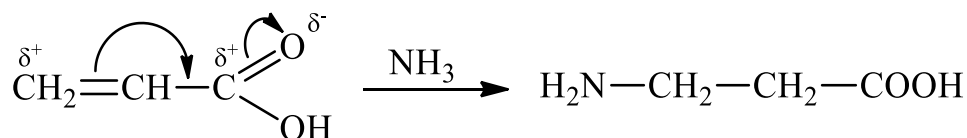
**5. Malon efiridan sintez qilish.** Quyidagi sxema bo'yicha boradigan reaksiyalar yordamida malon efiridan monoaminokarbon kislotalar olinadi:



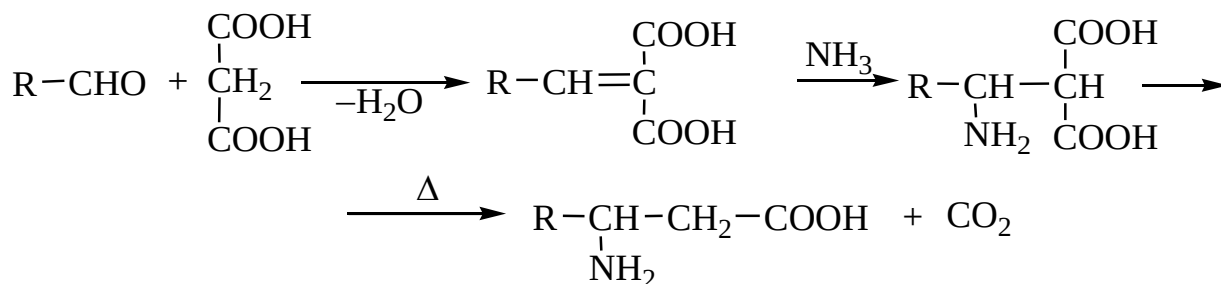
**6. Kaliy ftalimidi va  $\alpha$ -galogenefirlardan:**



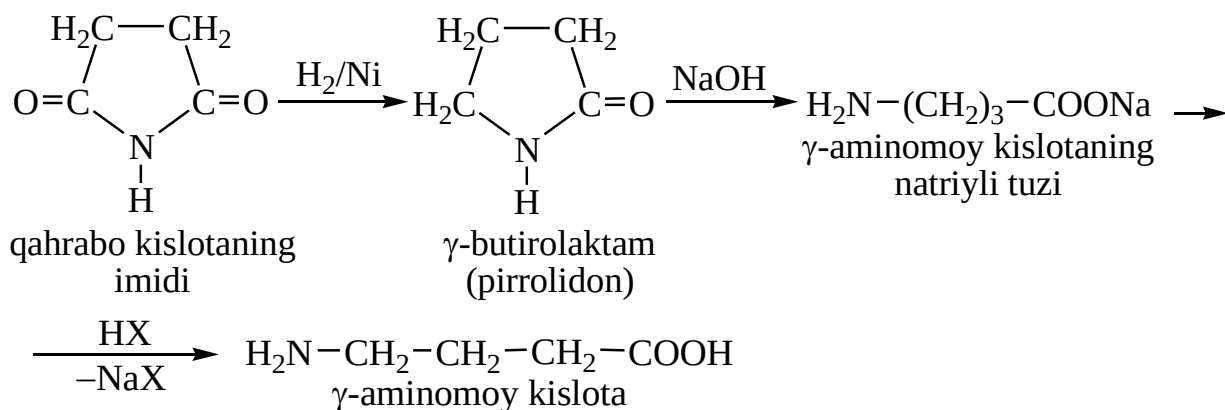
**7.  $\alpha, \beta$ -To'yinmagan karbon kislotalarga ammiak yoki aminlarning birikishidan**  $\beta$ -aminokislotalar hosil bo'ladi. Ammiakning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi:



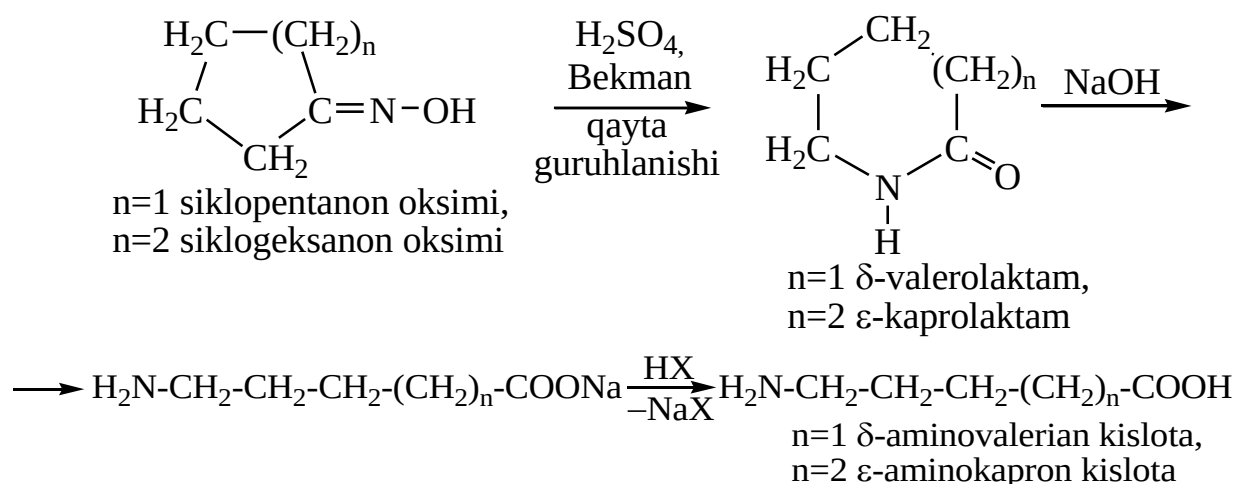
**8. Aldegidlarga ammiak ishtirokida malon kislotani ta'sir ettirganda** (V.M. Rodionov usuli, 1926-yil) ham  $\beta$ -aminokislotalar hosil bo'ladi:



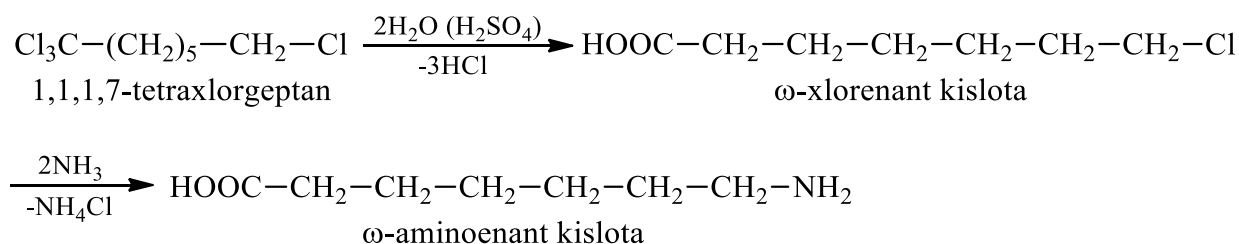
**9. Laktamlar gidrolizi.**  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\epsilon$ - va  $\omega$ -aminokislotalarni olish uchun tegishli laktamlar (aminokislotalarning halqali amidlari) ishqoriy gidroliz qilinadi. Laktamlar esa turli usullar bilan olinadi. Masalan,  $\gamma$ -aminomoy kislota quyidagi sxema bo'yicha sintez qilinadi:



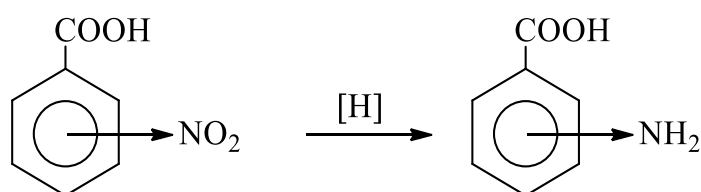
$\delta$ -Valerolaktam va  $\varepsilon$ -kaprolaktamni ishqoriy gidroliz qilib, tegishli ravishda  $\delta$ - va  $\varepsilon$ -aminokislotalar olinadi. Bu laktamlar esa halqali ketonlarning oksimlaridan Bekman qayta guruhlanishi natijasida hosil bo'ladi:



$\omega$ -aminoenant,  $\omega$ -aminopelargon va  $\omega$ -aminoundekan kislotalari etilen va uglerod tetraxloridning telomerlanish mahsulotlaridan sintez qilinadi. Masalan, telomerlar aralashmasidan 1,1,1,7-tetraxlorgeptan ajratiladi va undan  $\omega$ -xloreanant kislota olinadi. Ammiak ta'sirida bu kislota  $\omega$ -aminoenant kislota aylantiriladi:



**10. Nitroarenkarbon kislotalarni qaytarish.** Bu usul bilan aminoarenkarbon kislotalari olinadi:



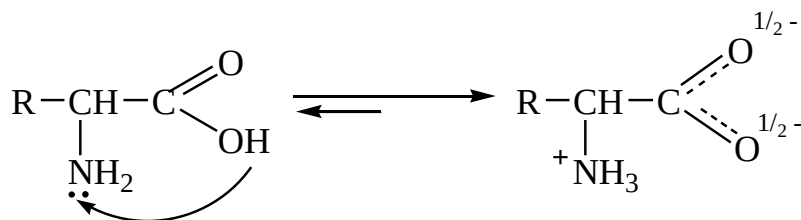
Ayrim aminokislotalar (D,L-metionin, D,L-triptofan, D,L-glutamin kislota, D,L-lizin va boshqalar) arzon va qulay maxsus usullar bilan sintez qilinadi.

### 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.

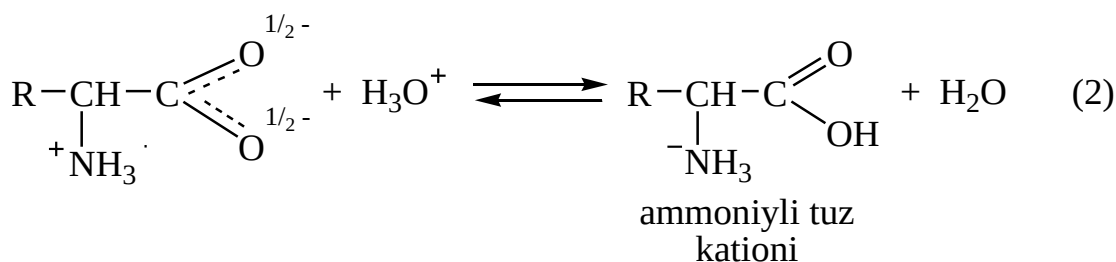
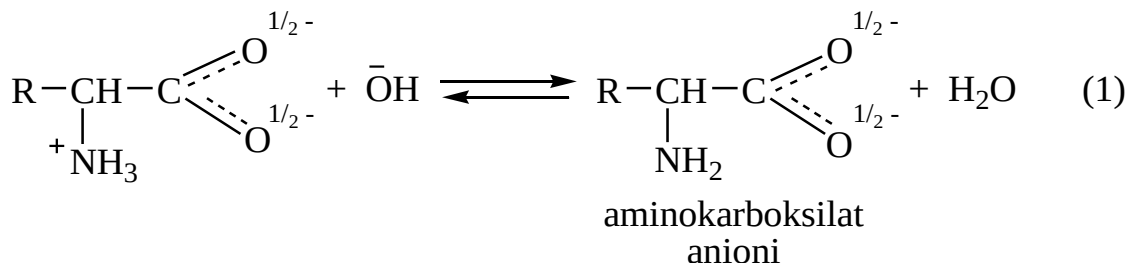
#### *Tuzilishi va kislota-asos xossalari*

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 (biqutbli yoki svitter-ionlar) holida mavjud bo'ladi. Bu ichki tuzlar aminokislota molekulasidagi karboksil protonining aminoguruhga o'tishi natijasida hosil bo'ladi:



Aminokislotalarning konsentratsiyasi biqutbli 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.

Biqutbli ion ishqoriy muhitda aminokarboksilat anioniga (1-reaksiya), kislotali muhitda esa ammoniyli tuz kationiga (2-reaksiya) aylanadi:



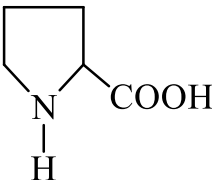
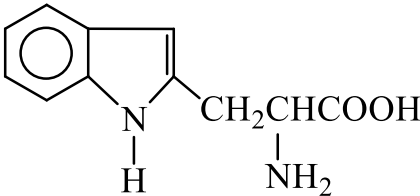
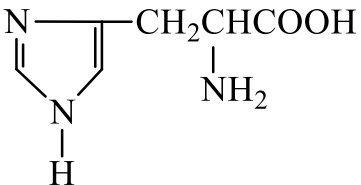
23.1-jadval

### Muhim tabiiy $\alpha$ -aminokislotalarning fizikaviy doimiylıkları

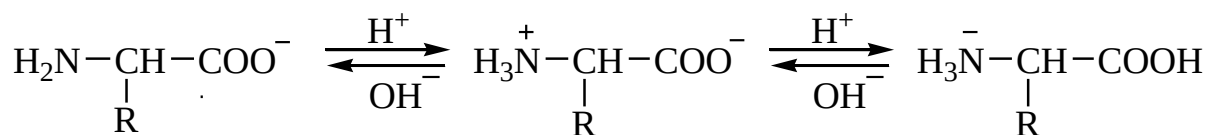
| Nomi | Formulasi | Qisqartirilgan o'zbekcha va lotincha | Suyuqlanish harorati, °C | L-qatorning solishtirma burishi |
|------|-----------|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|
|      |           |                                      |                          |                                 |

|                                              |                                                                                                                                                  | nomi         |     | $[\alpha]_D^{25}$<br>(H <sub>2</sub> O) |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----|-----------------------------------------|
| 1                                            | 2                                                                                                                                                | 3            | 4   | 5                                       |
| 1. Monoaminomonokarbon kislotalar            |                                                                                                                                                  |              |     |                                         |
| Glitsin, glikokol<br>(aminosirka k-ta)       | H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH                                                                                                             | Gli;<br>Gly  | 292 | -                                       |
| α-Alanin (α-amino-propion kislota)           | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$                                                             | Ala;<br>Ala  | 297 | 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;<br>Val  | 315 | 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;<br>Lel  | 337 | -11                                     |
| Izoleysin (α-amino-β-metilvalerian kislota)  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$             | Ile;<br>Ile  | 284 | 12,4                                    |
| 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;<br>Phen | 278 | -34,5                                   |
| II. Monoaminodikarbon kislotalar             |                                                                                                                                                  |              |     |                                         |
| Asparagin kislota<br>(aminoqahrabo kislota)  | $\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$                                                 | Asp;<br>Asp  | 251 | 5,0                                     |
| Glutamin kislota<br>(α-aminoglutar kislota)  | $\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$                                             | Glu;<br>Glu  | 248 | 12,6                                    |
| III. Diaminomonokarbon kislotalar            |                                                                                                                                                  |              |     |                                         |
| Lizin(α,ε-diamino-kapron kislota)            | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$                                      | Liz;<br>Lys  | 224 | 13,5                                    |
| 1                                            | 2                                                                                                                                                | 3            | 4   | 5                                       |
| IV. Hidroksi- va tioloaminokislotalar        |                                                                                                                                                  |              |     |                                         |
| Serin (α-amino-β-gidroksipropion kislota)    | $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$                                                   | Ser; Ser     | 228 | -7,5                                    |
| Treonin (α-amino-β-gidroksimoy)              | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$                           | Tre; Thr     | 251 | -28,5                                   |



|                                                                                 |                                                                                           |             |                                                 |                 |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|-----------------|
| kislota)                                                                        |                                                                                           |             |                                                 |                 |
| Sistein ( $\alpha$ -amino- $\beta$ -tiopropion kislota)                         | $\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$                     | Sis; Cys    | 178                                             | -16,5           |
| Metionin ( $\alpha$ -amino- $\gamma$ -metiltiomoy kislota)                      | $\text{CH}_3\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$       | Met; Met    | 283                                             | -9,8            |
| Tirozin ( $\alpha$ -amino- $\beta$ -( <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<br>(sekin qizdir.)<br>340 (tez qizdir.) | -10<br>(5M NS1) |
| V. Geterosiklik aminokislotalar                                                 |                                                                                           |             |                                                 |                 |
| Prolin ( $\alpha$ -pirroli-dinkarbon kislota)                                   |         | Pro;<br>Pro | 205                                             | -86,2           |
| Triptofan ( $\alpha$ -amino- $\beta$ -indolilpropion kislota)                   |        | Tri;<br>Try | 382                                             | -33,7           |
| Gistidin ( $\alpha$ -amino- $\beta$ -5-imadozolilpropion kislota)               |        | Gis;<br>His | 286                                             | -38,5           |

Ammoniyli tuzlarning kationlari kuchli OH-kislota ( $\text{pK}_a=1-3$ ), biqutbli ionlar esa kuchsiz NH-kislotalar ( $\text{pK}_a=9-10$ )dir. Erkin  $\text{NH}_2$ -guruhi bor anion va erkin  $-\text{COOH}$  guruhini tutgan kation biqutbli ion bilan muvozanatda bo'ladi:



Shuning uchun aminokislotalar aminlar va karbon kislotalarga xos reaksiyalarni namoyon qiladi.

$\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\varepsilon$ - va  $\omega$ -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.

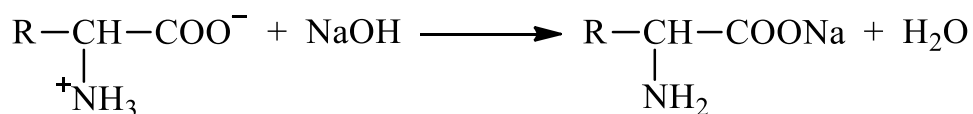
Muvozanatdagi biquatbli ionning konsentratsiyasi ammoniyli tuz kationi va karboksilat anioni konsentratsiyasiga nisbatan eng maksimal bo'lgan pH qiymati aminokislotaning **izoelektrik nuqtasi** deyiladi va u  $pH_i$  bilan belgilanadi.

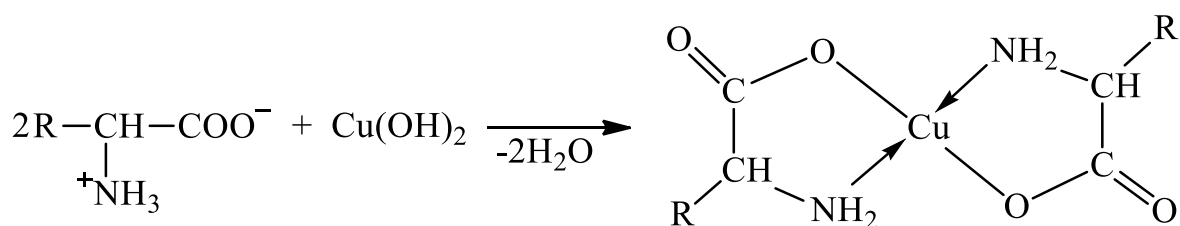
$\alpha$ -Aminokislotalar uchun  $pH_i = 6,1$ . Izoelektrik nuqtada  $\alpha$ -aminokislotaning suvda eruvchanligi eng minimal bo'ladi.  $pH_i$  kattaliklari aminokislota eritmasining elektr o'tkazuvchanligini turli pH qiymatlarida o'lchash bilan aniqlanadi. Izoelektrik nuqtada elektroneytral biquatbli ion elektr maydonidakatodgaham, anodgaham intilmaydi. Ya'ni elektr tokita' sirigai indifferentdir. Shuning uchun aminokislota eritmasidagi biquatbli ionning konsentratsiyasi qanchalik kattabo'lsa, uning elektro'tkazuvchanligi shunchalik kichik bo'ladi.  $pH > pH_i$  bo'lsa aminokislota ammoniyli tuz kationi holdakatodga,  $pH < pH_i$  bo'lganda esa aminokarboksilat anion 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 kislota eritmasining 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.

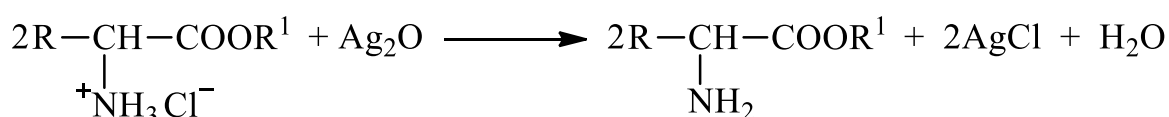
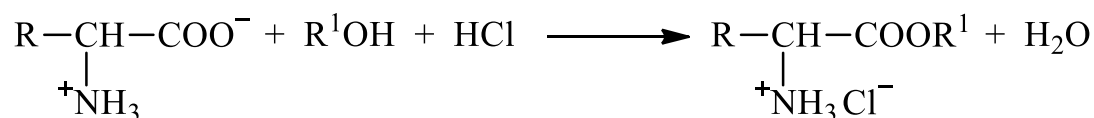
### **Karboksil guruhining reaksiyalari**

**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) ionlari va azot atomlari semipolyar bog' bilan bog'langan. Komplekslar ochiq ko'k rangli xelat birikmalar bo'lib, ishqoriy muhitda barqarordir:



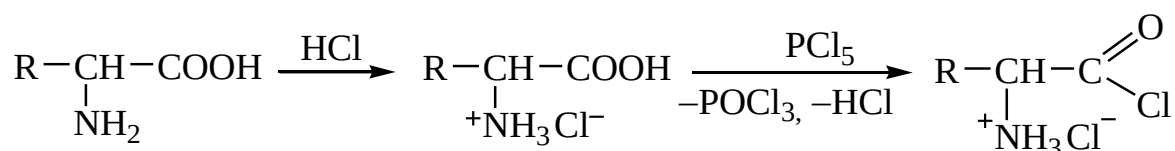


**2. Eterifikatsiya.** Ma'dan kislotalar ishtirokida  $\alpha$ -aminokislotalar va spirtlardan murakkab efirlarning tuzlari hosil bo'ladi. So'ngra bu tuzlardan erkin efirlar olinadi:

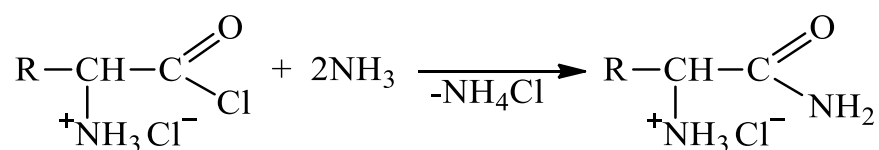


Aminokislotalarning metil va etil efirlari vakuumda oson haydaladigan suyuqliklardir. Shuning uchun bu reaksiya aminokislotalar aralashmasini ajratish uchun ishlatiladi.

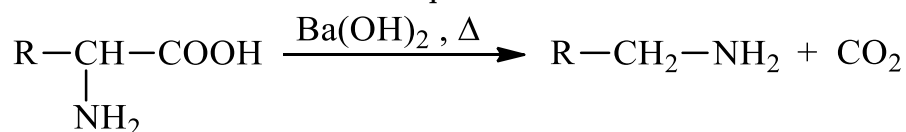
**3.  $\alpha$ -Aminoatsilxloridlarning hosil bo'lishi.**  $\alpha$ -Aminoatsilxloridlarni olish uchun kislotalar muhitda aminokislotalar  $\text{PCl}_5$  ta'sir ettiriladi, chunki uning aminoguruh protonlanganidan so'ng  $\alpha$ -aminokislotalar  $\text{PCl}_5$  bilan reaksiya qayirishadi:



$\alpha$ -Aminoatsilxloridlarning tuziga ammiak ta'sir ettirganda aminokislotalar amidining tuzi hosil bo'ladi:

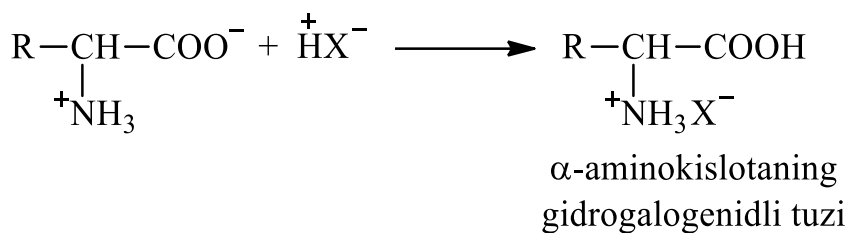


**4. Dekarboksillanish.** Kristall holidagi aminokislotalar yuqori haroratda qaynaydigan erituvchilar yoki baritli suv bilan qizdirilganda dekarboksillanib tegishli birlamchi aminlarni hosil qiladi:

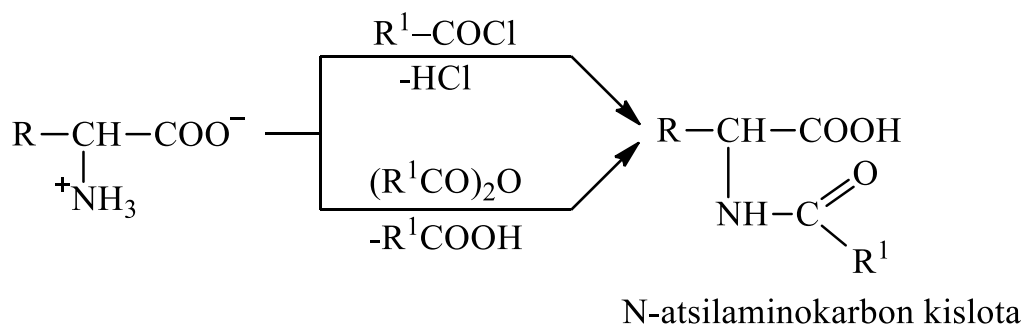


### Aminoguruhning reaksiyalari

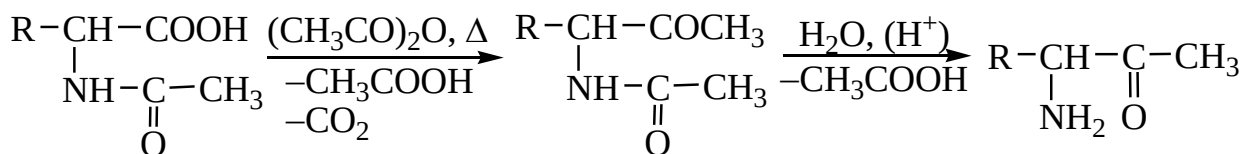
#### 1. Tuzlarning hosil bo'lishi:



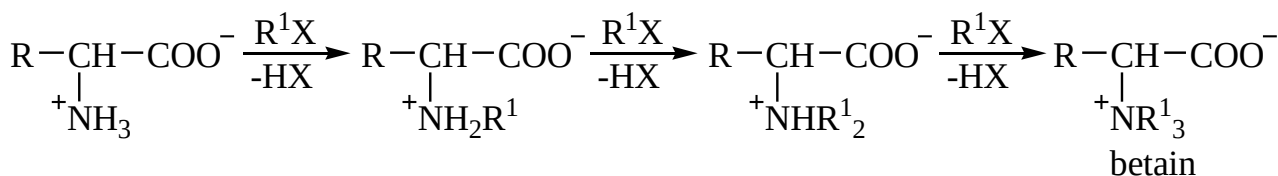
**2. Atsillanishi.** Aminokislotalarning aminoguruhlari hatto xona haroratida ham xlorangidrid va angidridlar bilan atsillanadi:



Yuqori haroratda N-atsetilaminokarbon kislota va sirka angidrididan  $\alpha$ -aminoketonlar hosil bo'ladi:

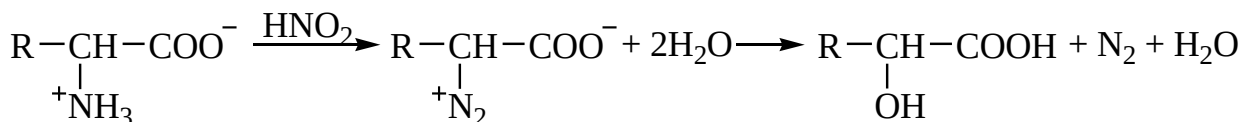


**3. Alkillanishi.** Aminokislotalarni galogenalkanlar bilan alkillab, N-mono-, N, N-di- va N,N,N-trialkilhosilalar olinadi. Trialkilhosilalar (to'rtlamchi ammoniy asoslar) ning ichki tuzlariga **betainlar** deyiladi:



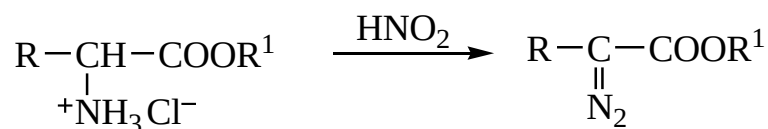
Bir qator alkillangan aminokislotalar peptidlar sintezida va oqsillarning birlamchi tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

**4. Nitrit kislotaning ta'siri.** Aminokislotalar nitrit kislotasi ta'sirida oldin diazotirlanadi, keyin diazoniyl tuzining parchalanishidan gidroksikislota hosil bo'ladi va azot ajraladi:



Bu reaksiyada ajraladigan azotdan eritmalarda  $\alpha$ -aminokislotalarni miqdoriy aniqlashda foydalaniladi (D. Van Slayk, 1910-yil).

$\alpha$ -Aminokislotalar murakkab efirlarining tuzlarini diazotirlaganda diazoefirlar hosil bo'ladi:

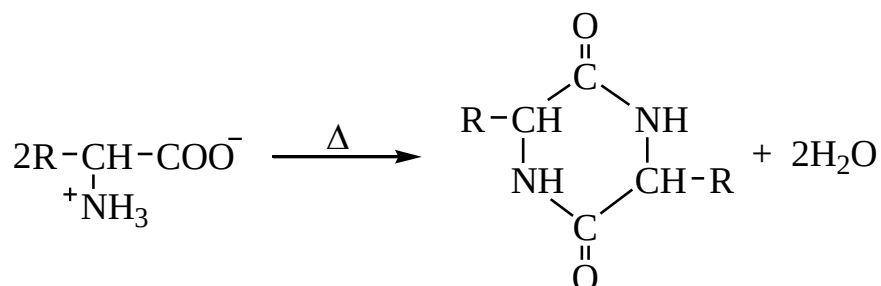


Diazoefirlar – sariq rangli, portlovchi moddalar bo‘lib, organik sintezda ishlatiladi.

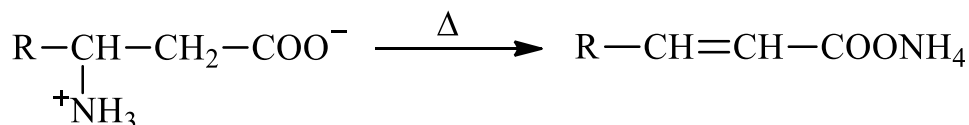
***Bir vaqtning o‘zida ham amino, ham karboksil ishtirokidaboradigan reaksiyalar***

**1. Aminokislotalarning qizdirishga munosabati:**

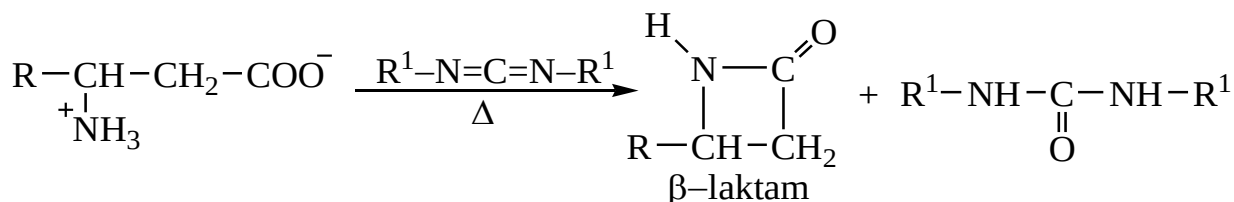
$\alpha$ -Aminokislotalar qizdirilganda halqali amidlar – diketopiperazinlar hosil bo‘ladi:



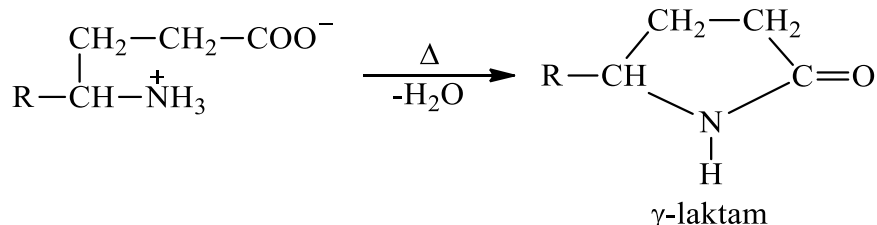
$\beta$ -Aminokislotalar termik beqaror bo‘lib, qizdirilganda ammiakni ajratadi va to‘yinmagan karbon kislotalarning ammoniyli tuzini hosil qiladi:



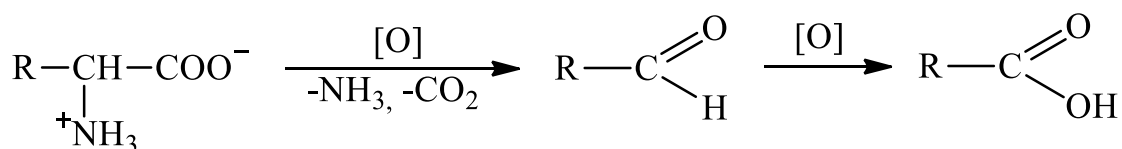
Maxsus reagentlar (masalan, karbodiimidlar) ni qo‘llab,  $\beta$ -aminokislotalarni  $\beta$ -laktamlarga aylantirish mumkin:



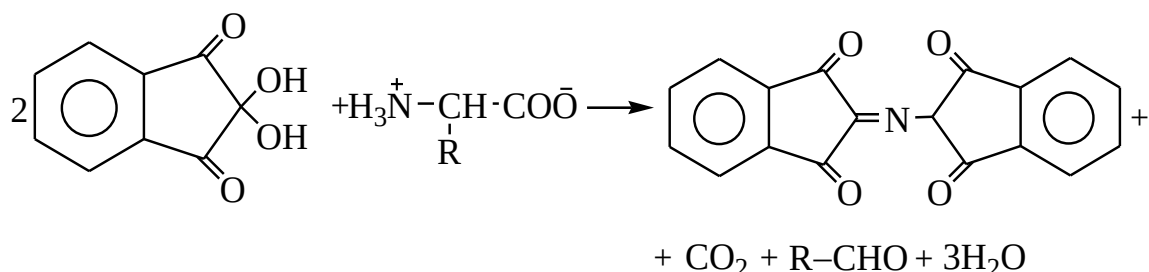
$\gamma$ - va  $\delta$ -Aminokislotalar qizdirilganda laktamlarni juda oson hosil qiladi:



**2. Oksidlanishi**  $\alpha$ -Aminokislotalar kuchli oksidlovchilar ta’sirida karbon kislotalarni hosil qiladi:



**3. Ningidrin reaksiyasi.**  $\alpha$ -Aminokislotalar ningidrin (indantrion-1,2,3 gidrati) bilan ko'k-binafsha rang beradi:

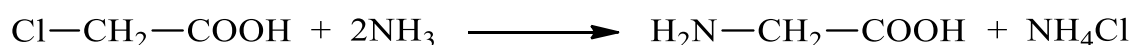


Bu  $\alpha$ -aminokislotalar uchun xos sezgir reaksiya bo'lib, ularni sifat va miqdori aniqlashda ishlatiladi.

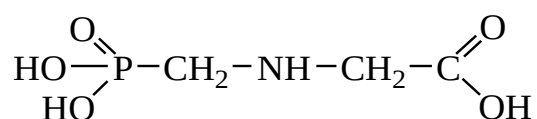
### Muhim vakillari

**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.

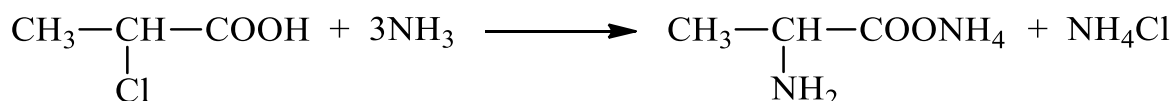
U xlorsirka kislota va ammiakning suvdagi konsentrlangan eritmasidan sintez qilinadi:



Glitsin peptidlarning sintezida, tibbiyotda tinchlantiruvchi dori sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Bulardan eng muhimi **raundan** (glifosfat) gerbitsididir:

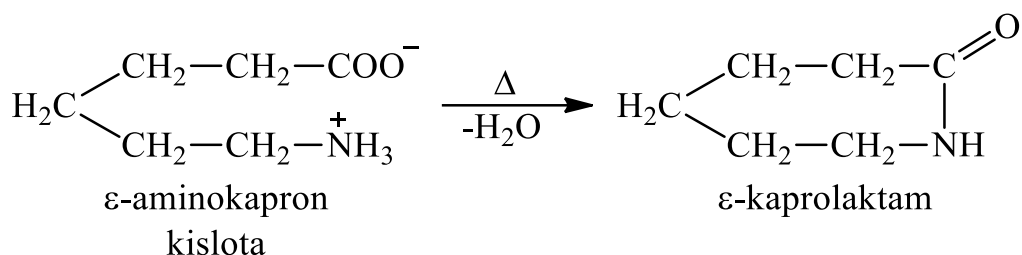


**$\alpha$ -Alanin** – barcha organizmlarda erkin holda va oqsillar tarkibida uchraydigan, suvda eriydigan, kristall modda bo'lib,  $\alpha$ -xlorpropion kislota ammonoliz qilib olinadi:

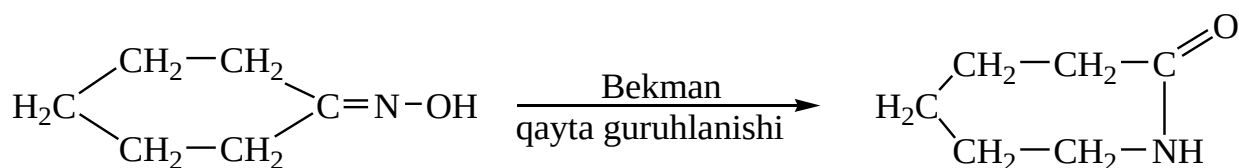


L-alanin peptidlar sintezida, uning boshqa aminokislotalar bilan aralashmasi esa tibbiyotda kasallarning ovqatiga qo'shish uchun ishlatiladi.

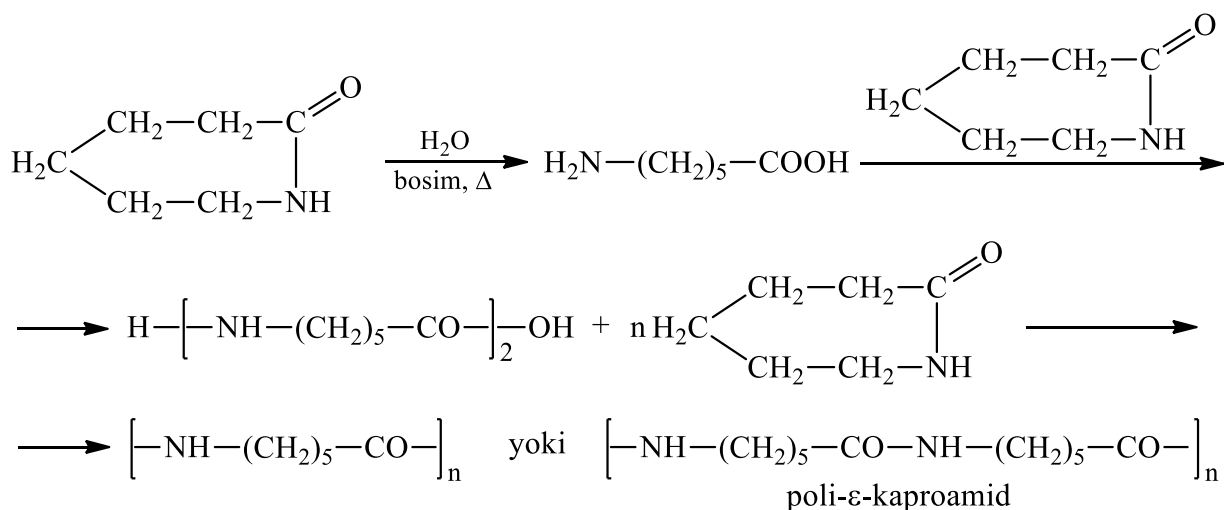
**$\epsilon$ -Aminokapron kislota** – suvda yaxshi eriydigan, rangsiz gigroskopik kristall modda bo'lib, kapron sintetik tolasini olishda muhim xomashyodir. Uning degidratlanishidan  $\epsilon$ -kaprolaktam hosil bo'ladi:



***ε-Kaprolaktam*** 68<sup>0</sup>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:

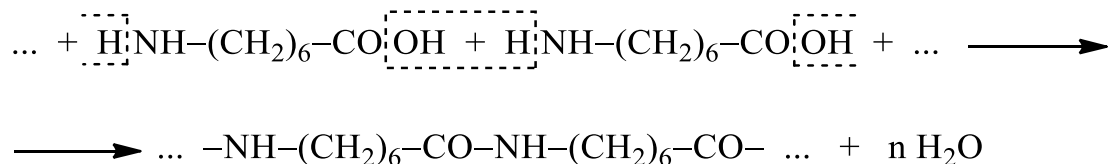


ε-Kaprolaktamning 240–270<sup>0</sup>C da suv initsiatorligida polimerlanishi yoki ε-aminokapron kislota ning polikondensatlanishi natijasida poli-ε-kaproamid hosil bo'ladi:



Poli-ε-kaproamiddan kapron sintetik tolasi ishlab chiqariladi.

***ω-Aminoenant kislota*** ning 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 kislotalarining 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) molekulasi faqat  $\alpha$ -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 guruhlariga 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 aminokislotalari 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 xossalriga 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 guruhlariga 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 kislotalarga gidrolizlanadi.

**Glikoproteidlar** – suvda erimaydigan, ishqorlarning suyultirilgan eritmalarida esa eriydigan proteidlar bo'lib, oddiy oqsillar va uglevodlarga gidrolizlanadi.

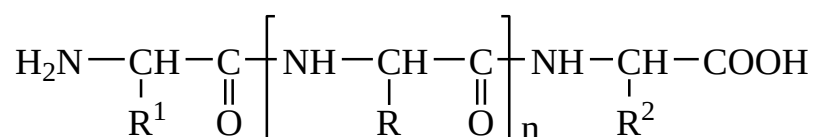
**Lipoproteidlar** – oqsil va lipidlarga gidrolizlanadi.

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.

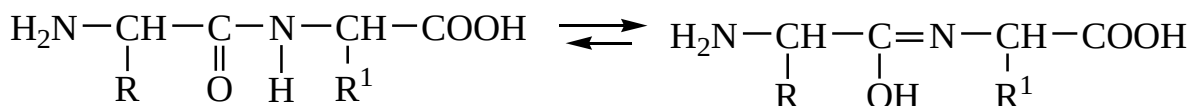
### 23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi

Peptid va oqsillar bir-biridan faqat o'lchami bilangina farq qiladigan, o'xshash tuzilishli birikmalardir. Peptidlar ham, oqsillar ham  $\alpha$ -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:



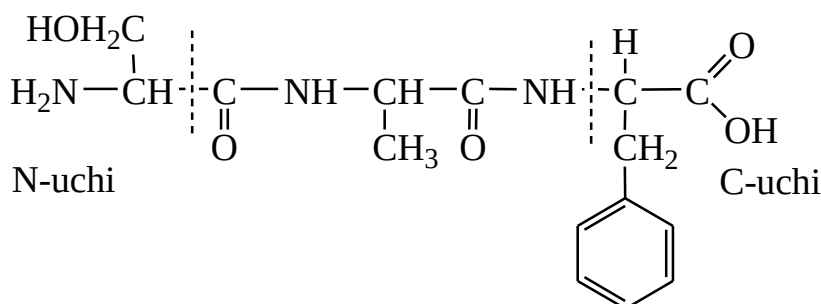
Peptid bog'lanishlarda yenol shaklining mavjudligi polipeptid zanjirining reaksiya qobiliyatini kuchaytiradi. Peptid va oqsillar molekulalarida peptid bog'idan tashqari disulfid ( $-\text{S}-\text{S}-$ ), vodorod va boshqa bog'lar ham mavjud.

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  $\alpha$ -aminoguruhi bor chap tomoni uning N-uchi, erkin  $\alpha$ -karboksil guruhi bor o‘ng tomoni esa C-uchi deyiladi:

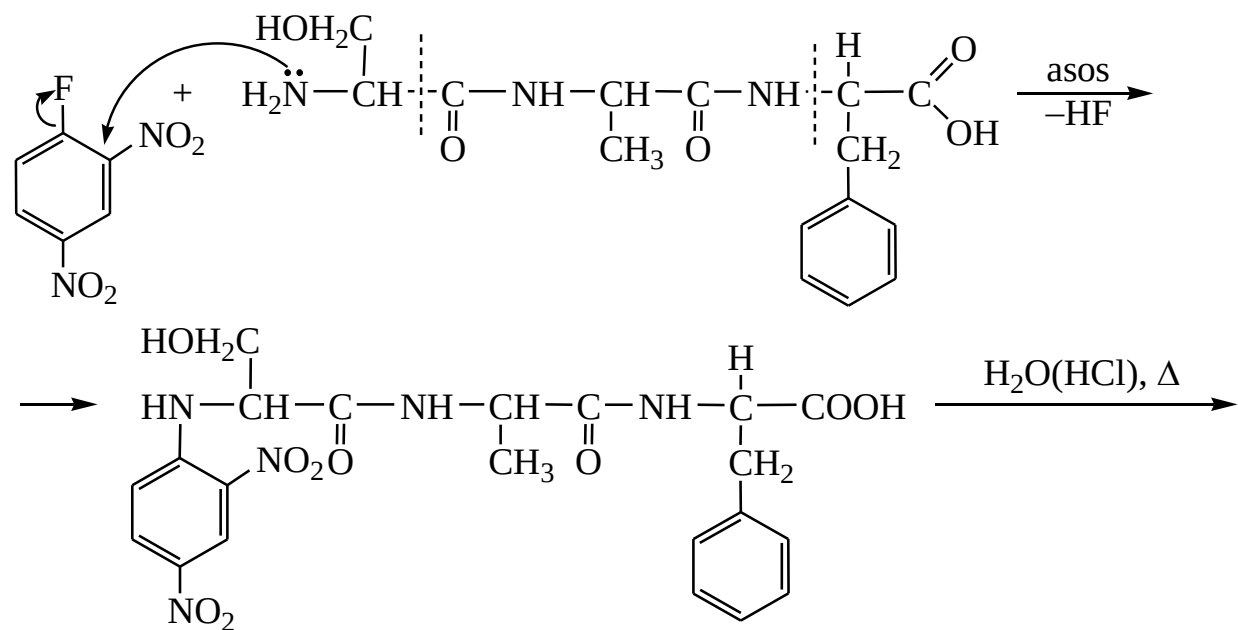


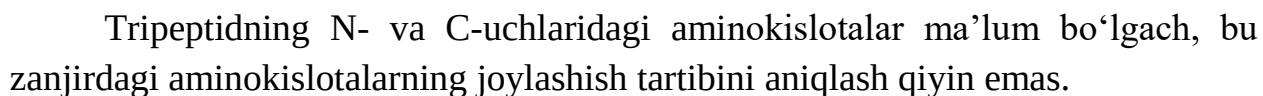
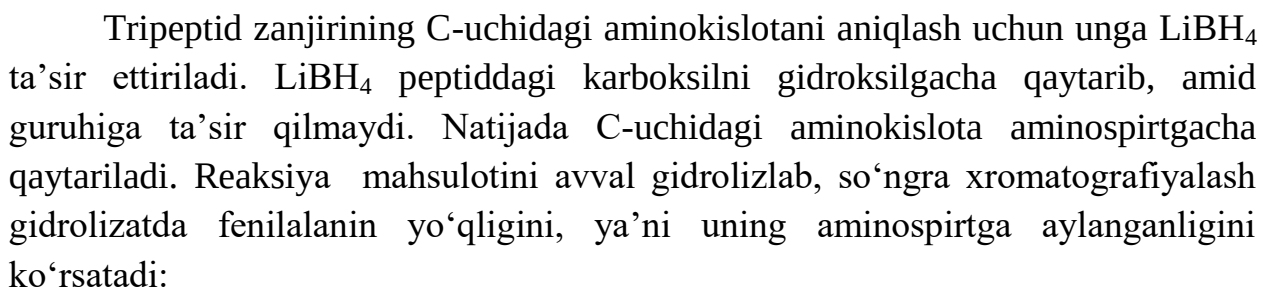
serilalanilfenilalanin (Ser-Ala-Phe)

Uchta 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  $\alpha$ -aminokislotalarning 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:



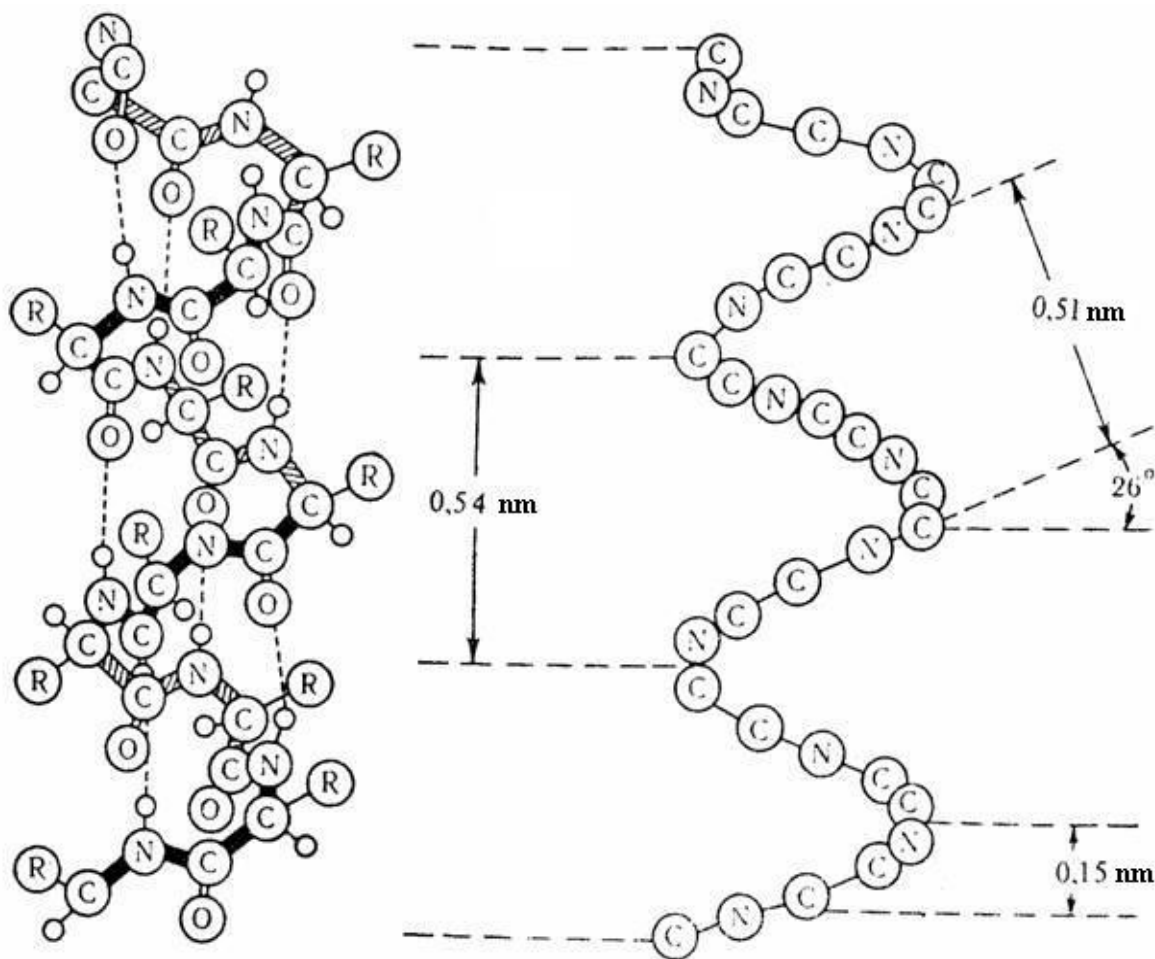


Oqsillarning birlamchi tuzilishi ularning barcha xossalari tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirining fazoda joylashishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining oʻzaro joylashishiga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralsimon buralgan boʻladi. Spiral oʻramlari vodorod bogʻlar orqali bir-biriga tortilib turadi. Natijada pishiq va mustahkam tuzilish hosil boʻladi. Vodorod bogʻlar tufayli hosil boʻladigan polipeptid zanjirining spiral konfiguratsiyasi oqsil tuzilishining ikkilamchi tartibi yoki oqsillarning ikkilamchi tuzilishi deyiladi. Oqsillar molekulasining ikkilamchi strukturasi hosil boʻlishida  $>C=O$  va  $>N-H$  guruhlar oʻrtasidagi vodorod bogʻlar hosil boʻladi. Vodorod bogʻlar kovalent bogʻga nisbatan ancha kuchsiz boʻlsa ham, ular sonining koʻpligida hosil boʻlgan spiralning mustahkamligini taʼminlaydi.

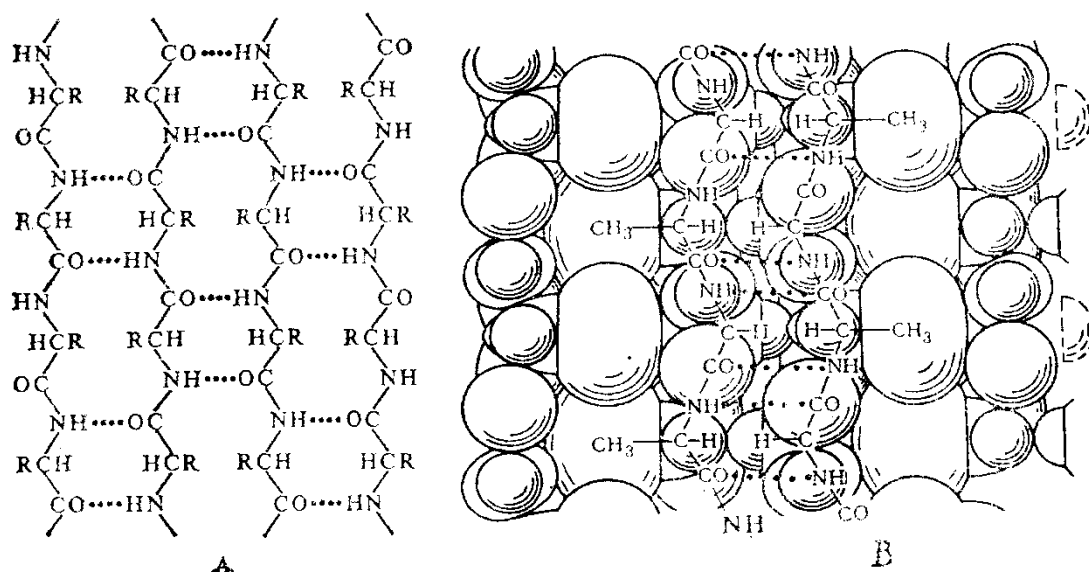
304

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  $\alpha$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -strukturaga ega bo'ladi.



23.1-rasm. Polipeptid zanjirning  $\alpha$ -spirallanishi

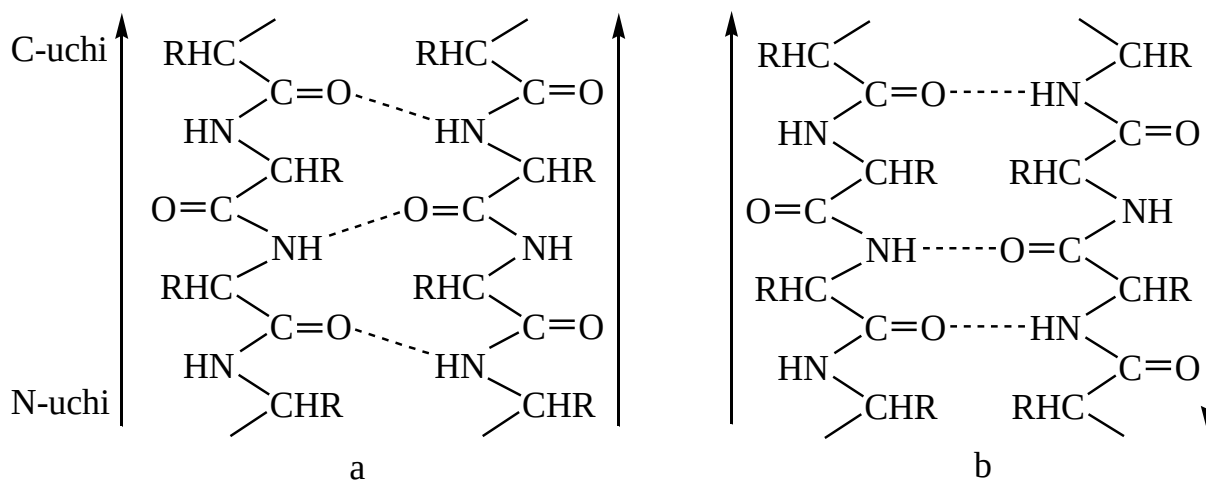


23.2-rasm. Oqsillarning  $\beta$ -strukturasi

A –  $\beta$ -strukturaning hosil bo‘lishi

B – ipak fibroinining tuzilishi

$\beta$ -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.  $\beta$ -struktura: parallel (a) va antiparallel (b) zanjirlar

### 23.2.4. Oqsillarning uchlamchi strukturasi

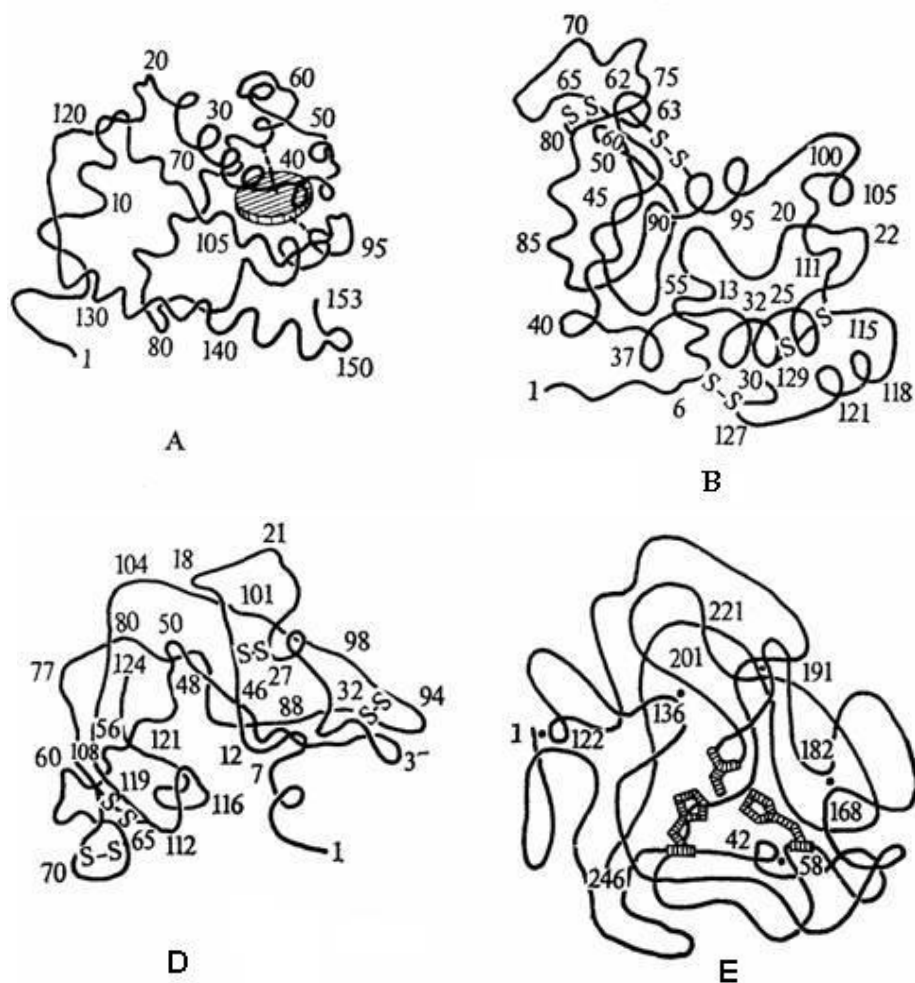
Oqsillarning **uchlamchi strukturasi** deyilganda, polipeptid zanjirining ixcham (yig‘iq) fazoviy konformatsiyasi tushuniladi.

Masalan, qon zardobi albumini molekulasini faqat  $\alpha$ -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).

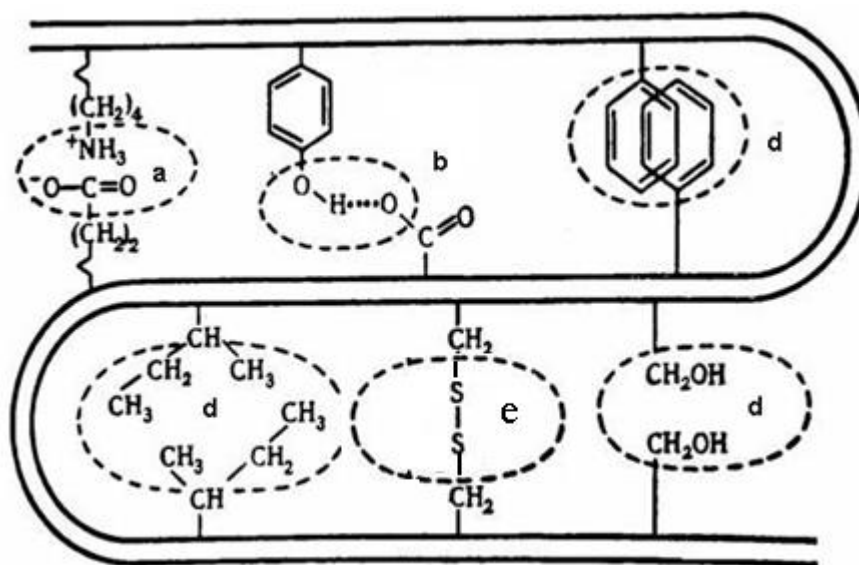
Oqsil molekullarning uchlamchi strukturasi saqlab turishda kovalent (disulfid) bog'lar hal qiluvchi rol o'ynaydi. Lekin polipeptid zanjir qismlarining bir-biriga yaqinlashishi bilan kelib chiqadigan radikallararo (ion, vodorod va boshqa tartibdagi) bog'lanishlar ham muhim ahamiyatga ega.



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, dehidrogenazalarda ko'rish mumkin.



23.5-rasm. Polipeptid zanjirdagi aminokislotalar radikallari o'rtasidagi bog'lanish tiplari: a – elektrostatik bog'lanish; b – vodorod bog'lanish; c – gidrofob o'zaro ta'sir; 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 500dan 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.

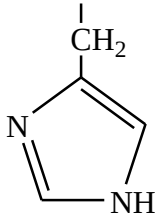
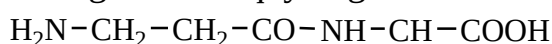
Oqsillar yuqori harorat ( $50-60^{\circ}\text{C}$ dan yuqori), bosim, ionlashtiruvchi nurlanish, ultratovush singari fizik ta'sirlar, shuningdek, kuchli ishqoriy yoki kislotali muhit, og'ir metallarning tuzlari, organik erituvchilar va boshqalar ta'sirida denaturatsiyaga uchraydi. Oqsil denaturatsiyasi jarayonida uning birlamchi tuzilishi saqlanib, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishlari buziladi. Natijada ma'lum fazoviy konfiguratsiyaga ega bo'lgan oqsil molekulasini 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 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  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

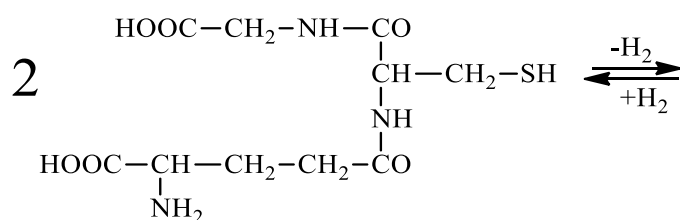
**Karnozin.** Bu dipeptid bo'lib tarkibi  $\beta$ -alanin va  $\alpha$ -gistidin qoldig'idan iborat. Uning tuzilishi quyidagicha:



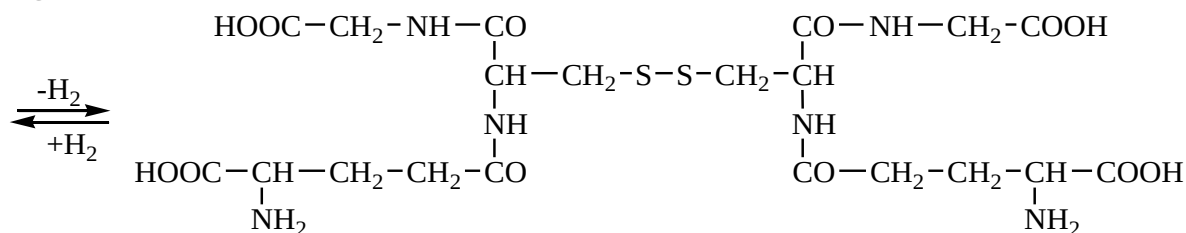
Karnozin odam va hayvonlar mushagida uchraydi. U mushak shirasining bufer sig'imi o'zgarishidan saqlanib turishida alohida ahamiyatga ega. Shuningdek, u mushaklarda uglevodlarning fosforlanib parchalanishini, ya'ni ularning energiya manbai sifatida oksidlanishini muvofiqlashtiradi.

**Glutation**( $\gamma$ -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:



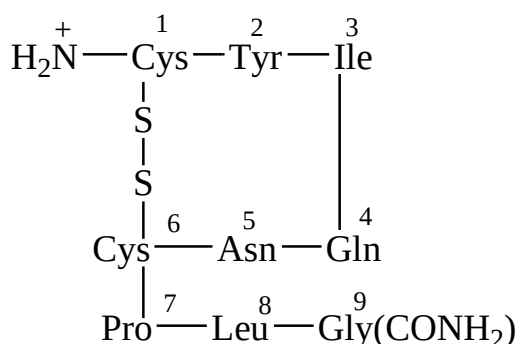
SH-glutation



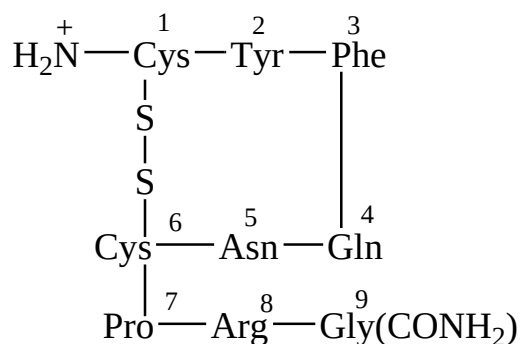
S-S-glutation

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



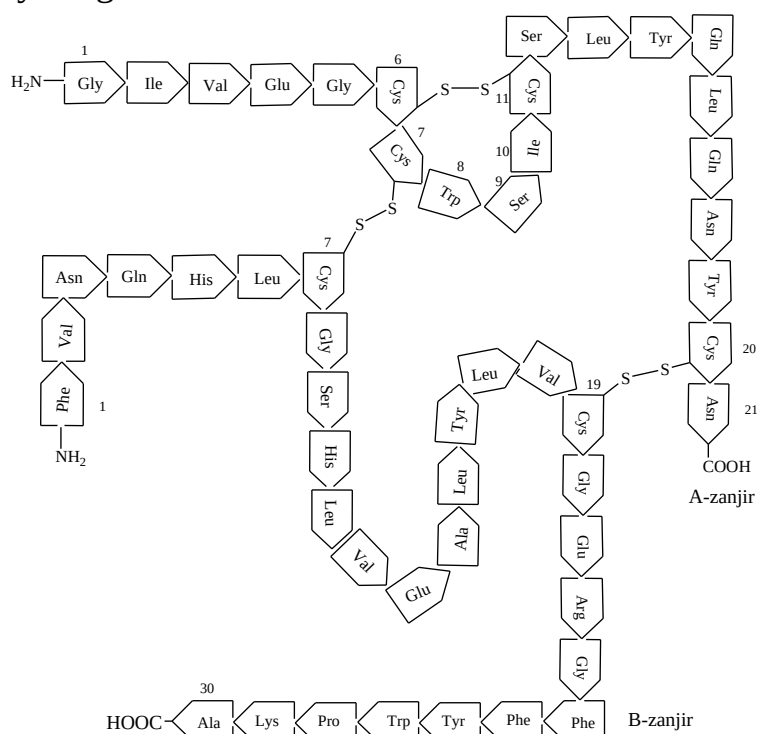
Vazopressin

Oksitotsin va vazopressinning birlamchi strukturasi o'zaro o'xshash, faqat ikkita aminokislota qoldirlari bilan bir-biridan farq qiladi. Oksitotsindagi izoleysin(3) va leysin(8) aminokislota qoldirlari o'rniga vazopressin gormonida fenilalanin(3) va arginin (8) qoldirlari 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 kislota 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  $\alpha$ - aminokislota dezaminlanadi, dekarboksilanadi. Oksidlangan ningidrin qaytarilgan ningidrinning ikkinchi molekulasi bilan ammiak ishtirokida birikib **binafsha ko'k** rangli kondensatsiyalangan mahsulot hosil bo'ladi.

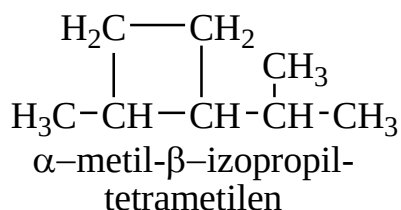
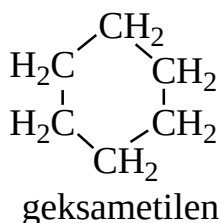
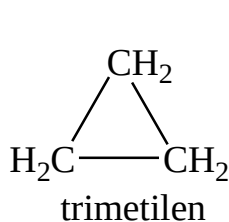
## 24-BOB. ALISIKLIK BIRIKMALAR

Alisiklik birikmalar xossalari bilan alifatik qator birikmalarga o'xshash bo'lgan halqali birikmalardir.

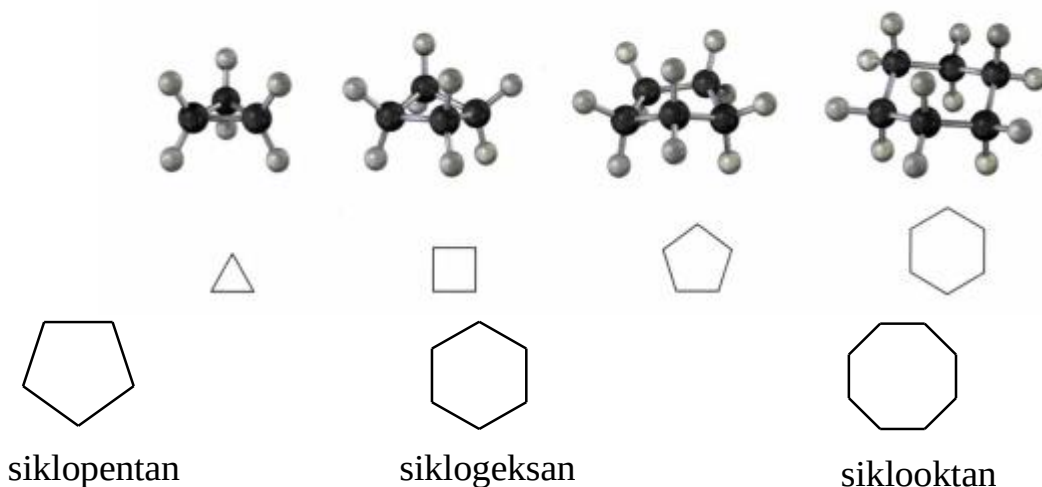
### 24.1. Tabiiy manbalari, sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi

Alisiklik birikmalar halqasidagi uglerod atomlarining soniga qarab *uch-*, *to'rt-*, *besht-* 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.

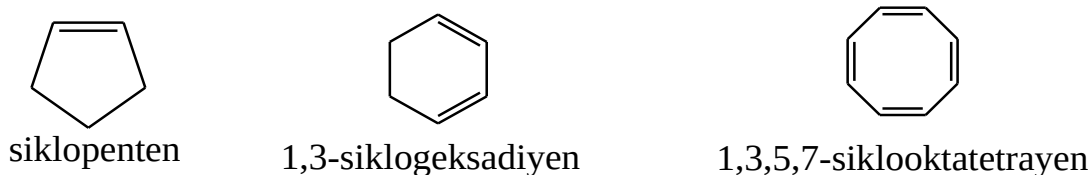
Ratsional nomenklaturada sikloalkanlar **polimetilenlar** deb aytiladi va ularni halqadagi metilen guruhlarining soniga (tri, tetra, penta, geksa va hokazo) qarab nomlanadi. Agar halqada o'rinbosar bo'lsa, uning nomi asosiy halqa nomidan oldin aytiladi:



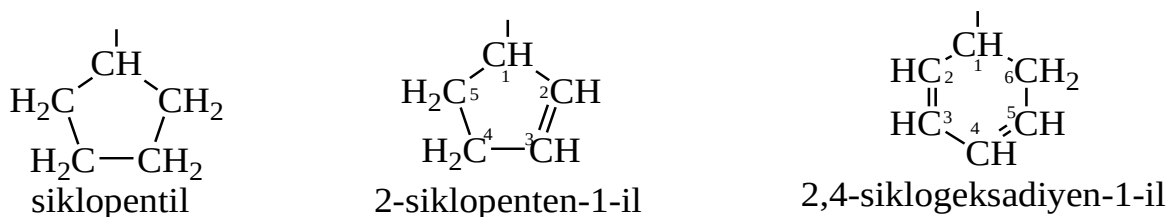
Sistematik nomenklaturaga binoan **sikloalkanlarning** nomi **siklo** old qo‘shimchasi va tegishli alkan nomidan hosil qilinadi:



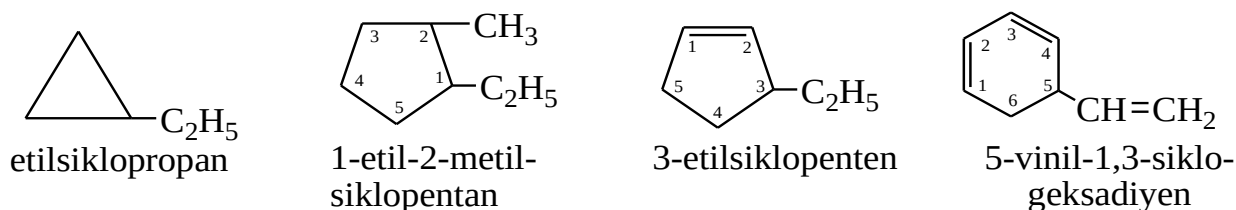
To‘yinmagan monosiklik uglevodorodlarning nomlari tegishli sikloalkan nomidagi *-an* qo‘shimchasini *-yen*, *-diyen* va hokazoga almashtirish bilan hosil qilinadi. Qo‘sh bog‘larning holati iloji boricha eng kichik raqamlar bilan belgilanadi:



Sikloalkanlarning bir valentli radikallari *-il*, to‘yinmagan monosiklik uglevodorodlarning bir valentli radikallari esa *-yenil*, *-diyenil* va hokazo qo‘shimchalarga ega:

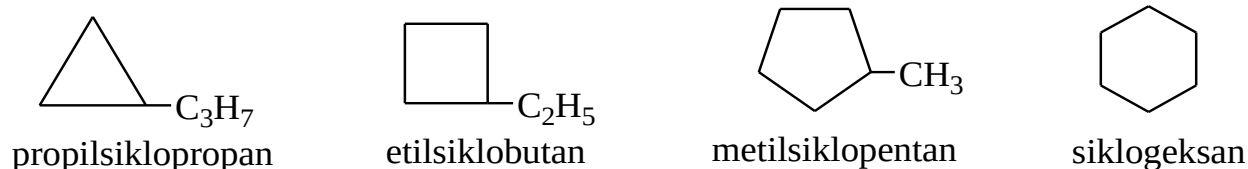


Almashingan alisikllar quyidagicha raqamlanadi va nomlanadi:

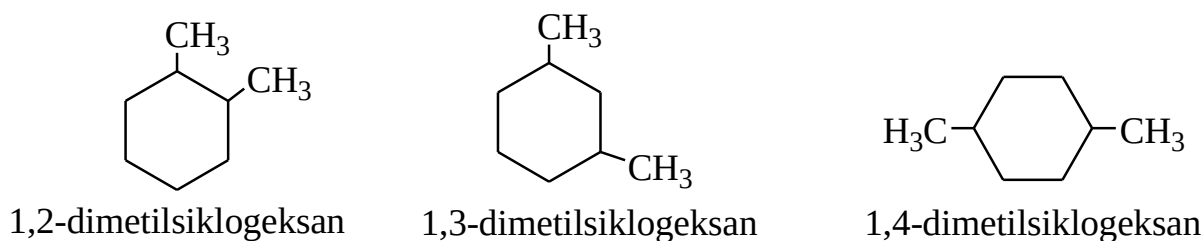


Alisiklik uglevodorodlarning gomologlari va hosilalari uchun strukturaviy izomeriyaning quyidagi turlariga xos:

1. Halqaning katta-kichikligiga bog‘liq izomeriya:



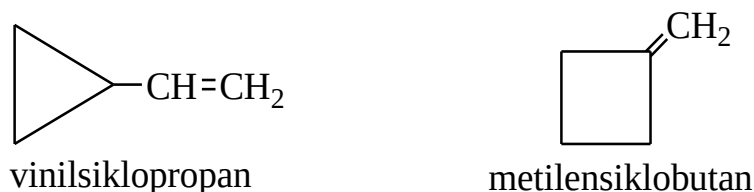
2. Halqadagi o‘rinbosarlarning holati bilan bog‘liq izomeriya:



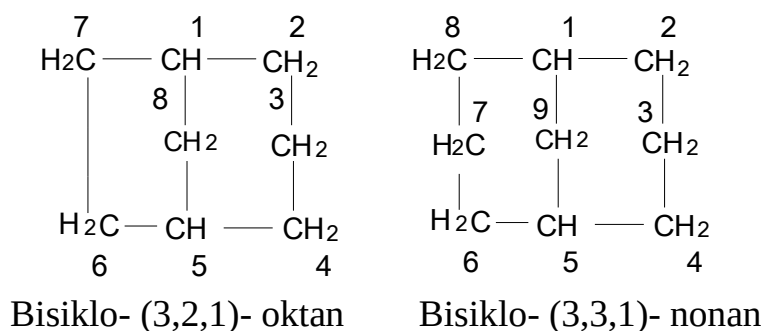
3. Yon zanjirlar izomeriyasi:



4. Qo‘sh bog‘ning holati bilan bog‘liq izomeriya:



Bisiklik uglevodorodlarning tuzilishi quyidagicha ifodalanadi:



Monoalmashingan, shuningdek, 1,1-dialmashingan 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 1dan 5gacha 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 metologofatsial 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 C<sub>8</sub> 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.

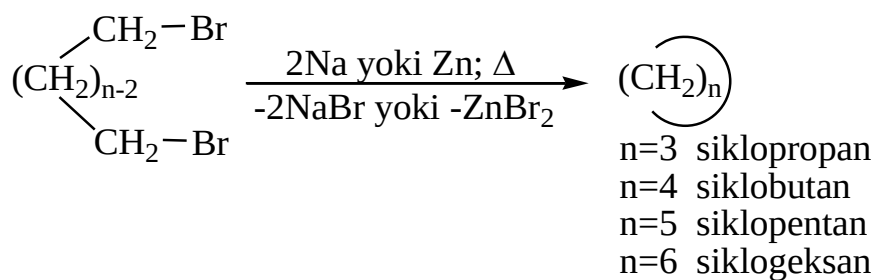
## **24.2. Olinish usullari**

Ba'zineftlartarkibidako'pmiqdorda (Boku neftida 80% gacha) sikloalkanlar (siklopentan, siklogeksanvaularninggomologlari), ozmiqdordabuuglevodorodlarningkarbonkislotalari (naftenkislotalar) uchraydi. Shuning uchun sanoatda kerakli siklogeksan va metilsiklogeksan neftdan fraksiyalab haydash usuli bilan olinadi. Sikloalkanlarning sintetik olinishi umumiy va maxsus usullarga bo'linadi.

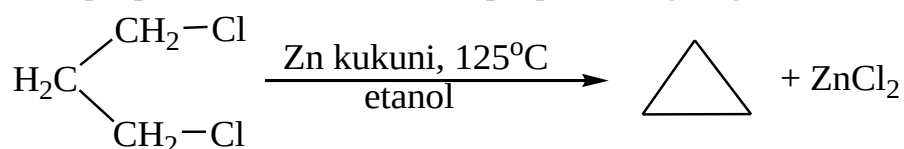
### **Umumiy usullar**



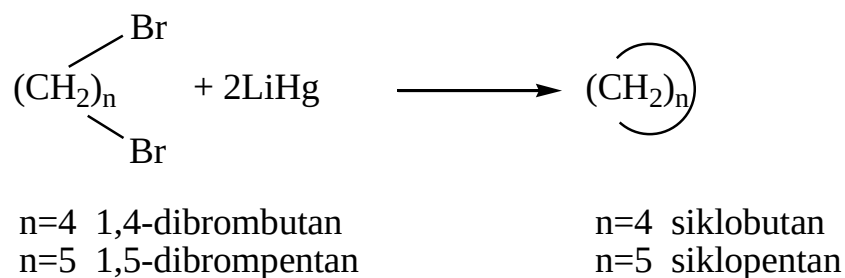
1. Digalogenlarni natriy (Freynd, 1882-yil) yoki rux (G. G. Gustavson, 1887-yil) bilan degalogenlash:



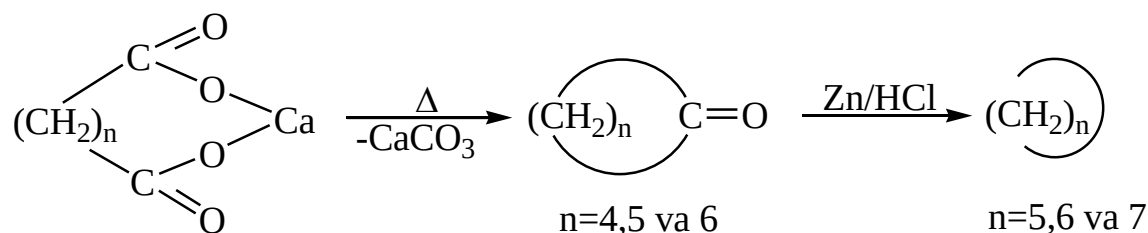
Siklopropan sanoatda 1,3-dixlorpropanni degalogenlash bilan olinadi:



2. Siklobutan va siklopentanni olish uchun 1,4- va 1,5-dibromalkanga litiy amalgamasi ta'sir ettiriladi (Konner, Uilson, 1967-yil):

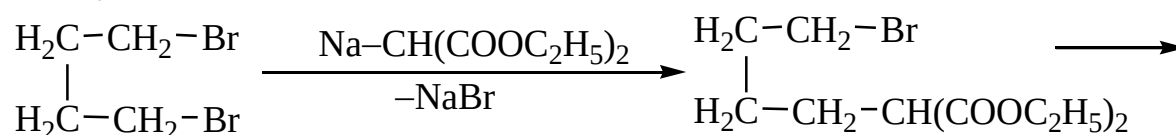


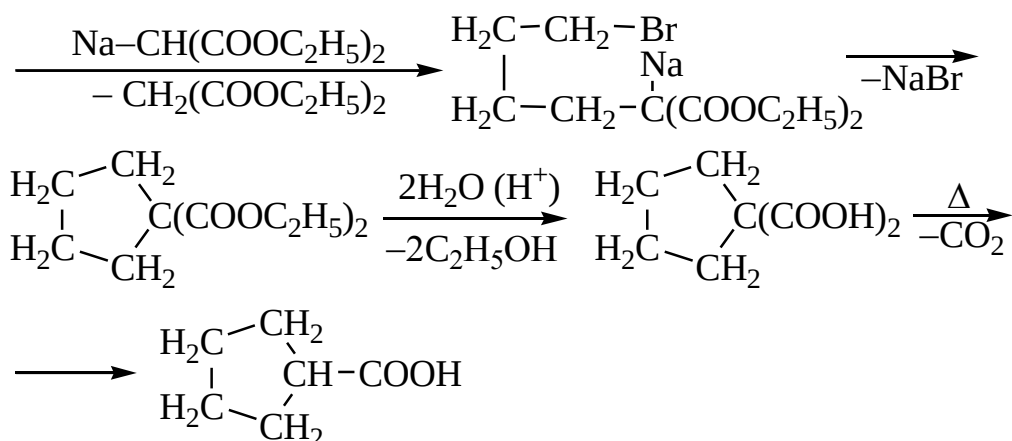
3. Besh, olti va yetti a'zoli alisikllar dikarbon kislotalar kalsiyli va bariyli tuzlarini piroliz qilish bilan olinadi (Vislitsenus, 1893-yil). Hosil bo'lgan halqali keton tegishli uglevodorodgacha qaytariladi:



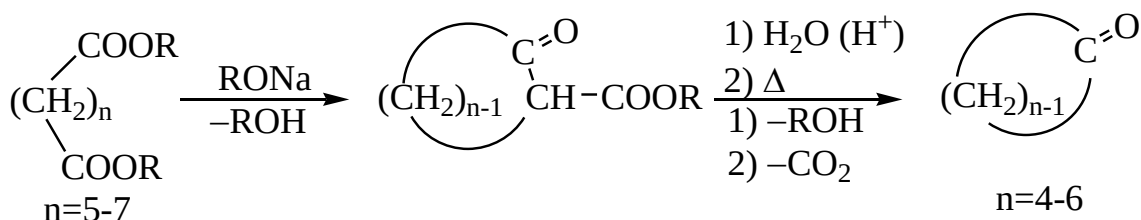
Rujichka 1928-yilda dikarbon kislotalarning toriyli va seriyli tuzlarini piroliz qilib, katta (30 va undan ortiq uglerodi bor) sikllarni ham sintez qildi.

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:

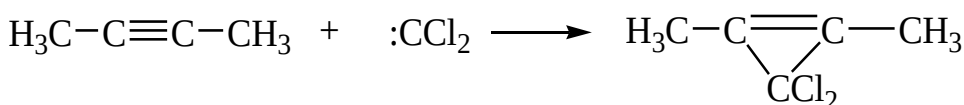
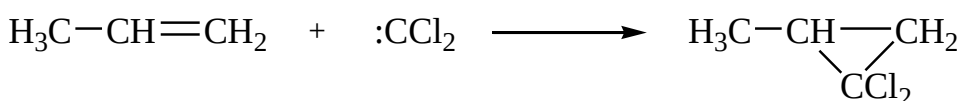
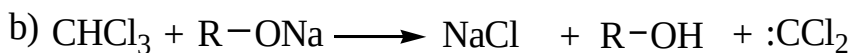
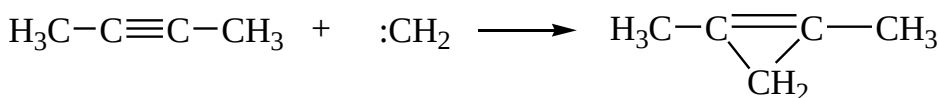
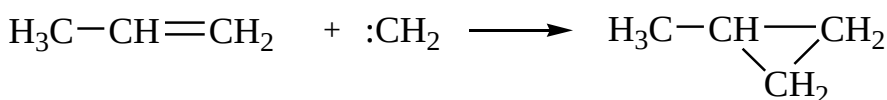
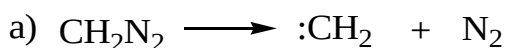


### Maxsus usullar

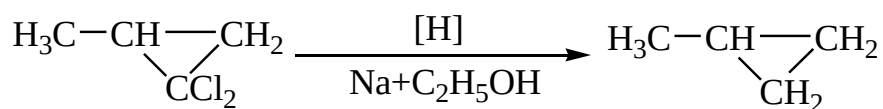
#### Siklopropanlarning olinishi

Sikloalanlarni (siklopentan, siklogeksan va ularning hosilalarini) birinchi marta **V.V.Markovnikov Boku** nefti tarkibidan ajratib olgan.

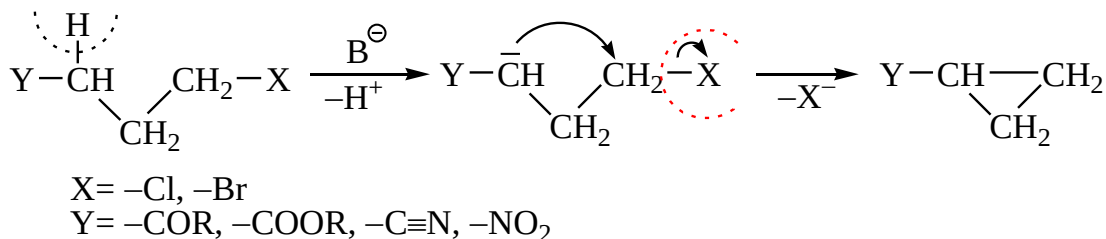
1. Alken yoki alkinlarga karbenlarning birikishi (siklobirikish):



Yuqori unum bilan hosil bo'ladigan galogenalkilsiklopropan va galogenalkilsiklopropenlar qaytarilganda alkilsiklopropanlarga aylanadi:

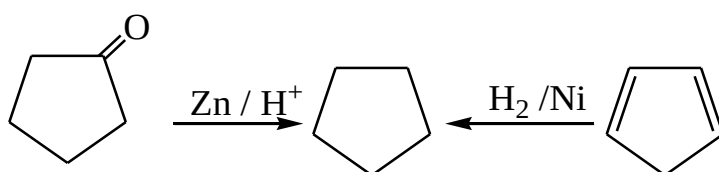


2. Elektrofil guruhlari bor  $\beta$ -almashingan birikmalarni degalogenlash:



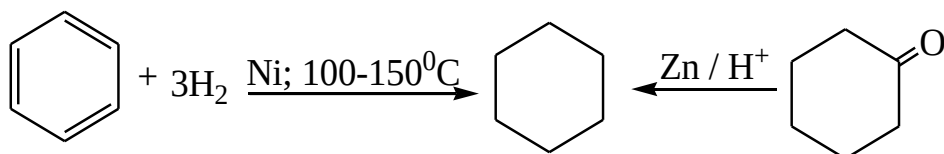
### Siklopentanning olinishi

Sintetik siklopentan uning kislorod tutgan yoki to'yingan hosilalaridan olinadi:



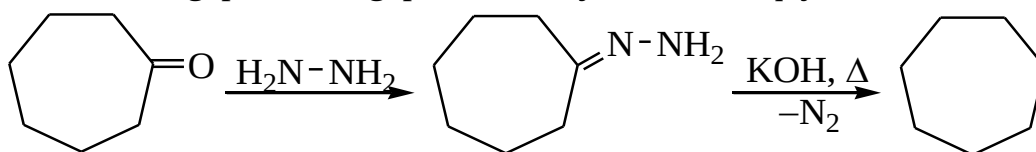
### Siklogeksanning olinishi

Siklogeksan va uning gomologlari tegishli aromatik uglevodorodlarni katalitik hidrogenlash 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

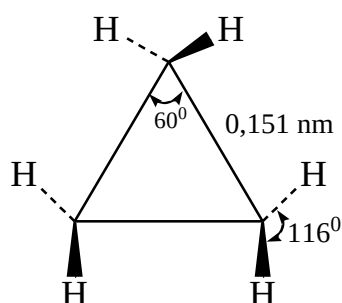
Sikloalkanlar gomologik qatorning birinchi va ikkinchi vakili (siklopropan va siklobutan) – gaz, 5 tadan 10 tagacha uglerodi bor birikmalar – suyuqlik, yuqori sikloalkanlar esa qattiq moddalardir. Sikloalkanlarning solishtirma og'irligi tegishli alkanlarnikiga nisbatan katta, qaynash va suyuqlanish harorati esa yuqoridir. (24.4-jadval):

**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**

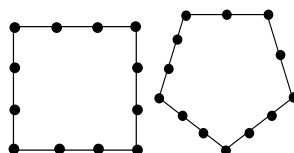
Siklopropan teng tomonli uchburchak tuzilishiga ega yagona tekis karbosikl bo'lib, halqasiosonuziladi:



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 chiziqli yo'nalishda emas, balki undan tashqarida qisman qoplaydi. Buning natijasida o'z tabiati va mustahkamligiga ko'ra  $\delta$ - va  $\pi$ -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.

**Siklododekan** notekis to'rtburchak, siklotridekan esa notekis beshburchak shakliga ega:



siklododekan

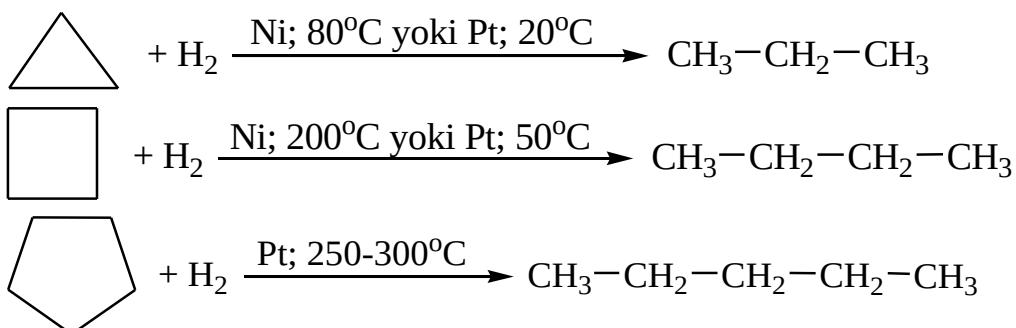
siklotridekan

12 tadan ko'p a'zoli alisikllar katta konformatsion harakatchanlikka ega. C–C bog'lar atrofida aylanishning deyarli erkinligi natijasida bu makrosikllarda sis-trans-izomerlar mavjud bo'la olmaydi, bularda muayan konformatsiyalarni aniqlash ham qiyin.

## 24.5. Kimyoviy xossalari

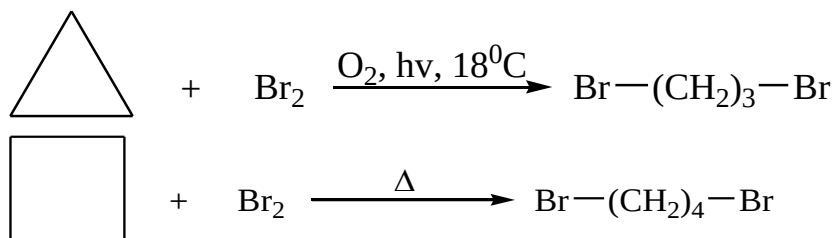
Sikloalkanlar uchun asosan halqaning ochilishi, halqaning torayishi va kengayishi, shuningdek, vodorod atomlarining almashinishi bilan boradigan reaksiyalar xos.

**Katalitik gidrogenoliz.** Vodorodning katalitik birikishi alisiklning barqarorligiga qarab turli sharoitda boradi:

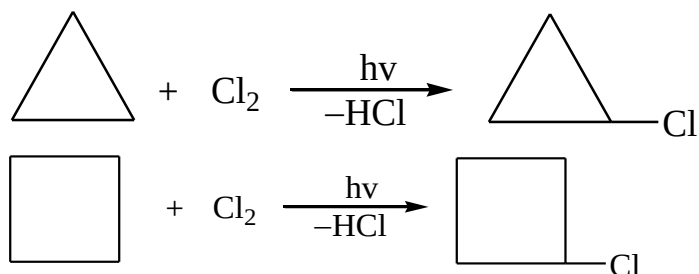


Siklogeksandan boshlab siklanlar gidrogenoliz reaksiyasiga kirishmaydi.

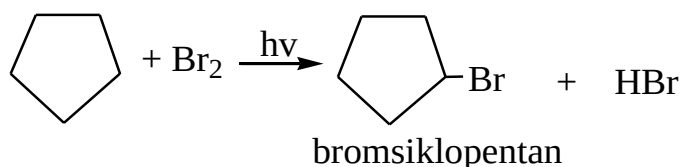
**Galogenlarning ta'siri.** Brom siklopropanga kislorod va nur ishtirokida, siklobutanga esa qizdirilganda birikadi:



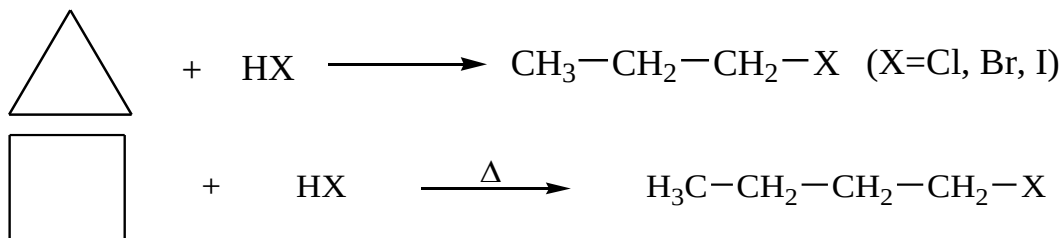
Siklopropan va siklobutanni xlorlaganda vodorod atomlari almashinadi:



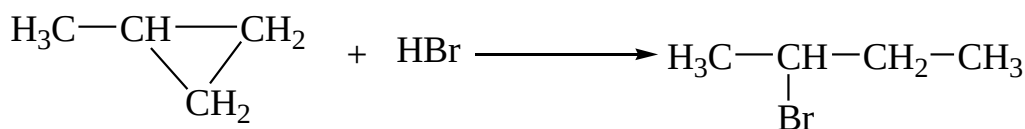
Siklopentan va yuqori sikloalkanlarni galogenlaganda, faqat vodorod atomlari almashinadi:



**Gidrogalogenlash.** Siklopropan vodorod galogenidlarni oson, siklobutan esa qiyin biriktiradi:

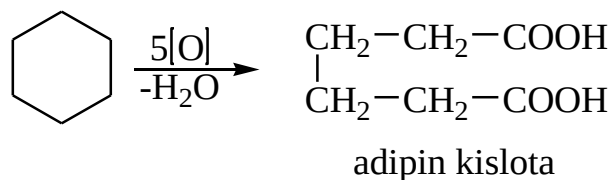


Vodorod galogenidlar siklopropaning gomologlariga V.V. Markovnikov qoidasiga muvofiq ionli mexanizmida birikadi:

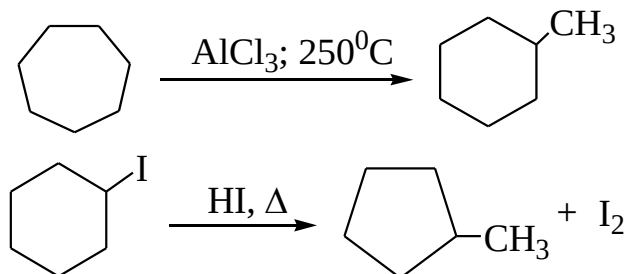


Siklopentan, siklogeksan va yuqori sikloalkanlar vodorod galogenidlarni biriktirmaydi.

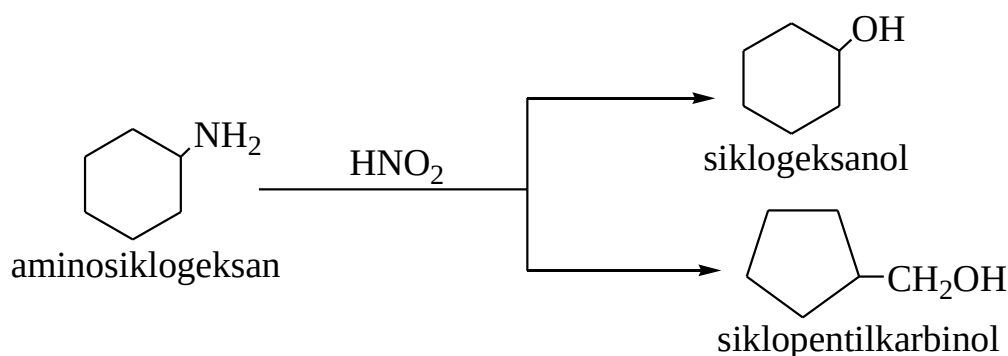
**Oksidlanishi.** Sikloalkanlarning oksidlanish reaksiyalari halqaning tuzilishi va oksidlovchining tabiatiga qarab turli yo‘nalishda boradi. Sikloalkanlar, hatto siklopropan va siklobutan ham oksidlovchilar ta‘siriga chidamli. Kuchli oksidlovchilar bilan yuqori haroratda oksidlanganda halqa uzilib, tegishli dikarbon kislotalar hosil bo‘ladi:



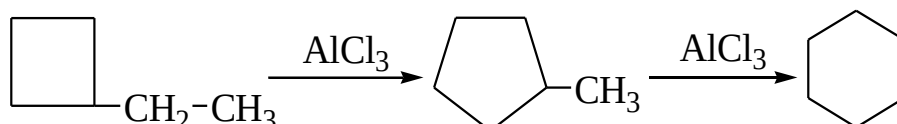
**Alisikllarning torayishi va kengayishi.**  $\text{AlCl}_3$  yoki  $\text{HI}$  bilan qizdirilganda sikl torayadi:



Nitrit kislota ta‘sirida ham sikl torayadi:



Siklning kengayishi  $\text{AlCl}_3$  ishtirokida sovuqda boradi:



### Muhim vakillari

**Siklopropan.**  $-34^\circ\text{C}$  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.

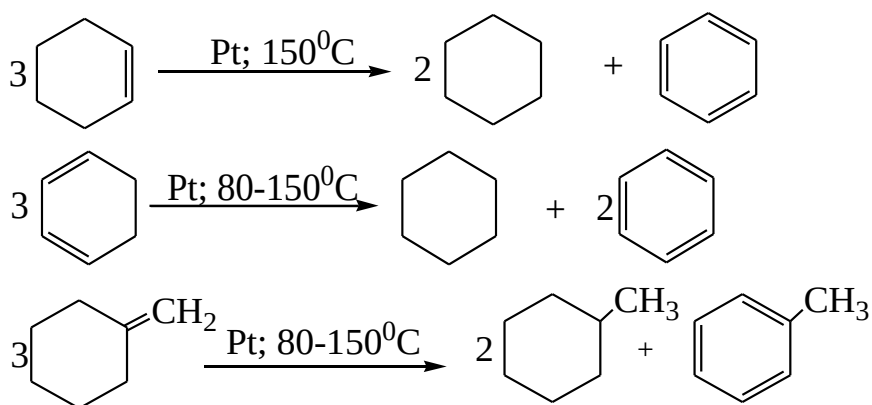
**Siklopenten.**  $44,2^\circ\text{C}$  da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, siklopentanolni dehidratlash yo'li bilan olinadi. U organik sintezda siklopentan hosilalarini olishda ishlatiladi.

**Siklopentadiyen.**  $41^\circ\text{C}$  da qaynaydigan, o'ziga xos hidli suyuqlik, insektitsid, organik sintezda ferrotsen va boshqa metallotsenlarni olishda ishlatiladi.

**Siklogeksan.**  $80,7^\circ\text{C}$  da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, benzolni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U erituvchi sifatida, kaprolaktam va adipin kislotani olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Geksaxlosiklogaeksan (geksaxloran)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ - qishloq xo'jaligida **insektitsid** sifatida ishlatiladi. **Siklogeksan** sipirtlarining **5ta gidroksil** guruh saqlaydigani-**kversit** **6ta gidroksil** guruh saqlaydigani-**inozit o'stiruvchi** moddalar sifatida ishlatiladi

**Siklogeksen.**  $83^\circ\text{C}$  da qaynaydigan, o'tkir hidli rangsiz suyuqlikdir. U siklogeksanolni dehidratlash bilan olinadi. Siklogeksen alkenlarga xos reaksiyalarga kirishadi.

Siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlari platina yoki palladiy ishtirokida qizdirilganda vodorod atomlarini qayta taqsimlash (disproporsionirlash) xossasiga ega:



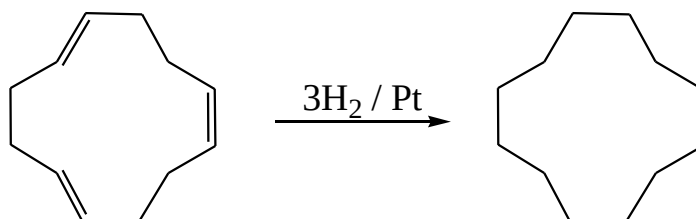
Siklogeksan, benzol va ularning gomologlaridan siklogeksen, siklogeksadiyen va ularning gomologlarini olib bo'lmaydi. Shuning uchun ham N. D. Zelinskiy 1911-yilda bunday reaksiyalarni qaytmas kataliz deb atadi.

**Siklogeptan.**  $119^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan, suvda erimaydigan, o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqlikdir. Siklogeptan va uning gomologlari kimyoviy xossalari bilan alkanlarni eslatadi. U organik sintezda ishlatiladi.

**Siklooktan.**  $145^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan, kamfora hidli, rangsiz suyuqlik, siklooktatetrayenni katalitik gidrogenlash bilan olinadi. U organik sintezda ishlatiladi.

**Siklooktatetrayen.**  $142^{\circ}\text{C}$  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 bo'ladi. Sis-dekalin  $194,6^{\circ}\text{C}$  trans-dekalin esa  $185,5^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan, o'ziga xos hidli, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqliklardir. Dekalinlar kimyoviy xossalari bilan siklogeksanga o'xshaydi. 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 xushbo'y bo'lgani uchun ularga "**Aromatik birikmalar**" deb nom berilgan. Lekin ko'p aromatik birikmalar



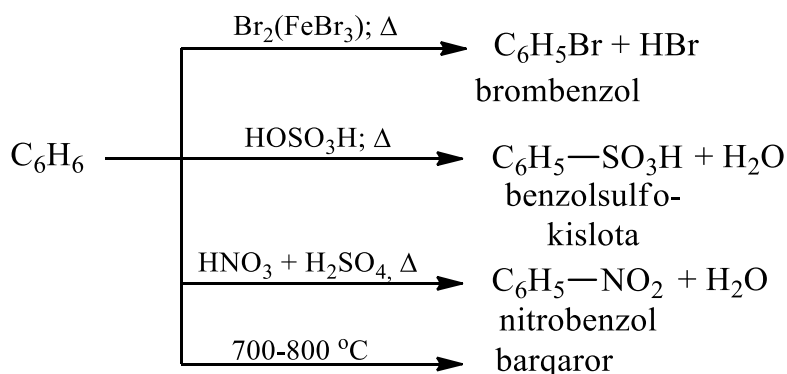
xushbo'y bo'lmasa ham, bu tarixiy atama fanda saqlanib qolindi. Aromatik uglevodorodlarga **arenlar** deyiladi. Arenlar molekulasidagi sikllarning soniga qarab, mono- va politsiklik arenlarga bo'linadi.

## 25.1. Benzol

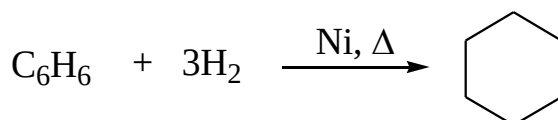
Aromatik uglevodorodlarning bosh vakili benzoldir. Uni 1825-yilda M. Faradey yoritgich gazdan ajratdi. 1834-yilda E. Mitcherlix benzolni benzoy kislota tuzini qizdirib oldi va uning elementar tarkibi  $C_6H_6$  ekanligini aniqladi. 1845-yilda A. Gofman benzolni toshko'mir smolasidan ajratdi. Keyinchalik Y. Libix bu moddaga **benzol** deb nom berdi.

### 25.1.1. Benzolning tuzilishi

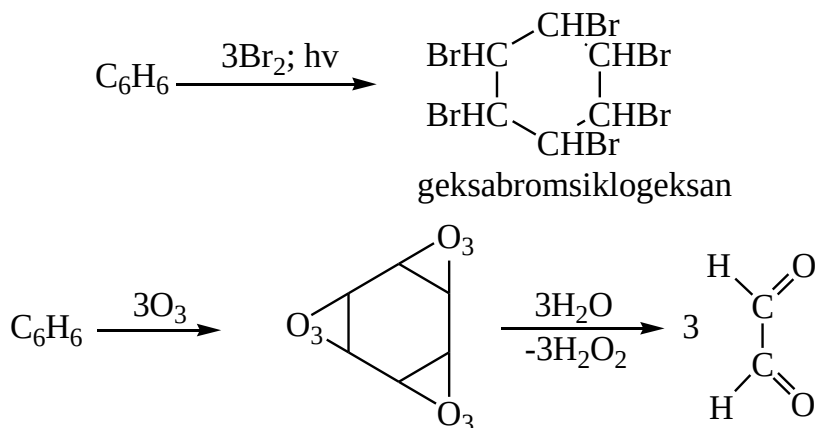
Benzolning tuzilishini o'rganish uzoq yillar davomida organik kimyoning markaziy muammolaridan biri bo'ldi. Benzol kashf qilingandan boshlab olimlarning ko'p avlodi bu murakkab va qiziqarli muammo ustida tadqiqot olib bordi. Benzol tarkibi ( $C_6H_6$ )ga qaraganda, u xuddi atsetilen ( $C_2H_2$ ) singari to'yinmagan bo'lishi kerak. Lekin u barqarorligi, birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin kirishishi bilan to'yinmagan birikmalardan keskin farq qiladi. Benzol odatdagi sharoitda bromli suvni rangsizlantirmaydi, kaliy permanganat eritmasi ta'sirida oksidlanmaydi, sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. U faqat maxsus sharoit (qizdirish, katalizator) bo'lgandagina brom, sulfat va nitrat kislotalari bilan almashinish reaksiyalariga kirishadi:



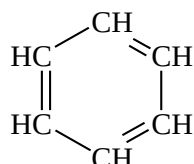
Benzolning barqarorligi birikish va oksidlanish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishishi, va boshqa o'ziga xos xususiyatlari uning "aromatik" xossalari yoki tabiati deb yuritiladi. Benzolning "aromatik" tabiati, molekulasining elektron tuzilishidan kelib chiqadi. Katalitik gidrogenlanganda siklogeksanning hosil bo'lishi, benzolning halqali tuzilishidan dalolat beradi. (Sabate):



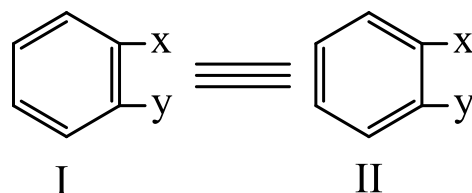
Tarixiy jihatdan benzolning halqali tuzilishini ko'p bosqichli sintezlar yordamida A. Bayer va R. Vilshtetterlar isbotladilar. Monoalmashingan benzol hosilalari (brombenzol, nitrobenzol va hokazo) ning faqat bitta izomeri borligi, boshqa izomerlari olinmaganligi benzol molekulasidagi oltita vodorod atomining teng qiymatli ekanligini ko'rsatadi. Shu bilan bir qatorda benzol to'yinmagan birikmalar uchun xos bo'lgan ayrim reaksiyalarga ham kirishadi:



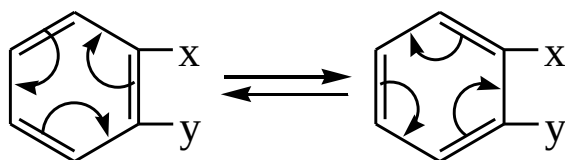
Benzol katalitik gidrogenlash, bromlash va ozonlash reaksiyalarida uchta qo'sh bog'i bor to'yinmagan uglevodorod xossalarini namoyon qiladi. Shularga o'xshash eksperimental dalillarga asoslanib, A. Kekule 1865-yilda benzolni uchta qo'sh bog'i bor olti a'zoli halqa tuzilishiga ega degan fikrni maydonga tashladi va uni teng tomonli oltiburchak bilan tasvirladi:



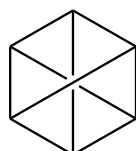
Lekin tez orada Kekule formulasining talabga to'liq javob bermasligi aniqlandi. Chunki agar bu formula to'g'ri bo'lganda edi, benzolning nosimmetrik 1,2-dialmashingan hosilalari ikkita (I va II) izomer shaklida mavjud bo'lishi kerak edi:



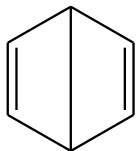
Ikkala izomer qo'sh bog'larning holati bilan farq qilishi lozim. Lekin haqiqatda bitta *o*-izomer mavjud. Kekule bu noaniqlikni tushuntirish uchun halqadagi qo'sh bog'lar o'rnini to'xtovsiz o'zgartirib turadi, boshqacha aytganda qo'sh bog'lar ostillyatsiyasi sodir bo'lib, bu ikkala izomer bir-biriga tez o'tib turadi degan fikrni ilgari surdi:



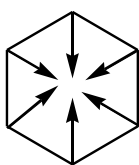
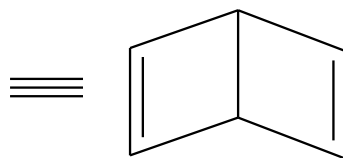
Benzol tuzilishini ifodalash uchun XIX asrning ikkinchi yarmida boshqa olimlar ham qator formulalarni taklif qildilar. Masalan:



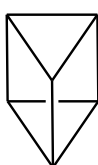
Klaus formulasi  
(1867-y.)



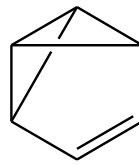
Dyuar benzoli yoki bitsiklo [2,2,0]-  
geksadiyen-2,5 (1867-y.)



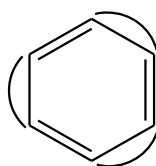
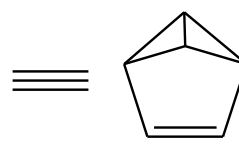
Armstrong (1887-y)  
va Bayer (1888-y)  
formulasi



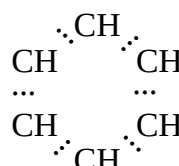
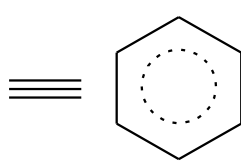
Ladenburg benzoli  
(prizman) (1869-y.)



Xyukkel benzoli  
(benzvalen)

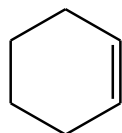


Tile formulasi (1889-y.)



Tomson, Kermak va  
Robinsonlarning uch  
elektronli bog` tutgan formulasi

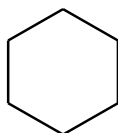
Bu formulalarning birortasi ham benzol xossalarini to'liq tushuntira olmadi. Endi *benzol halqasi nega barqaror* degan savolga javob beraylik. Kekule formulasiga ko'ra benzol siklogeksatriyendir. Lekin uning tajribada topilgan gidrogenlanish, yonish va hosil bo'lish issiqligi nazariy hisoblangan qiymatidan 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:



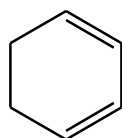
+



kat.



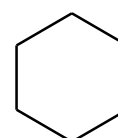
$$\Delta H = -119,8 \text{ kJ}$$



+

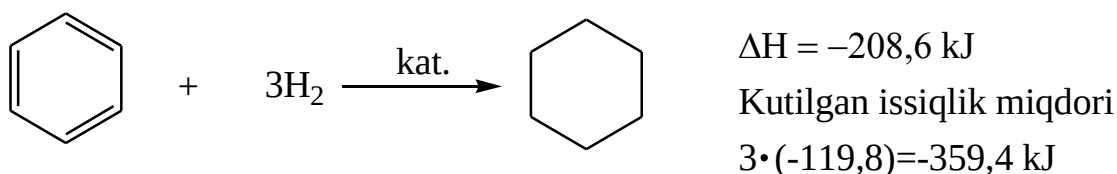


kat.



$$\Delta H = -232,1 \text{ kJ}$$

$$\text{Kutilgan issiqlik miqdori} \\ 2 \cdot (-119,8) = -239,6 \text{ kJ}$$



Demak, siklogeksatriyenning gidrogenlanish issiqligi 208,6 kJ bo'lishi kerak. Haqiqatda esa benzolniki  $359,4 - 208,6 = 150,8 \text{ kJ}$  kam.

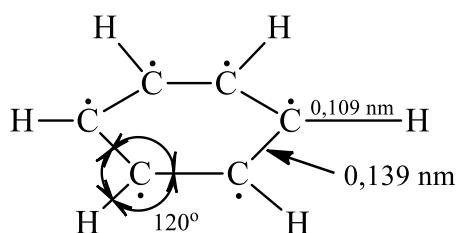
Benzolning yonish reaksiyasining issiqlik effekti quyidagicha:



Bog'larning o'rtacha energiyasi bo'yicha nazariy hisoblanganda bu qiymat 3465,1 kJ/mol bo'lib, farqi  $3465,1 - 3305,9 = 159,2 \text{ kJ}$ . 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:

$$3 \cdot 339,5 + 3 \cdot 615,9 + 6 \cdot 414,8 = 5354,9 \text{ kJ/mol}$$

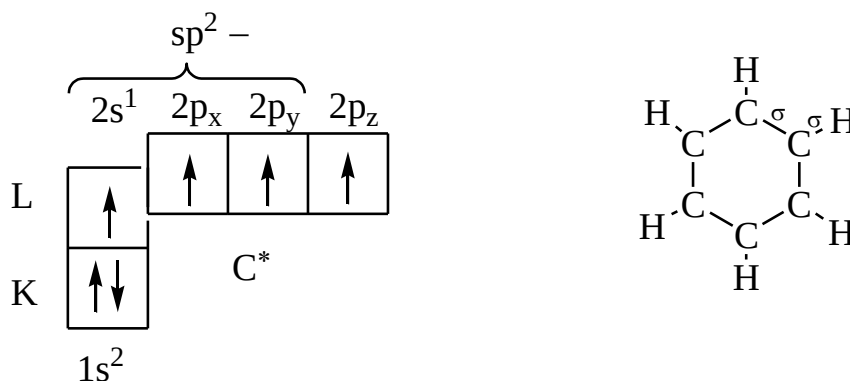
Tajribada topilgan qiymat 5505,7 kJ/mol. Farqi  $5505,7 - 5354,9 = 150,8 \text{ kJ/mol}$ . Yuqoridagi uch xil usul bilan topilgan, 150,8 kJ/mol benzolning rezonans (delokallanish yoki barqarorlik) energiyasi deb yuritiladi. Demak, benzol molekulasining hosil bo'lishida 150,8 kJ/mol energiya ko'p ajraladi 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  $\sigma$ -bog'larni hosil qilish uchun 18 tasi sarf bo'ladi. Benzolning uglerod atomlari  $sp^2$ -gibridlangan:

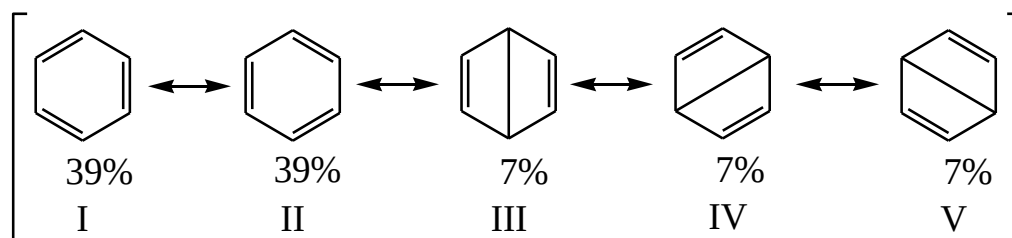


Qolgan 6 ta gibridlanmagan  $p_z$ -elektron 6 ta uglerod atomi maydonida harakat qiladi. Shu oltita  $p_z$ -elektronning tabiati qanday? – degan savol tug'iladi. Kvant kimyosi bu muammoni yechish uchun ikki xil usuldan foydalanadi.

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:

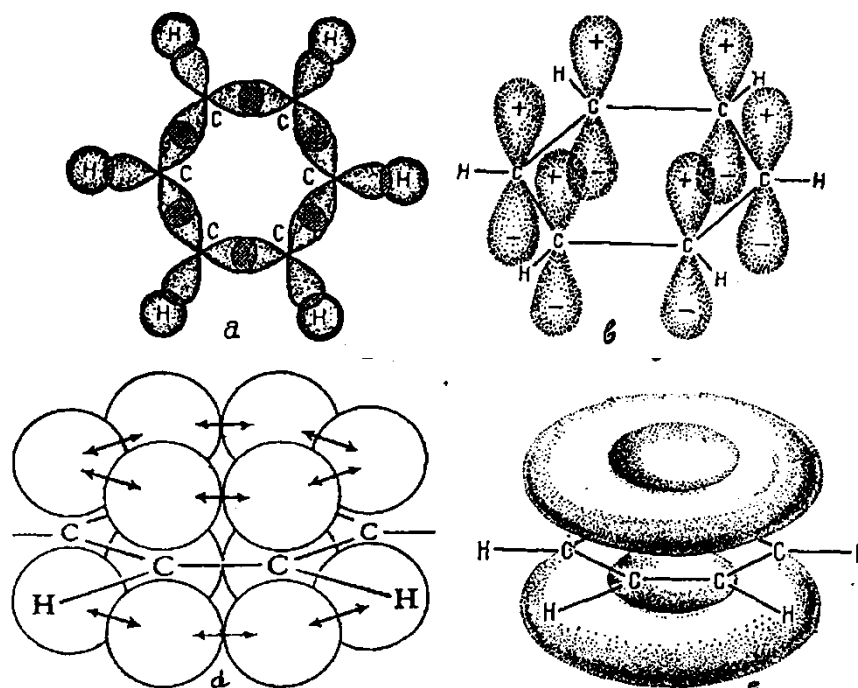


I-V rezonans yoki kanonik strukturalar alohida olinganda real emas, mustaqil mavjud bo'la olmaydi. Benzol molekulasining energiyasi bu strukturalarning energiyasidan kam. Demak, benzol molekulasining haqiqiy holati I-V rezonans strukturalarning oralig'ida bo'ladi.

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  $\sigma$ -skeletiga perpendikulyar, bir-biriga esa parallel joylashgan. Ularning o'zaro

qoplanishidan yagona  $\pi$ -elektronli bulut hosil bo‘ladi. Molekula  $\sigma$ -skeleti tekisligining ustida va ostida bulut zichligi katta bo‘ladi.



25.1-rasm. **Benzol molekulasining tuzilishi.**

a)  $\sigma$ -bog‘lari sxemasi b) delokallashgan  $\pi$ -molekulyar orbitallari d)  $\pi$ -bog‘ni hosil qiluvchi p-orbitallarning qoplanishi e) halqa tekisligining ustida va ostida joylashgan  $\pi$ -bulut.

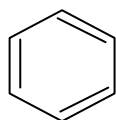
Demak, benzolda  $6\pi$ -elektrondan tashkil topgan barqaror, yopiq tizim hosil bo‘ladi. Uning barqarorligi va yopiqligi barcha  $\pi$ -elektronlarning bog‘lovchi molekulyar orbitallarda joylashganligidan kelib chiqadi. Yangi elektronlarni qabul qilish ham, bor elektronlarni berishi ham energiya sarfini talab qiladi. Bu jihatdan benzolning  $\pi$ -elektron tizimi inert gazlarning elektron qavatiga o‘xshaydi.

Kekule, Dyuar, Ladenburg, Klaus, Xyukkel formulalari singari bu formulalar ham benzol molekulasining haqiqiy holatini va ayniqsa uning turli-tuman xossalarini tasvirlay olmaydi:

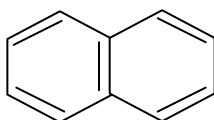
### 25.1.2. Xyukkelning aromatiklik qoidasi

1931-yilda Xyukkel kvant-mexanikaviy hisoblashlar asosida o‘zining quyidagi qoidasini maydonga tashladi.

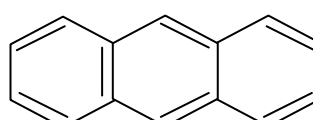
Birikma yassi tuzilishga ega bo‘lib,  $(4n+2)$  –  $\pi$ -elektronli halqa saqlagandagina aromatik xossalarni namoyon qila oladi ( $n=0,1,2,3$  va hokazo). Bu qoidaga asosan 2,6,10,14,18,22,26 va hokazo  $\pi$ -elektron saqlagan tizimlar aromatik hisoblanadi. Masalan:



$$(n=1; 4 \cdot 1 + 2 = 6)$$

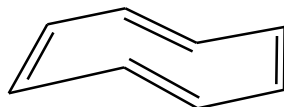


$$\text{naftalin} \\ (n=2; 4 \cdot 2 + 2 = 10)$$

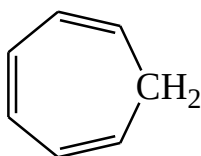


$$\text{antratsen} \\ (n=3; 4 \cdot 3 + 2 = 14)$$

Aromatik bo'lishi uchun halqali birikma molekulasida yassi bo'lishi shart, chunki shunday bo'lgandagina  $\pi$ -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 xossalarni 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  $\pi, \pi$ -tutashishda uzilish bo'lganda ham aromatiklik yo'qoladi. Masalan:



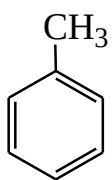
### Aromatik uglevodorodlarning tabiiy manbalari

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.

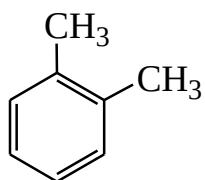
## 25.2. Benzol qatori uglevodorodlari

### 25.2.1. Nomlanashi

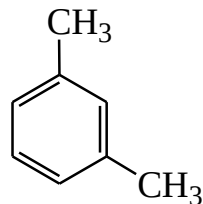
Benzol qatori uglevodorodlarini trivial, ratsional va sistematik nomenklaturalarda nomlash mumkin:



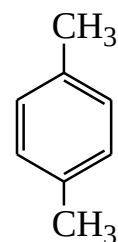
toluol,  
metil-  
benzol



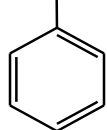
*o*-ksilol,  
*o*-dimetilbenzol,  
1,2-dimetilbenzol



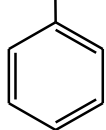
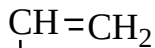
*m*-ksilol ,  
*m*-dimetilbenzol,  
1,3-dimetilbenzol



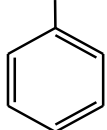
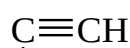
*p*-ksilol ,  
*p*-dimetilbenzol,  
1,4-dimetilbenzol



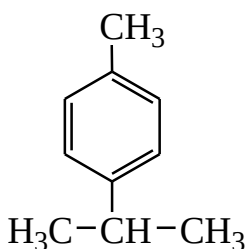
kumol,  
izopropilbenzol



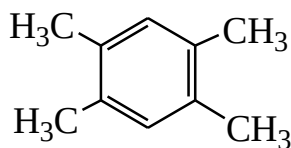
stiol,  
vinilbenzol,  
feniletilen



etinilbenzol,  
fenilatsetilen

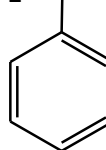
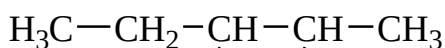


simol,durol,  
1-izopropil-4-metilbenzol

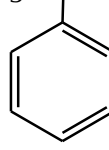
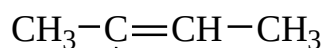


1,2,4,5-tetrametilbenzol

Yon zanjiri murakkab tuzilgan benzol qatori uglevodorodlari atsiklik uglevodorodlarning hosilasi deb qaraladi:

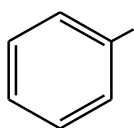


3-fenil-2-metilpentan

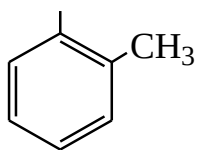


2-fenil-2-buten

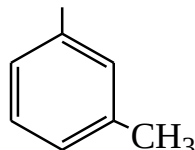
Bir valentli radikallarga **arillar**, ikki valentli aromatik radikallar esa **arilenlar** deyiladi:



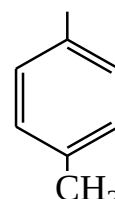
fenil



*o*-tolil

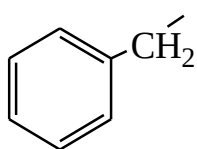


*m*-tolil

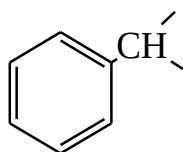


*p*-tolil

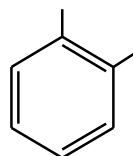




benzil



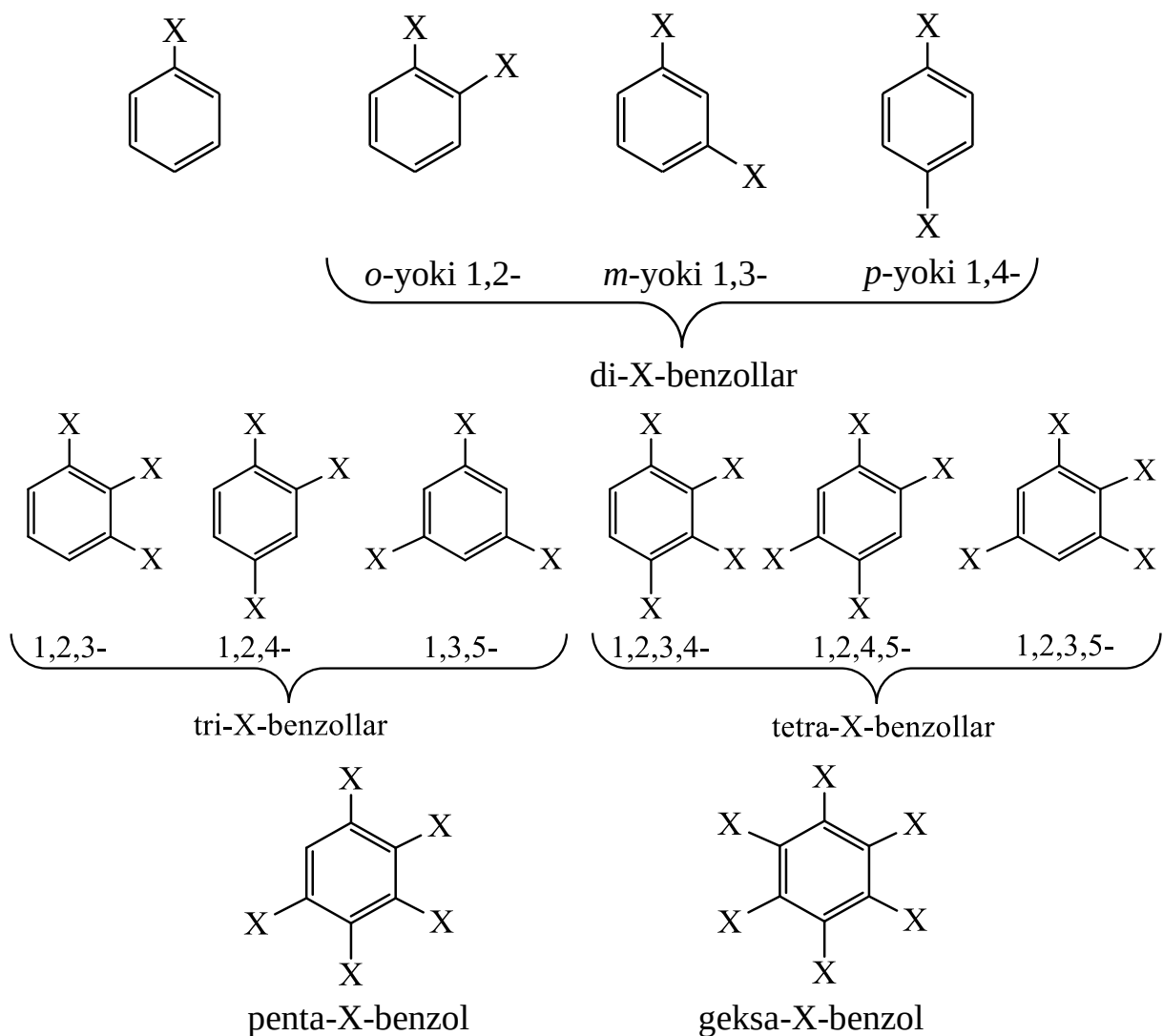
benziliden



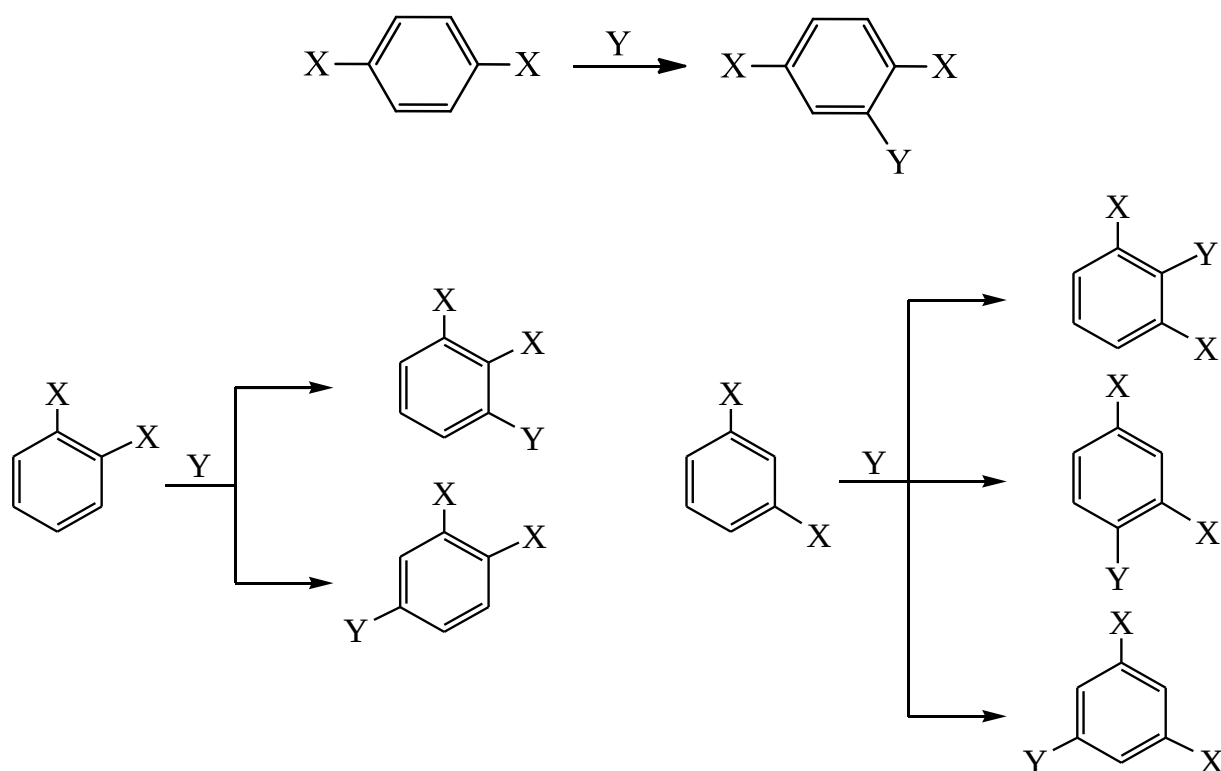
*o*-fenilen

### 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 uchtdan 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):



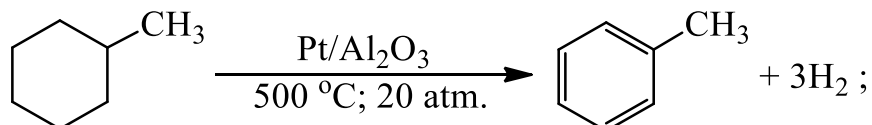
Halqasida uchta har xil o‘rinbosari bor benzol hosilasi o‘nta izomer holida uchraydi.

### 25.2.3. Olinish usullari

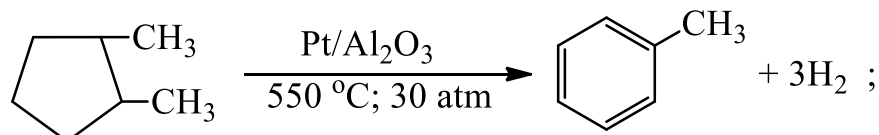
Aromatik uglevodorodlarning asosiy manbai hozirgi vaqtda neft (yaqin o‘tmishda toshko‘mir edi) hisoblanadi. Aromatik uglevodorodlar sanoatda neft sikloalkanlarini degidrogenlash va alkanlarini degidrosikllash reaksiyalari asosida olinadi. Bu jarayonlar neftning katalitik riformingi deb yuritiladi.

Neft uglevodorodlarining benzin fraksiyasi bilan vodorod aralashmasi 450-550°C harorat va 10-40 atm. bosimda Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ustidan o‘tkazilganda quyidagi uch tip reaksiya borib, aromatik uglevodorodlar hosil bo‘ladi.

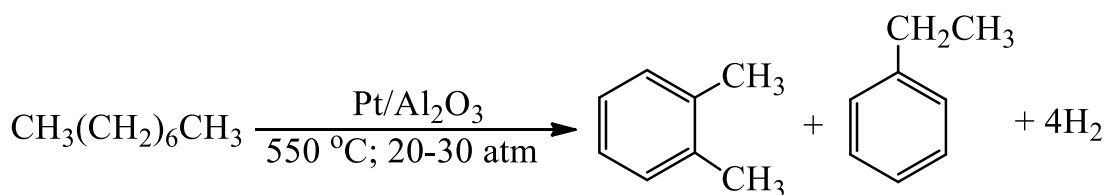
1) siklogeksan va uning gomologlarini degidrogenlanishi:



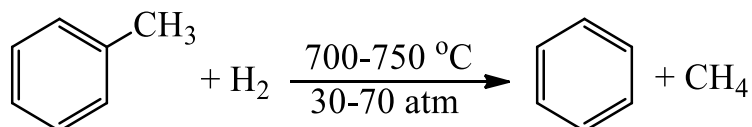
2) siklopentan gomologlarining degidroizomerlanishi:



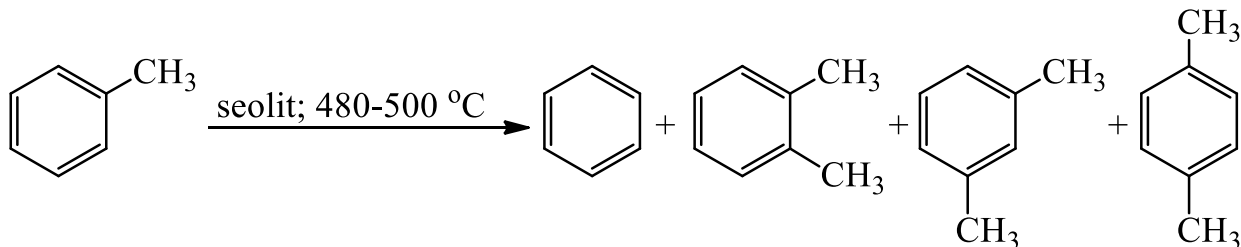
3) olti va undan ko‘p uglerod atomi bor alkanlarning degidrogenlanishi:



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.

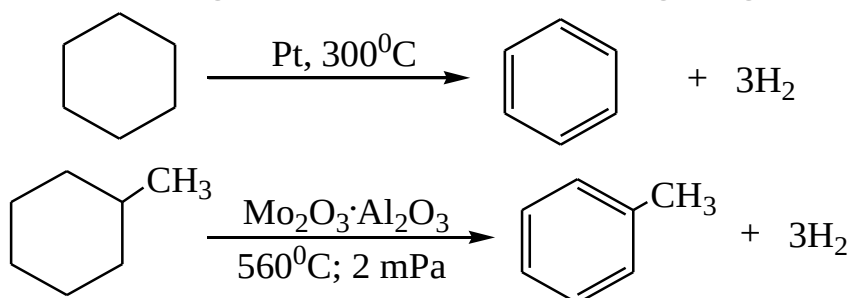
Keyingi o'ttiz yilda toshko'mirdan aromatik uglevodorodlarni olish keskin (10-20%gacha) qisqardi. Shunga qaramay toshko'mirni kokslash aromatik uglevodorodlarning muhim manbai bo'lib qolmoqda. Ayrim aromatik uglevodorodlar sanoatda faqatgina shu yo'l bilan olinadi.

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/m<sup>3</sup> arenlar (benzol, toluol, ksilollar), shuningdek metan, vodorod, etilen, azot, CO va CO<sub>2</sub> 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,

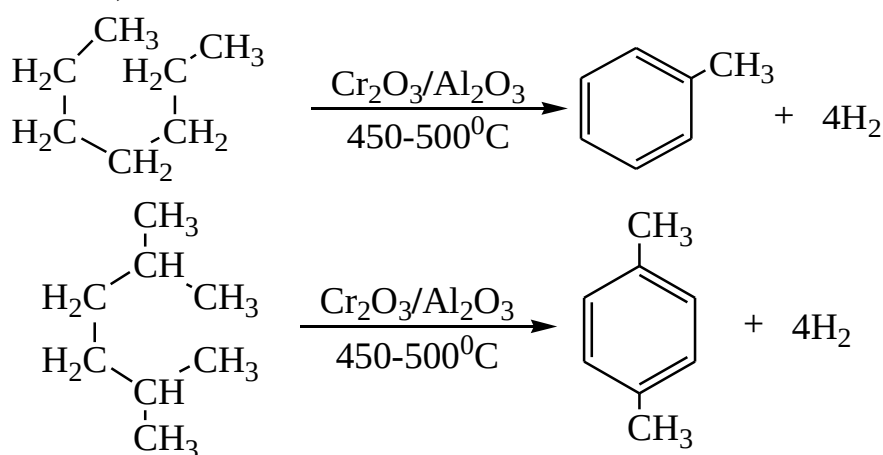
fenol, krezollar olinadi. 270-360<sup>0</sup>Cda antratsen, fenantren, tetratsen, atsenaften, fluoren va boshqa aromatik birikmalar, shuningdek, geterosiklik birikmalar (indol, xinolin, izoxinolin) haydaladi. Qoldig‘ini vakuumda haydash bilan xrizen, piren, akridin, karbazol va boshqa polisiklik birikmalar 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:

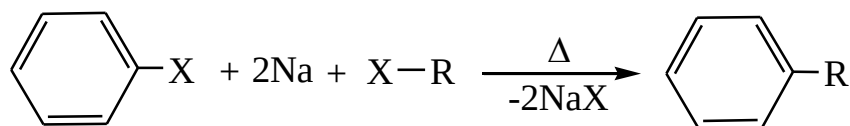


2. Alkanlarni degidrotsikllash yoki aromatlash (R. L. Moldavskiy, B.A. Kazanskiy, B. A. Plate):



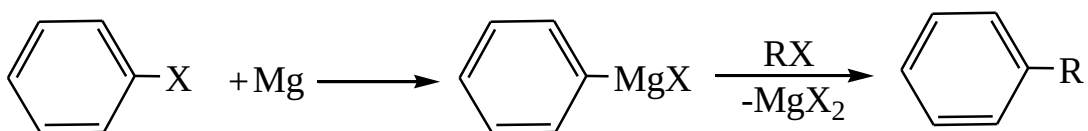
#### 3. Vyurs-Fittig reaksiyasi (1863-yil):

Galogenbenzol va galogenalkanlarga natriyni ta’sir ettirib, alkilbenzollar olinadi:

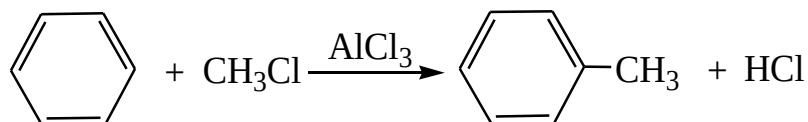


Bu reaksiyada qo‘shimcha mahsulotlar sifatida bifenil va alkanlar hosil bo‘ladi, lekin ularni alkilarenlardan oson ajratish mumkin.

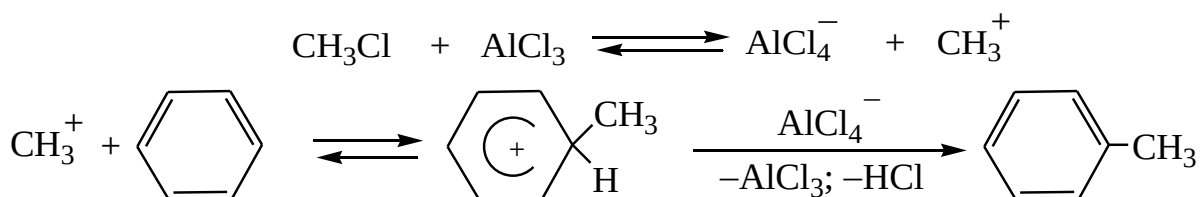
4. Vyurs-Grinyar reaksiyasi. Fenilmagniygalogenidlarga galogenalkanlarni ta’sir ettirganda benzol gomologlari hosil bo‘ladi:



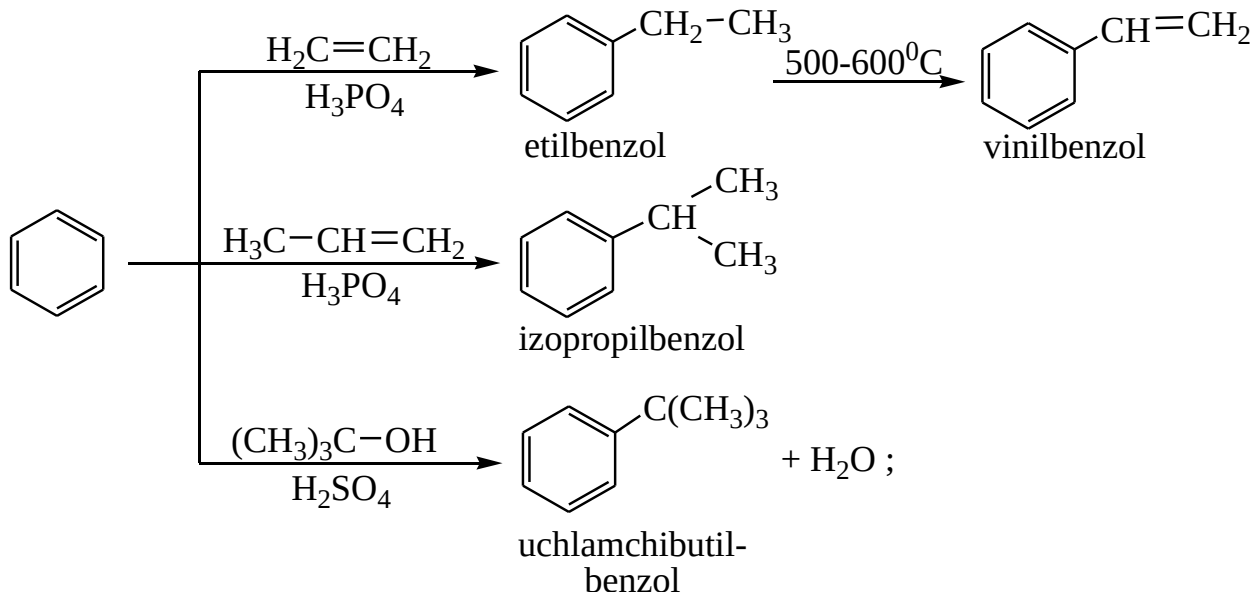
5. **Fridel-Krafts reaksiyasi** (1877-yil). Arenlar alyuminiy xlorid ishtirokida galogenalkanlar bilan alkillash reaksiyasiga kirishadi:



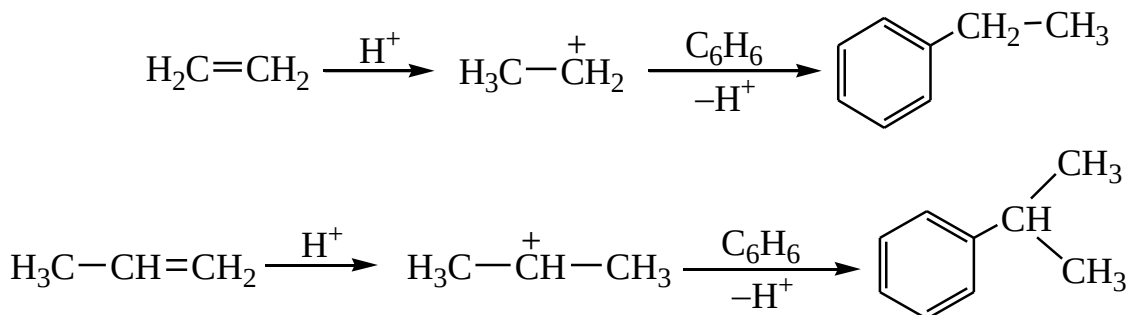
Bu  $S_E$  reaksiyada  $^+\text{CH}_3$  elektrofil reagentdir:

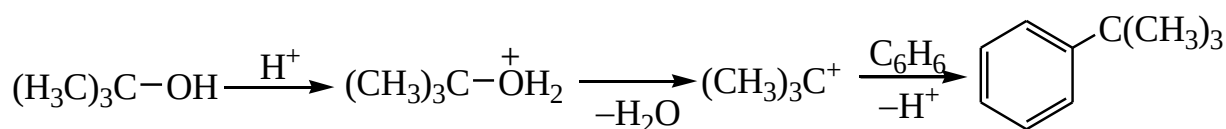


Fridel-Krafts bo'yicha alkillashda katalizator sifatida  $\text{AlCl}_3$  o'rinda  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  alkillovchi reagentlar sifatida esa  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yoki  $\text{HF}$  ishtirokida alken va spirtlar ham ishlatiladi:

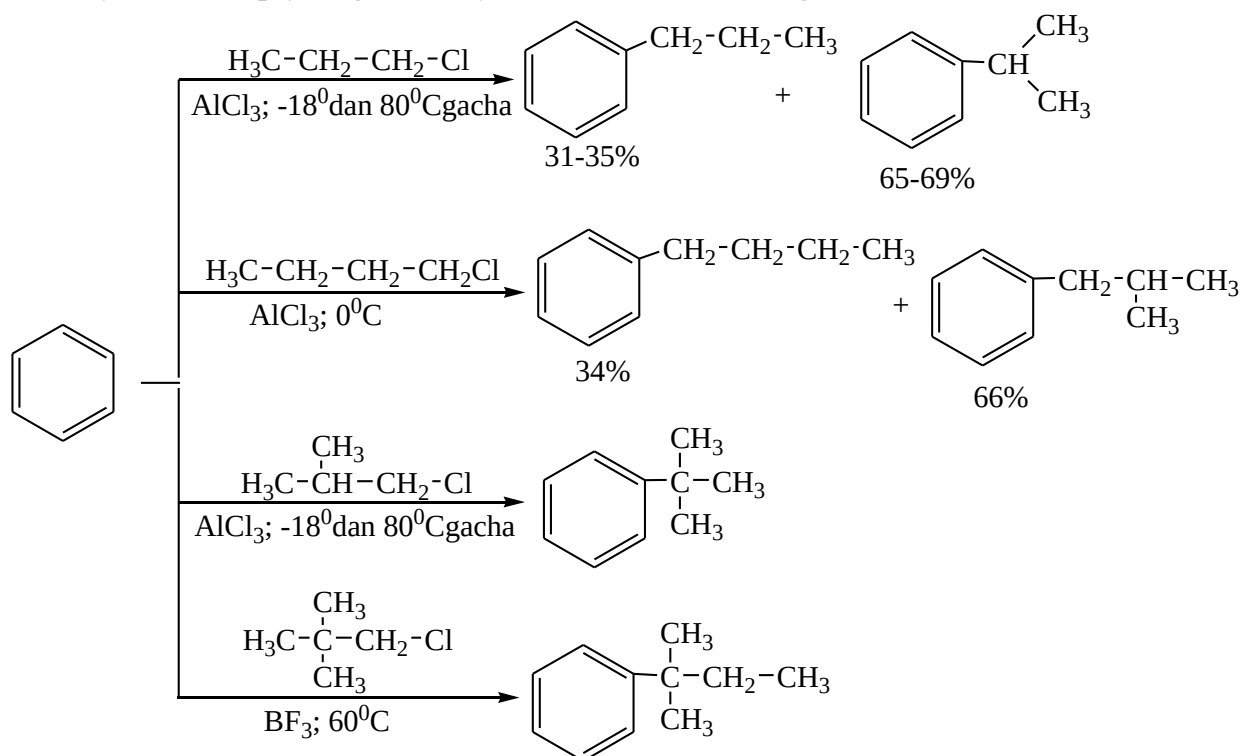


Bu reaksiyalarda ham alken va spirtga kislota protonining birikishidan hosil bo'ladigan karbkation, aromatik halqaga hujum qiladi:

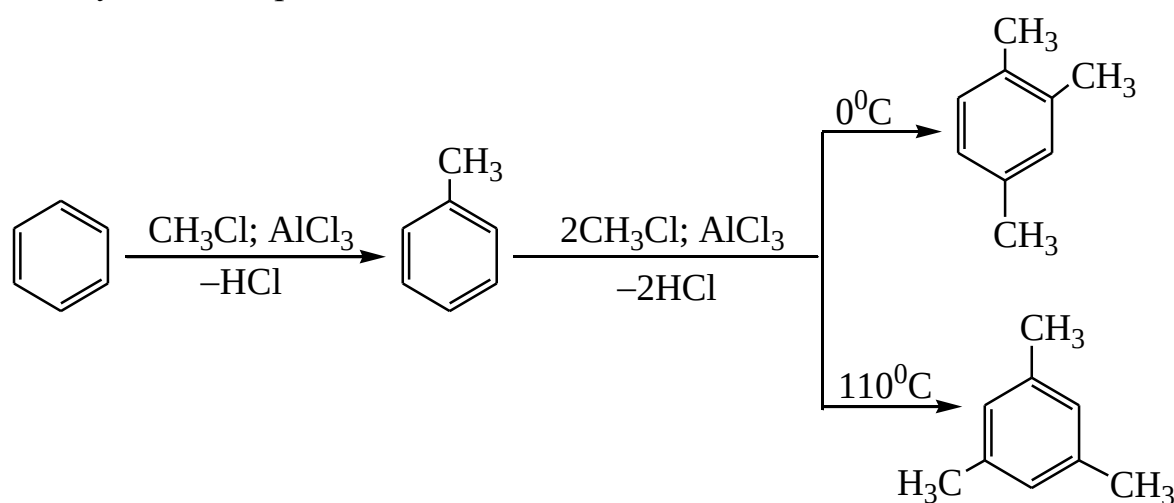




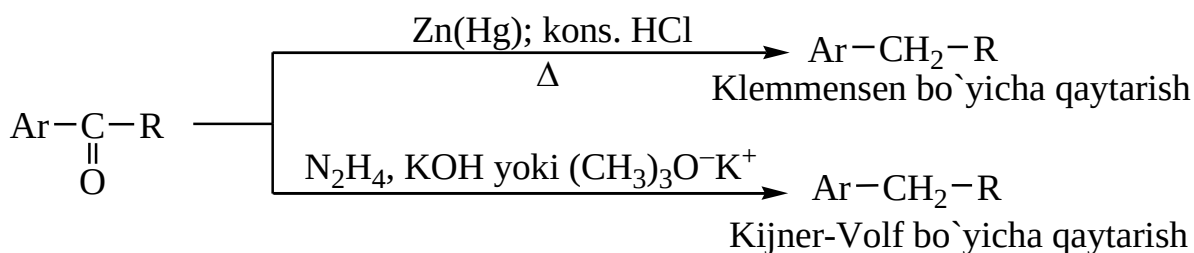
Fridel-Krafts reaksiyalarida hosil bo'ladigan birlamchi karbkationlar o'zlariga nisbatan barqaror bo'lgan ikkilamchi yoki uchlamchi karbkationlarga qayta guruhlanadi, keyin ikkilamchi va uchlamchi karbkationlar aromatik halqani alkillaydi. Buni quyidagi reaksiyalar mahsulotlarining unumidan bilsa bo'ladi:



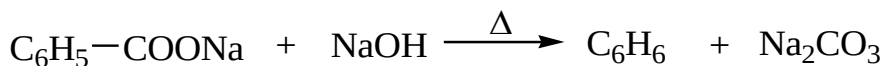
Benzol toluol va ksilollarga nisbatan qiyin alkillanadi. Alkillash reaksiyalarida ko'pincha di va trialkilbenzollar ham hosil bo'ladi:



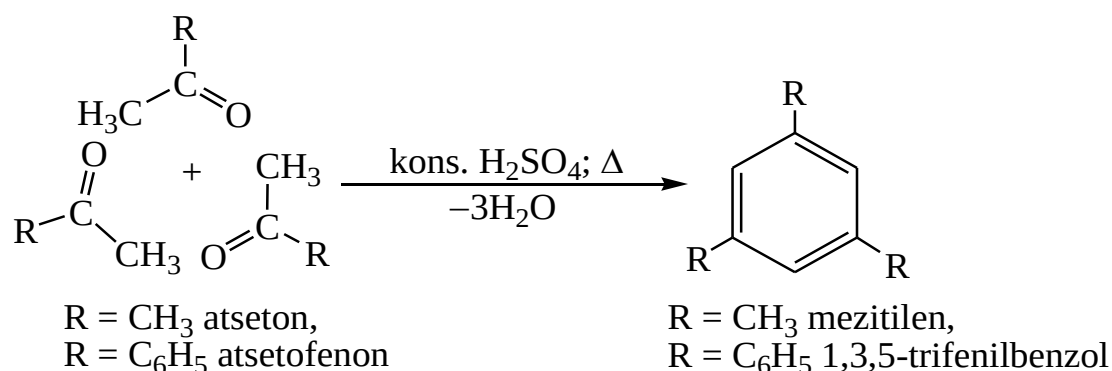
## 6. Alkilarilketonlarni qaytarish:



### 7. Aromatik kislotalar tuzlaridan olish:



### 8. R-CO-CH<sub>3</sub> 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 molekulasida 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 ozmiqdorda 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 molekulasining kuch maydoni farqlanishi shunchalik kam bo‘ladi.

## Arenlarning fizikaviy xossalari

| Uglevodorod                         | $\rho^{20}$ ,<br>kg/m <sup>3</sup> | $t_{\text{qayn}}$ , °S<br>0,1 MPa | $t_{\text{kr}}$ , °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 assimetrik 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, prenitil).

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  $\pi$ –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**

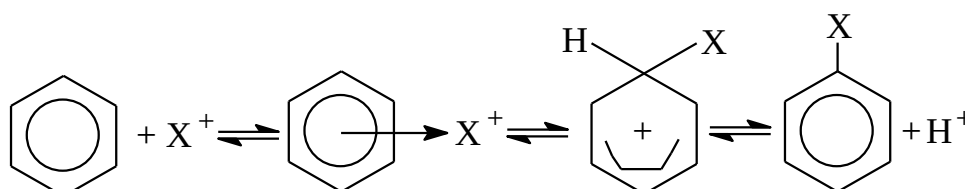
| Nomi             | Suyuqlanish harorati, °C | Qaynash harorati, °C | $d_4^{20}$ |
|------------------|--------------------------|----------------------|------------|
| Benzol           | 5,5                      | 80,1                 | 0,8790     |
| Toluol           | -95                      | 110,6                | 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  $\text{sm}^{-1}$ , 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.

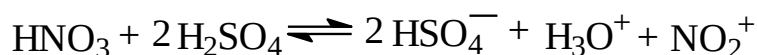
Alkilbenzolning mass-spektrlarida maksimal cho‘qqi tropiliy ion  $C_7H_7^+$  ( $m/b=77$ , 65, 53, 50 va 39) bo‘lgan ionlarning fragmentlari ham xarakterli hisoblanadi.

### 25.2.5. Kimyoviy xossalari

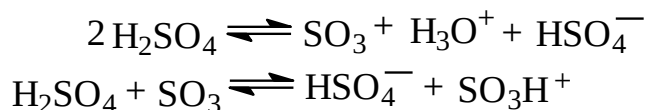
Arenlar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari: nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel–Krafts bo‘yicha alkillash va atsillash, nitrozirlash va boshqalar tavsiflidir. Bu reaksiyalarning mexanizmi bir xil:



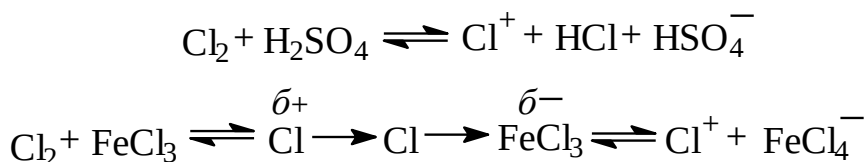
Elektrofil almashinish kislotali – asosli reaksiya bo‘lib, unda hujum qiluvchi elektrofil zarracha  $X^+$  qayta tiklanadi. Nitrolash reaksiyasida nitrat va sulfat kislota ta’sirlashuvidan hosil bo‘lgan nitroniy kationi elektrofil hisoblanadi:



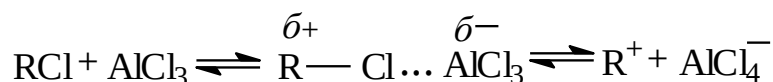
Sulfolashda konsentrlangan sulfat kislota ionlanishidan hosil bo‘lgan  $SO_3$  elektrofil reagent, oltingugurt atomi yoki  $SO_3H^+$  elektrofil hisoblanadi.



Galogenlashda kuchli kislotalar yoki Lyuis kislotalari ( $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$  va h.k.) ishtirokida musbat zaryadlangan galogen ion hosil bo‘ladi:



Fridel–Krafts bo‘yicha alkillashda Lyuis kislotalari katalizator sifatida ishtirok etadi, karbkation ionlanishi natijasida dastlab alkilgalogenidlar qutblangan komplekslarni hosil qiladi:



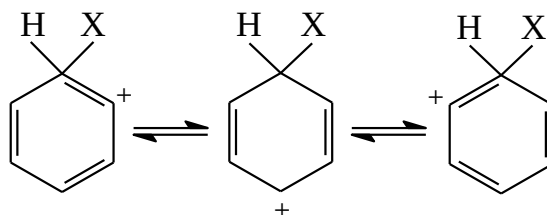
Alkenlarni alkillashda ham karbkation hosil bo‘ladi:



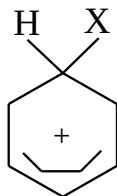
Yoki aproton kislotalar sokatalizator sifatida ishtirok etadi:



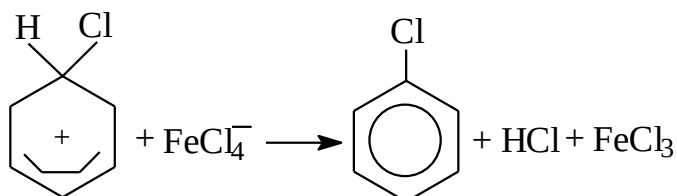
Yuqorida ko'rsatilgan elektrofil  $\text{X}^+$  tezda aromatik birikma molekulasi bilan  $\pi$ -kompleksni, so'ngra ular izomerlanib bir necha barqaror  $\sigma$ -kompleksni hosil qiladi.  $\sigma$ -kompleksda elektrofil reagent molekula bilan kovalent bog' orqali bog'langan. Natijada aromatik halqada to'liq musbat zaryad vujudga keladi. Bunda uglerod atomlaridan biri  $\text{sp}^2$  gibridlanish holatidan  $\text{sp}^3$  gibridlanish holatiga o'tadi:



Benzolon ioni tuzilishini shartli ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

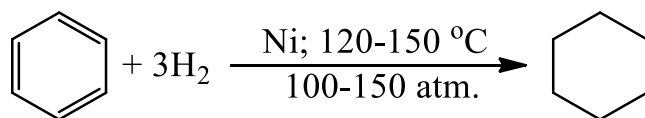


Reaksiyaning oxirgi bosqichi  $\sigma$ -kompleksdan proton ajralib chiqishi bilan almashingan aren molekulasi hosil bo'ladi, masalan:



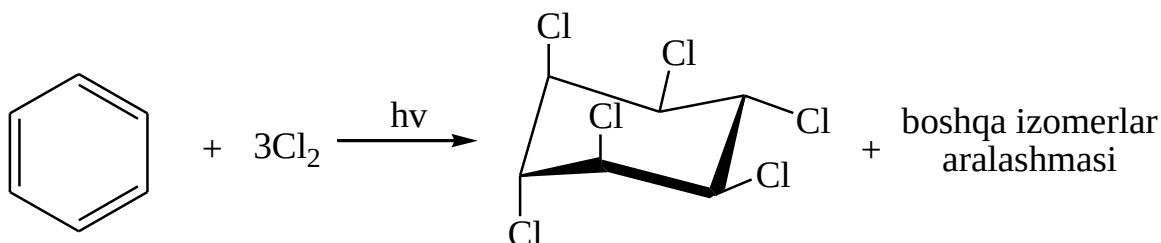
Shved kimyogari L. Melander elektrofil almashinish reaksiyasi mexanizmini o'rganishda izotop usulini qo'lladi. Nishonlangan deytriy va tretiyli birikmalarda ham almashinish reaksiyasi vodorod saqlagan analoglari bilan bir xil tezlikda boradi, bu ko'pchilik reaksiyalar uchun xos bo'lib (sulfolanish reaksiyasidan 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. Tegishlicha, nisbatan sekin bosqich, hal etuvchi bosqich oraliq birikmaning hosil bo'lish bosqichi hisoblanadi. Ma'lumki,  $\pi$ -kompleks hosil bo'lishi–tez jarayon, shunday qilib eng sekin boradigan bosqich  $\pi$ -kompleksning  $\sigma$ -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:



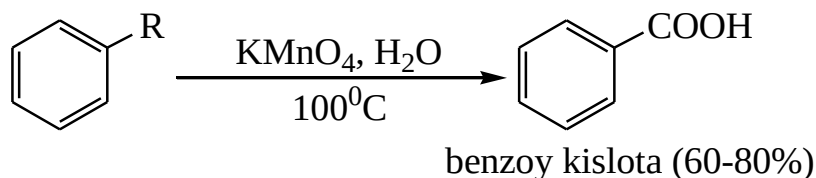
Benzol halqasining katalitik gidrogenlanishini birinchi va ikkinchi bosqichda to'xtatib, qisman gidrogenlangan siklogeksen va siklogeksadiyenlarni ajratib olishning iloji yo'q, chunki ular aromatik birikmaga nisbatan katta tezlikda gidrogenlanadi.

**Xlorning birikishi.** Benzolga xlarning 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:



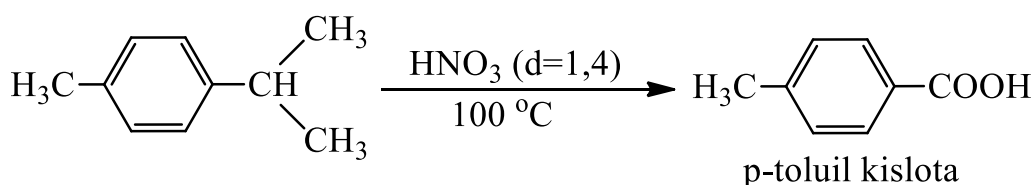
**Oksidlash.** Benzol halqasi ko'pchilik oksidlovchilar ta'siriga chidamli, lekin alkilbenzollarning alkil guruhlarini  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CrO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$ , 20-40% li  $\text{HNO}_3$  kabi oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib, aromatik karbon kislotalarni hosil qiladi.

Alkilbenzollar yon zanjirini karboksilgacha oksidlash uchun kaliy permanganatning suvdagi eritmasi ko'p qo'llaniladi:



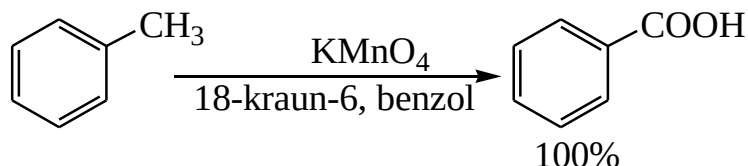
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{izo-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_3\text{H}_7 \text{ va hokazo.}$

Suyultirilgan nitrat kislotasi alkilbenzollarning yon zanjirini tanlab oksidlaydi:

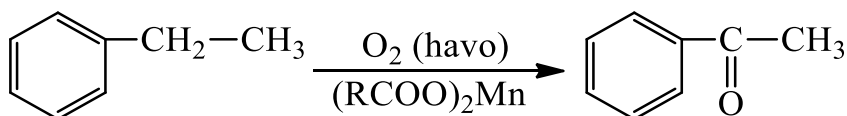


50%

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:

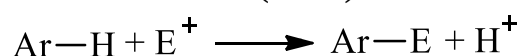


Benzol halqasini oksidlash uchun qattiq sharoit talab qilinadi. Masalan, benzolni  $\text{V}_2\text{O}_5$  katalizatorligida havo kislorodi bilan yuqori haroratda oksidlab, malein anhidridi olinadi(395-bet.).

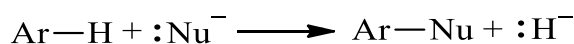
### **Almashinish reaksiyalari.**

Aromatik almashinish reaksiyalari uchga bo'linadi:

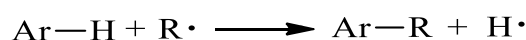
1. Elektrofil aromatik almashinish ( $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ ):



2. Nukleofil aromatik almashinish ( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ):



3. Radikal aromatik almashinish ( $\text{S}_{\text{R}}\text{Ar}$ ):



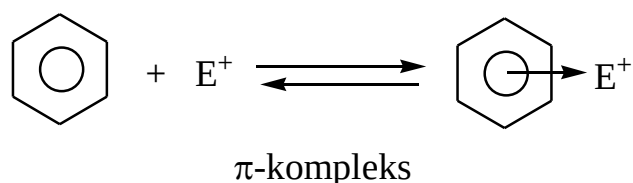
Aromatik birikmalar uchun elektrofil almashinish reaksiyalari eng xarakterli bo'lib, ularning mexanizmlari va organik sintezda qo'llanilishi har tomonlama o'rganilgan. Elektrofil reagentlarni oddiylilik uchun  $\text{E}^+$  bilan belgilasak-da, ularda zaryadning bo'lishi shart emas, zaryadlanmagan elektrondofitsitli elektrofillar (masalan,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$  va hokazo) ham bor. Elektrofillar shartli ravishda kuchli (nitroniy ioni  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{Cl}_2$  yoki  $\text{Br}_2$  ning  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbI}_5$  va boshqa Lyuis kislotalari bilan komplekslari,  $\text{H}_2\text{OCl}^+$ ,  $\text{H}_2\text{OBr}^+$ ,  $\text{RSO}_2^+$ ,  $\text{HSO}_3^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ); 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  $\text{NO}^+$  kationlari,  $\text{CO}_2$ ) 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

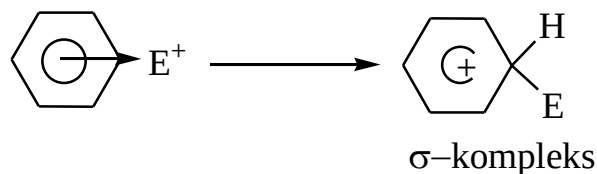
muncha kamaytiradigan galogen atomlarini tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishadi, lekin  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COR}$ ,  $-\text{CN}$  kabi kuchli elektronakseptor o‘rinbosarlarni tutgan benzol hosilalari bilan reaksiyaga kirishmaydi. Kuchsiz elektrofillar esa 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

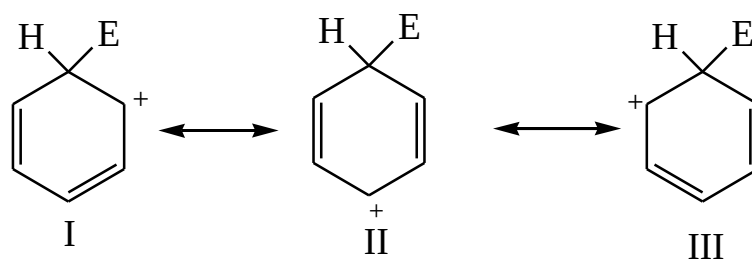
Aromatik qatorda elektrofil almashinish reaksiyalari ( $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$ ) bir necha bosqichda boradi. Dastlab, elektrofil reagent aromatik birikmaning delokallashtgan  $\pi$ -orbitallari bilan o‘zaro ta’sirlashib,  $\pi$ -kompleksni hosil qiladi:



$\pi$ -Kompleksda  $\text{E}^+$  yadroning biror atomi bilan ham haqiqiy kimyoviy bog‘ hosil qilmaydi.  $\text{E}^+$  ni yadrodagi oltita elektronning umumiy manfiy zaryadi tortib turadi.  $\pi$ -Kompleks ma’lum miqdor energiyani yutib,  $\sigma$ -kompleksga o‘tadi:

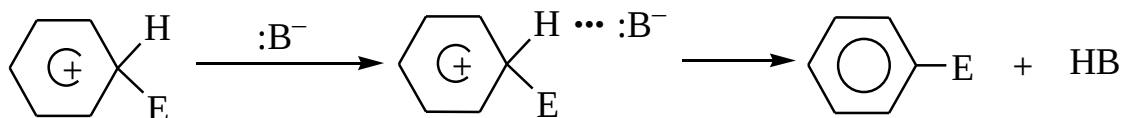


$\sigma$ -Kompleksda  $\text{E}^+$  bilan yadroning bitta uglerod atomi o‘rtasida haqiqiy C–E kovalent bog‘i vujudga keladi. Bu bog‘ aromatik yadrodagi oltita umumiy elektronning bir jufti hisobidan hosil bo‘ladi va buning natijasida aromatik holat (umumiy  $6\pi$ -elektronli tizim) buziladi.  $\sigma$ -Kompleksda musbat zaryad beshta uglerod atomida delokallashtgan, oltinchi uglerod atomi esa  $\text{sp}^3$ -gibridlangan holatda bo‘lib, tutashishda ishtirok qilmaydi.  $\sigma$ -Kompleksda elektronlar zichligining taqsimlanishini quyidagi uchta rezonans struktura bilan ham tasvirlash mumkin:

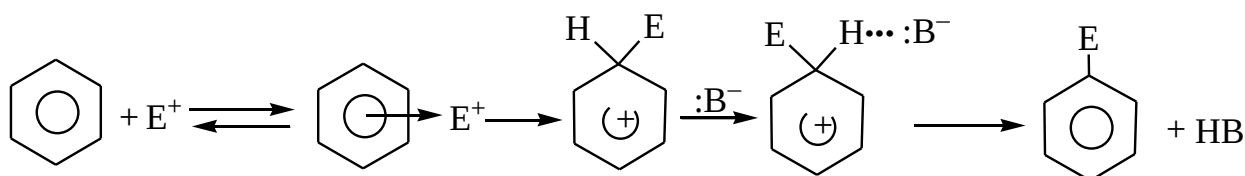


I, II va III strukturalar bir-biridan qo‘sh bog‘larning va musbat zaryadning holati bilangina farq qiladi. Musbat zaryad bitta uglerod atomida lokallashtgan

emas, balki butun molekulada taqsimlangan (E ga nisbatan *orto*- va *para*-holatlarda ko‘proq) bo‘ladi. Musbat zaryadning rezonans tufayli butun molekulada taqsimlanganligi  $\sigma$ -kompleksning lokallashtirilgan musbat zaryadli ionga nisbatan barqaror bo‘lishiga olib keladi. Navbatdagi bosqichda  $\sigma$ -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:



$\pi$ -kompleks

$\delta$ -kompleks

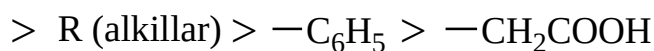
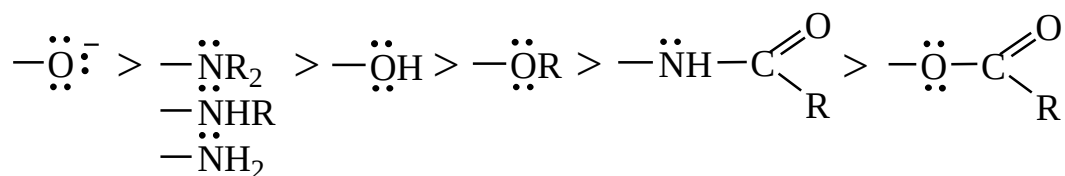
oraliq holati (karbkation)

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  $\pi$ -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.

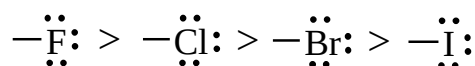
1. Aromatik halqaning faolligini oshirib, *orto*- va *para*- holatlarga yo‘naltiruvchi o‘rinbosarlar (*orto*-va *para*- orientantlar) guruhiga quyidagilar kiradi:



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  $-\ddot{\text{O}}\text{H}$

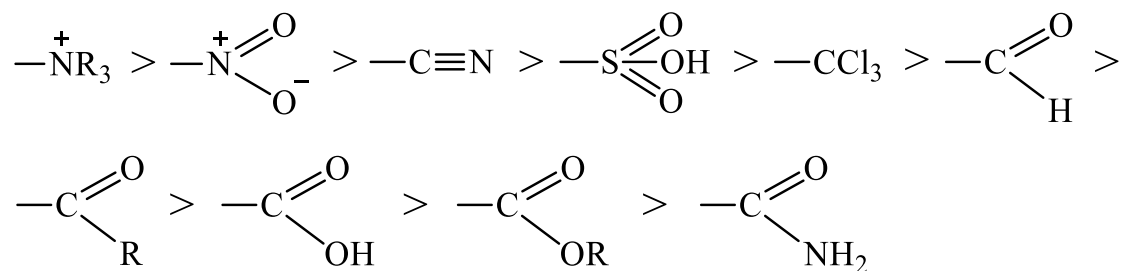
kuchli faollashtiradigan, OR, NHCOR, OCOR o'rtacha faollashtiradigan, R (alkillar), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (arillar) va CH<sub>2</sub>COOH esa kuchsiz faollashtiradigan o'rinbosarlardir. Bu o'rinbosarlar aromatik yadroning barcha holatlarini (ayniqsa *orto*- va *para*- holatlarini) benzolning o'zidagiga 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.

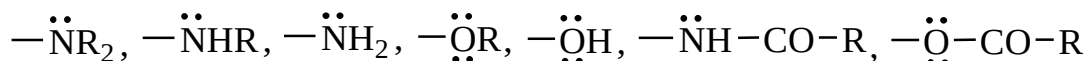
3. Aromatik halqa faolligini kamaytirib, *meta*-holatga yo'naltiruvchi o'rinbosarlar (*meta*-orientantlar). Halqa faolligini kamaytirish ta'sirining kuchsizlanib borishi tartibida bu guruh o'rinbosarlarini quyidagicha joylashtirish mumkin:



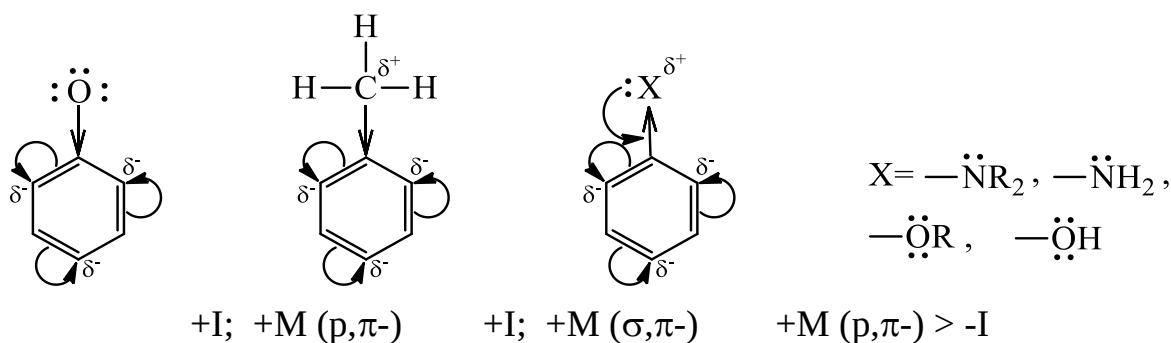
Bu o'rinbosarlar yadroning barcha holatlari (ayniqsa *orto*- va *para*- holatlari) faolligini benzolga nisbatan kamaytiradi va yangi elektrofil reagentni asosan *meta*-holatga yo'naltiradi.

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 yadroda 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 ( ) musbat induksion va  $\rho$ ,  $\pi$ -tutashish turidagi musbat mezomer effektlarni, azot va kislorod atomida umumlashmagan elektron jufti bor o'rinbosarlar



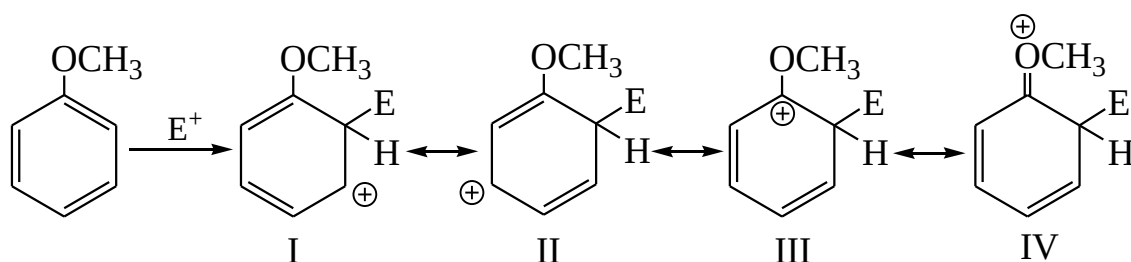


va boshqalar musbat mezomer va manfiy induksion effektlarni, metil guruhi esa musbat induksion va musbat mezomer ( $\delta$ ,  $\pi$ -tutashish) effektlarni namoyon qiladi va aromatik yadroning elektron zichligini (ayniqsa, *orto*- va *para*-holatlarda) benzol yadrosidagi zichlikka nisbatan oshirib, elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishishini osonlashtiradi:



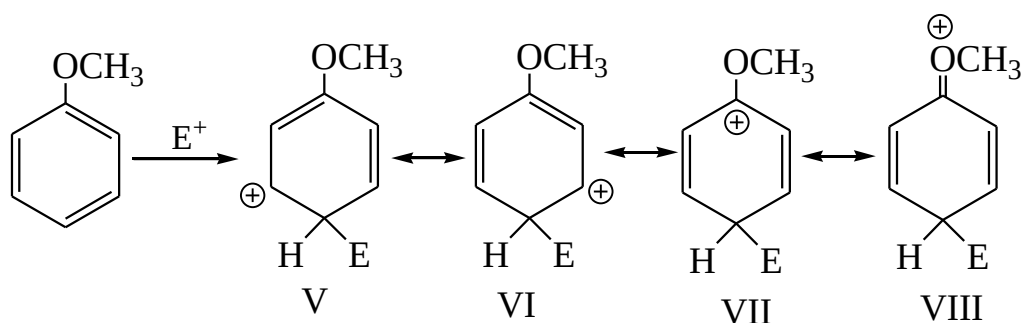
Reaksiya jarayonida elektron zichligi qayta taqsimlanadi. Monoalmashingan benzol va elektrofil reagentlardan  $\sigma$ -kompleks hosil bo'lganda aromatik halqada musbat zaryad paydo bo'ladi. Musbat zaryadning delokallanishiga olib keladigan o'rinbosarlar  $\sigma$ -kompleksni barqaror qiladi, elektrofil almashinish reaksiyasini osonlashtiradi.

Endi +M effekt namoyon qiladigan o'rinbosar tutgan monoalmashingan benzol (masalan, anizol) molekulasiga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan  $\sigma$ -komplekslarning tuzilishini ko'rib chiqamiz va ularning barqarorligini taqqoslaymiz. Elektrofil reagent  $\text{E}^+$  *orto*-holatga hujum qilganda hosil bo'ladigan  $\sigma$ -kompleks tuzilishini I-IV rezonans strukturalar bilan tasvirlash mumkin:



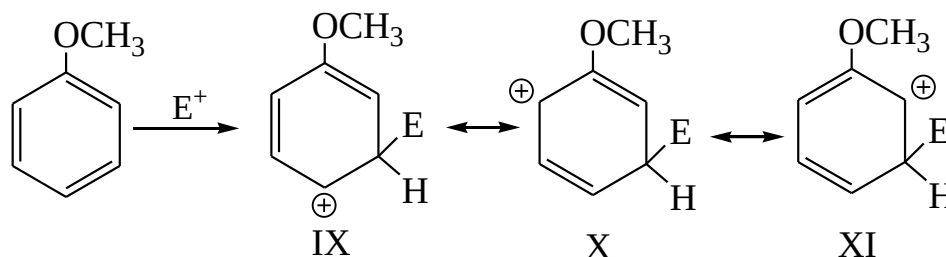
I va II ikkilamchi, III esa uchlamchi karbkation bo'lib, undagi musbat zaryad  $-\text{OCH}_3$  guruhi kislorodining umumlashmagan elektronlar jufti hisobiga qo'shimcha barqarorlashgan.

$\text{E}^+$  *para*-holatga hujum qilganda hosil bo'ladigan  $\sigma$ -kompleksning rezonans strukturalari quyidagilar:



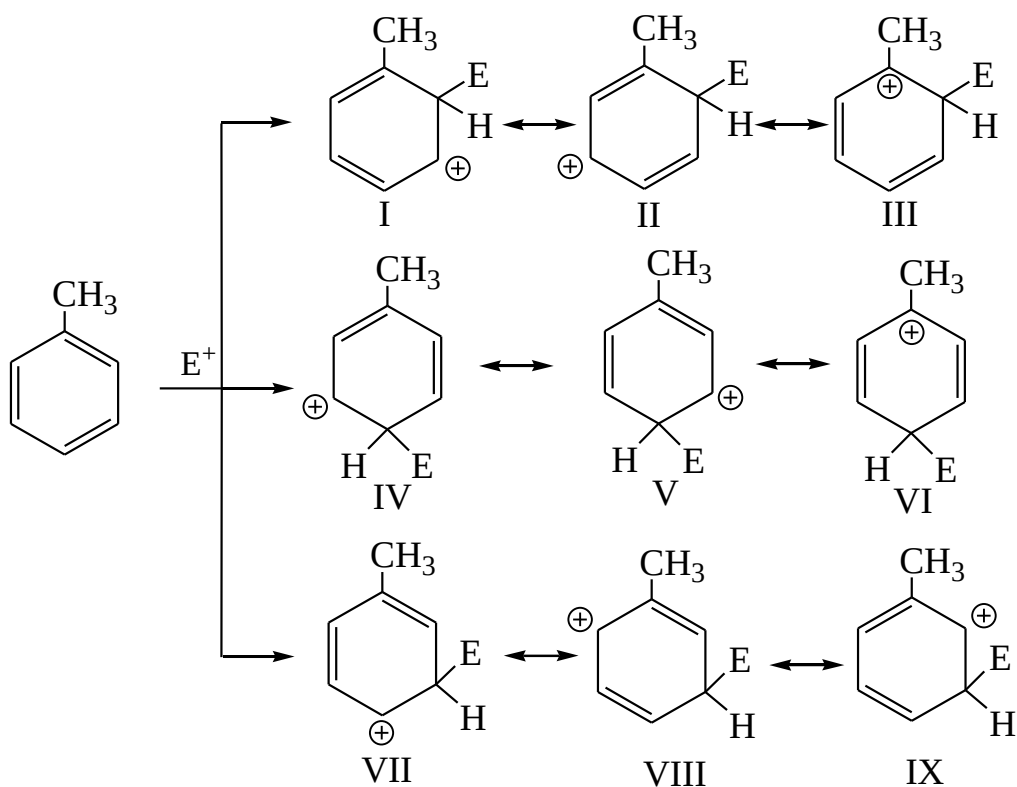
V va VI ikkilamchi, VII esa qo'shni  $-OCH_3$  guruhi ta'sirida barqarorlashgan uchlamchi karbkation hisoblanadi.  $-OCH_3$  guruhi ta'sirida siklogeksadiyenil kationining barqarorlashgani anizolning *orto*- va *para*-almashinishini osonlashtiradi hamda elektrofil reagent  $E^+$  ni shu holatga yo'naltiradi.

$E^+$  anizolning *meta*-holatiga hujum qilganida hosil bo'ladigan  $\sigma$ -kompleksning tuzilishini IX-XI rezonans strukturalar bilan tasvirlash mumkin:



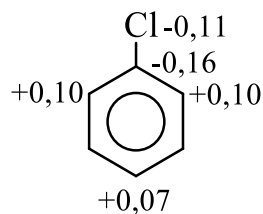
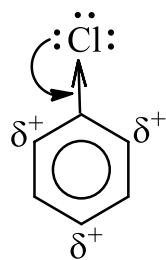
IX-XI formulalarda  $-OCH_3$  guruhi bilan bevosita bog'langan uglerod atomi musbat zaryadlanmaganligi sababli, ularning birortasi ham barqaror emas. Aksincha,  $-OCH_3$  guruhining  $-I$ -effekti ularni siklogeksadiyenil kationiga nisbatan beqaror qiladi. Aromatik halqada  $-OCH_3$  o'rnida  $-NR_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-NH-CO-R$ ,  $-O-CO-R$  kabi boshqa  $+M$ -effektni namoyon qiladigan o'rinbosar bo'lganda ham yuqoridagiga o'xshash holat kuzatiladi.

Toluolga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan  $\sigma$ -komplekslar quyidagicha tuzilishga ega bo'lishi mumkin:



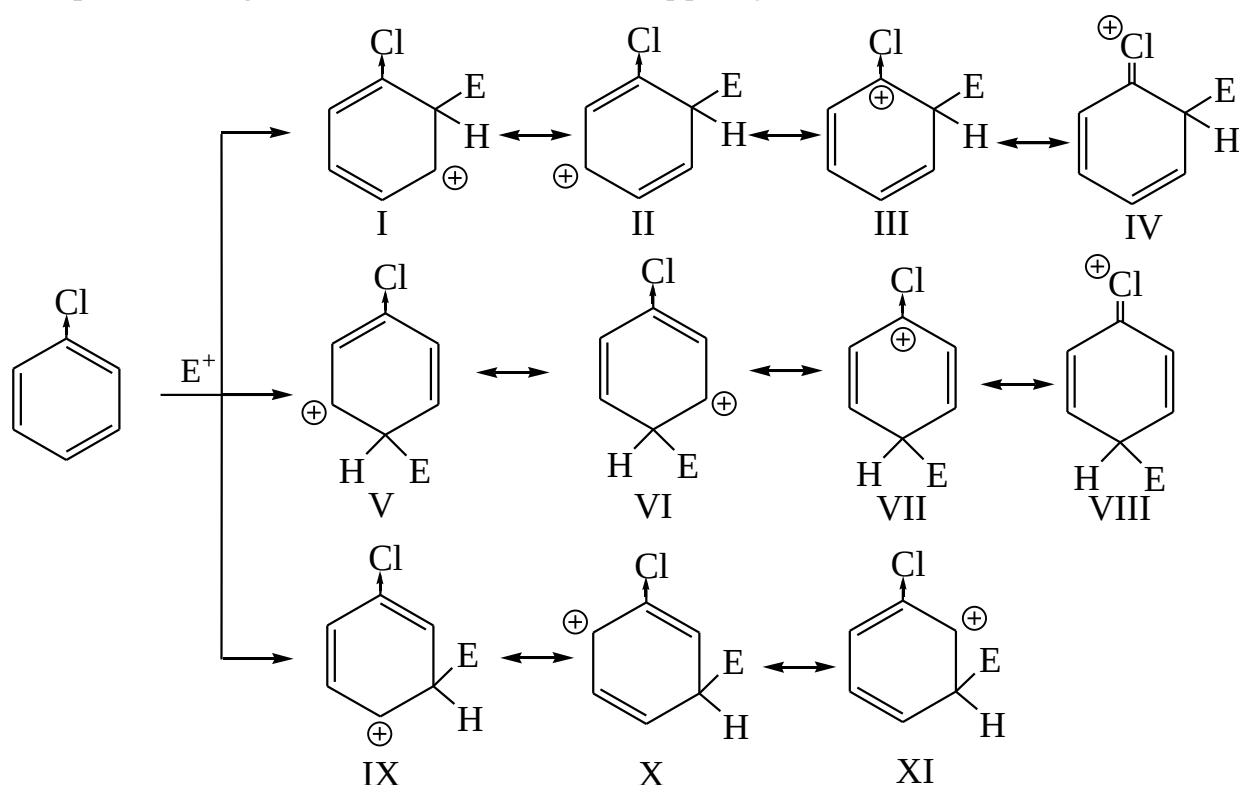
*Orto-* va *para*-almashinganda hosil bo‘ladigan I, II, IV va V rezonans strukturalar ikkilamchi karbokationlar, III va VI esa metil guruhi bilan giperkonyugatsiya ( $\sigma, \pi$ -tutashish) hisobiga barqarorlashgan uchlamchi karbokationlardir. Bundan tashqari I va VI rezonans strukturalarini metil guruhining +I-effekti ham barqaror qiladi. *Meta*-almashinganda hosil bo‘ladigan VII-IX rezonans strukturalarning uchalasi ham ikkilamchi karbokationlar 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:



$$-I > +M$$

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:

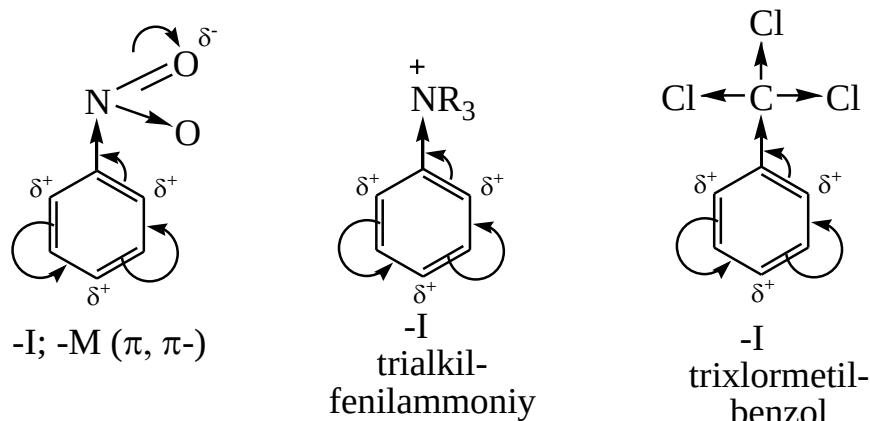


I-III va V-VI strukturalar benzolga  $E^+$  hujum qilganda hosil bo‘ladigan σ-kompleksga nisbatan beqaror, chunki ularda  $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$  bog‘i dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida elektrostatik ta’sirlashuv bor. III va VI strukturalarda musbat zaryad xlor bilan bog‘langan 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.

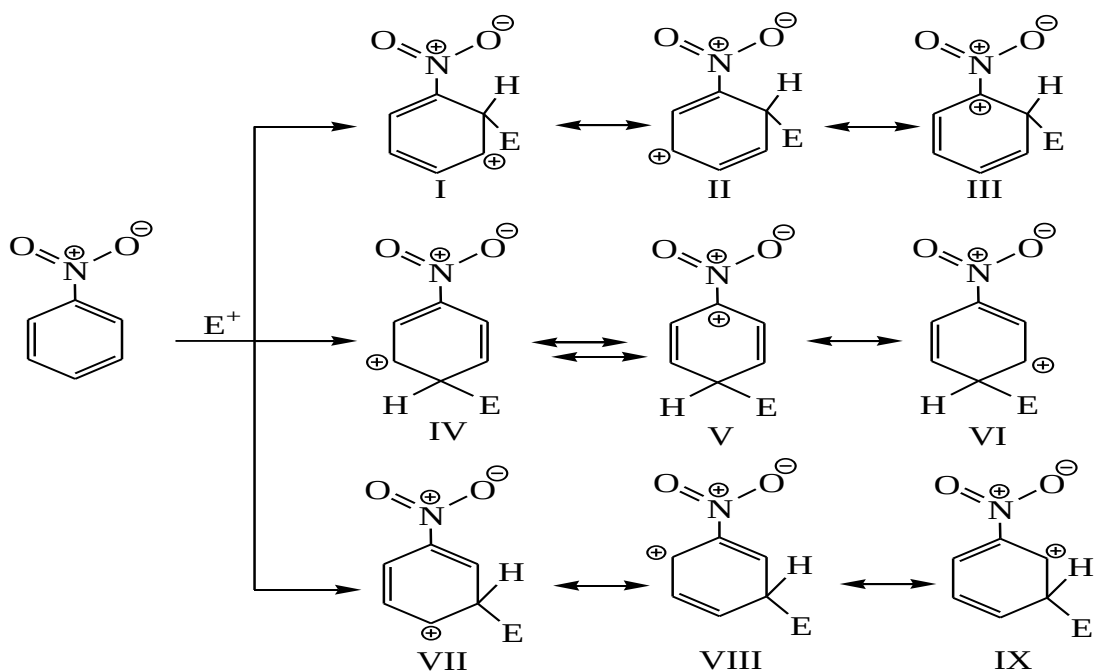
Shunday qilib, elektrofil reagent xlorbenzolning *meta*-holatiga hujum qilganda beqaror σ-kompleks, *orto*- va *para*-holatlariga hujum qilganda esa unga nisbatan barqaror δ-kompleks hosil bo‘ladi. Shuning uchun galogenlar benzol

halqasi faolligini kamaytirsam ham, elektrofil reagentlarni *orto*- va *para*-holatlarga yo'naltiradi.

**III guruh o'rinbosarlarining** aromatik yadro bilan ta'sirlashuvi  $-I$ - va  $-M$ -effektlar hisobiga amalga oshadi:



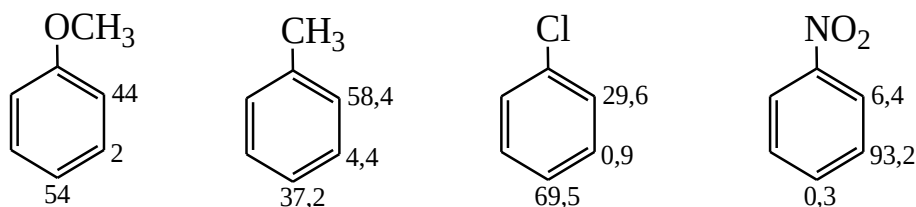
Nitrobenzol molekulasiga elektrofil reagent hujum qilganda hosil bo'ladigan  $\sigma$ -komplekslarning tuzilishini ko'rib chiqamiz va ularning barqarorligini taqqoslaymiz:



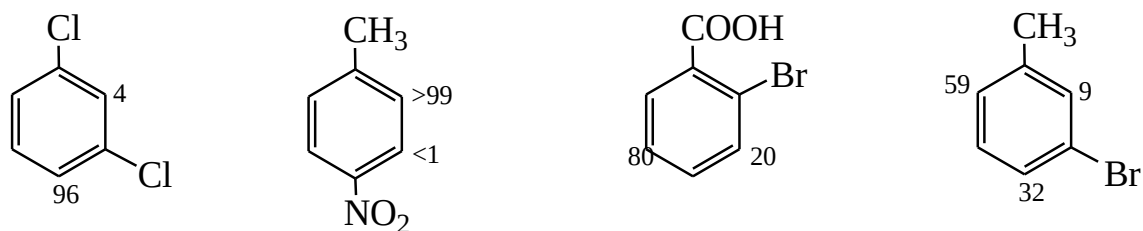
Barcha I-IX rezonans strukturalarida  $C^{\delta+}-NO_2^{\delta-}$  bog'i dipolining musbat qutbi bilan karbkation markazi orasida kuchli elektrostatik itarilish ro'y beradi. Shuning uchun nitrobenzol barcha holatlarining faolligi benzolga nisbatan kamaygan. III va V strukturalar eng beqaror bo'lib, 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  $\sigma$ -kompleks hosil bo'ladi.  $\sigma$ -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:



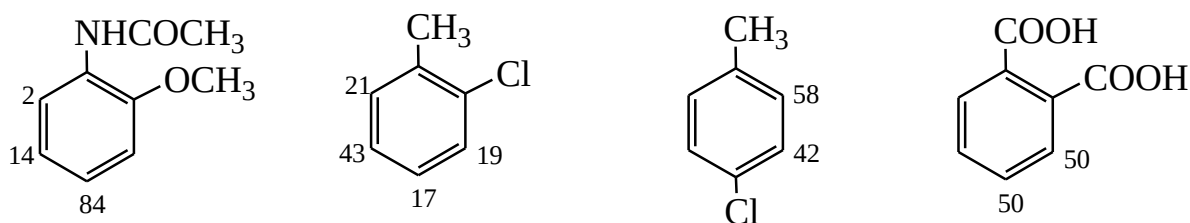
Aromatik halqadagi ikkita o'rinbosarning yo'naltirish ta'siri turlicha bo'lganda, ularni uch sinfga bo'lish maqsadga muvofiqdir.

- 1) kuchli faollashtiradigan *orto*- va *para*-oriyentantlar ( $\text{NR}_2$ ;  $\text{NHR}$ ;  $\text{NH}_2$ ;  $\text{OH}$ ;  $\text{OR}$ );
- 2) alkil guruhlar va galogenlar;
- 3) halqa faolligini kamaytiradigan *meta*-orientantlar

Ikkita o‘rinbosar turli sinflarga mansub bo‘lganda, doimo *orto*- va *para*-oriyentantning yo‘naltirish effekti *meta*-oriyentantga nisbatan katta bo‘ladi. Masalan, nitrolashda:



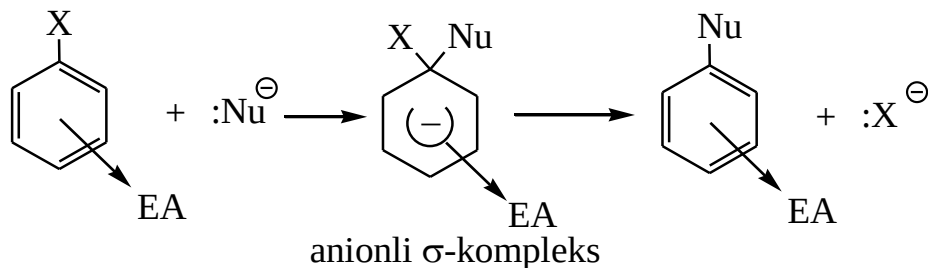
Kelishilmagan yo‘naltirishda yadrodagi bitta sinfga mansub bo‘lgan ikkita o‘rinbosar uchinchisini boshqa-boshqa holatlarga yo‘naltiradi. Masalan, quyidagi dialmashingan benzollarni nitrolaganda izomer mahsulotlarining murakkab aralashmasi hosil bo‘ladi:



### **Nukleofil aromatik almashinish reaksiyalari**

Nukleofil almashinish aromatik uglevodorodlar uchun xarakterli emas. Almashinmagan benzol nukleofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Benzol halqasida elektron zichligini oshiruvchi elektrodonor o‘rinbosarlar bo‘lsa, nukleofil almashinish yanada qiyinlashadi. Halqasida  $\pi$ -elektronlarni tortib, zichlikni kamaytiradigan elektronakseptor o‘rinbosarlarni 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 o‘rinbosari (EA) bor birikmalar **birikish–ajralish bimolekulyar mexanizmida** reaksiyaga kirishadi. Anionli  $\sigma$ -kompleks (Meyzengeymer kompleksi)ning hosil bo‘lish bosqichi orqali boradigan bu jarayon faollashtirilgan aromatik nukleofil almashinish reaksiyalari deb yuritiladi va S<sub>N</sub>Ar bilan belgilanadi (Bannet, 1958-yil):

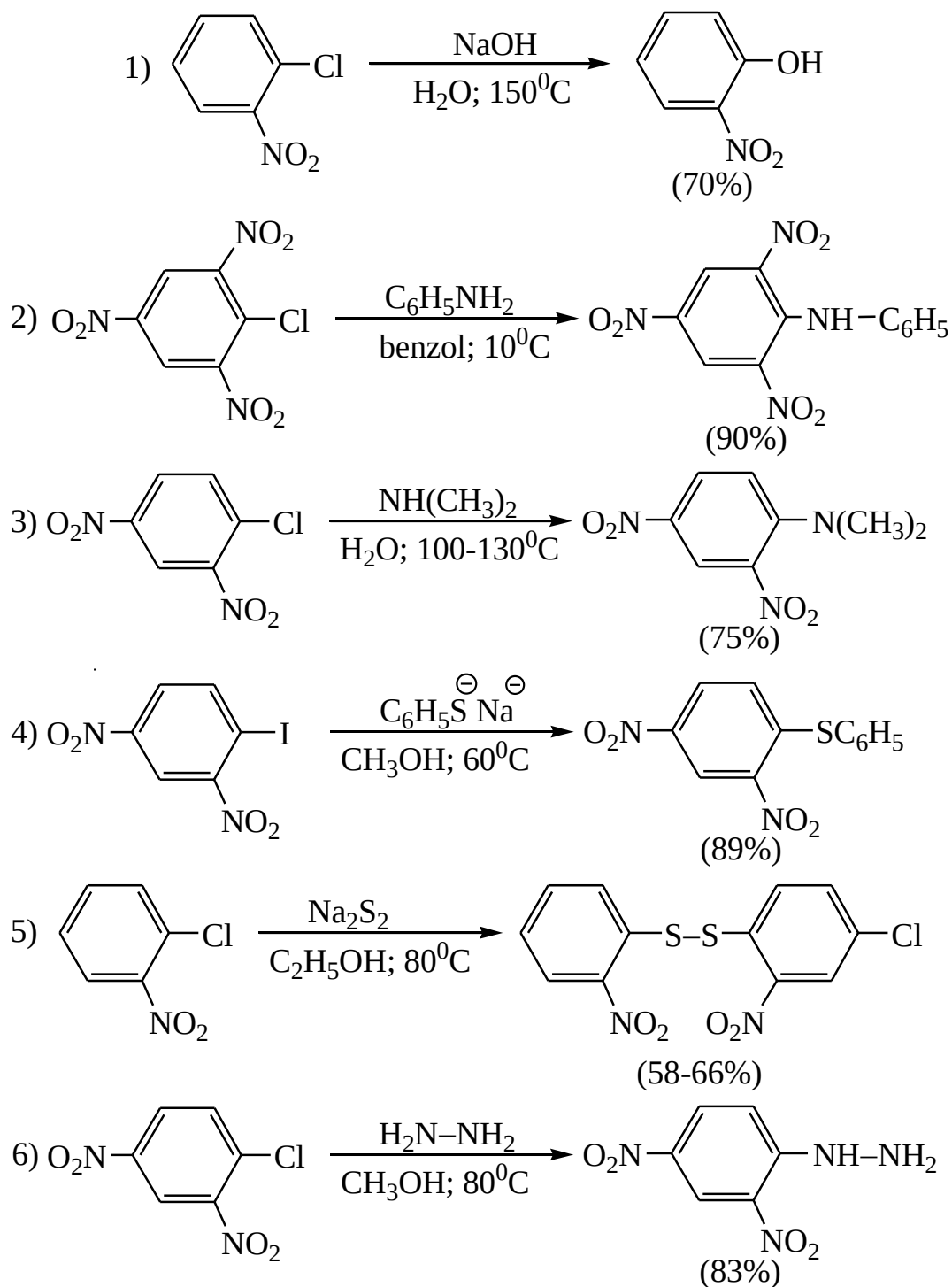


Bunda X – ajralib chiquvchi (nukleofug) guruh

EA =  $-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{RSO}_2$  va hokazo

:Nu =  $\bar{\text{O}}\text{H}$ ,  $\bar{\text{O}}\text{R}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  va boshqalar

Turli nukleofil agentlar ta'sirida boradigan  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  reaksiyalariga misollar keltiramiz:

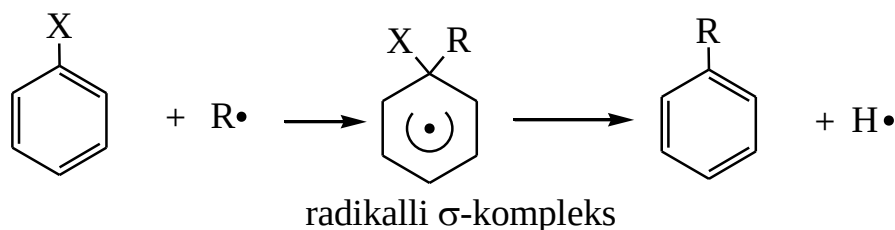


Kuchli elektronoakseptor o'rinbosari yo'q (faollashmagan) aromatik birikmalar kuchli nukleofillar bilan ajralish-birikish (arin) mexanizmda reaksiyaga kirishadi (aril-galogenidlarning kimyoviy xossalariga qarang).



## Aromatik yadroda radikal almashinish

Bu reaksiyalar quyidagi mexanizm bilan boradi:



Radikalli  $\sigma$ -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. GETEROHALQALI BIRIKMALAR

Molekulasida uglerod va boshqa element atomlaridan tuzilgan halqa (sikl)lari bor yopiq zanjirli birikmalargageterohalqali birikmalar deyiladi. Halqa

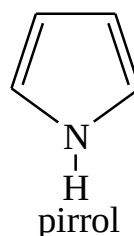
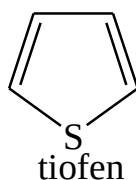
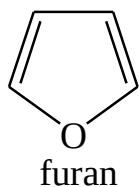
tarkibiga kirgan ugleroddan boshqa element ( kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, vismut, kremniy, germaniy, qalay, qo'rg'oshin, simob va hokazo ) atomlari **geteroatomlar** (yunoncha **geteros** – boshqa, har xil, turli) deb yuritiladi. Ko'pchilik geterohalqali birikmalar kattaamaliy ahamiyatga ega. 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.

## 26.1. Sinflanishi

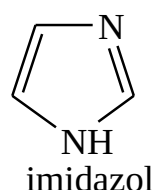
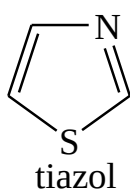
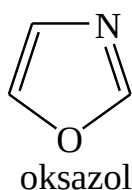
Geterohalqali birikmalar turli-tumandir. Kamida ikki valentli har bir element atomi nazariy jihatdan olganda halqa hosil qilishda qatnasha oladi. Geterohalqalar to'yingan va to'yinmagan, uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli, oddiy va kondensirlangan, bir, ikki, uch va ko'p geteroatomli bo'lishi mumkin. 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:

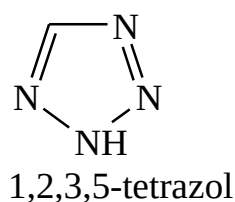
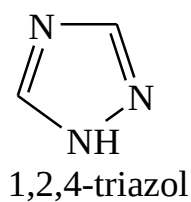
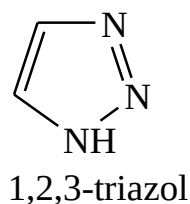
#### A. Bir geteroatomli :



#### D. Ikki geteroatomli:

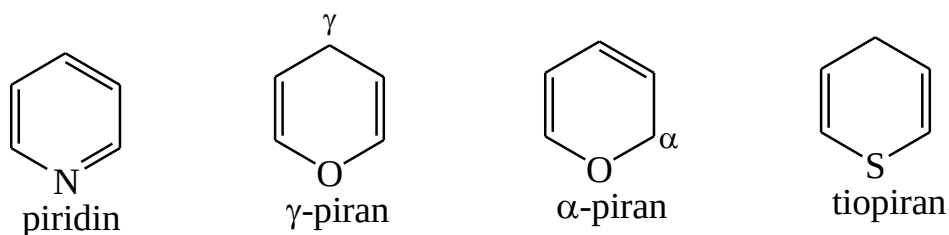


#### E. Uch va undan ortiq geteroatomli :

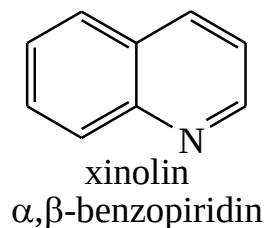


### Olti a'zoli geterotsikllar:

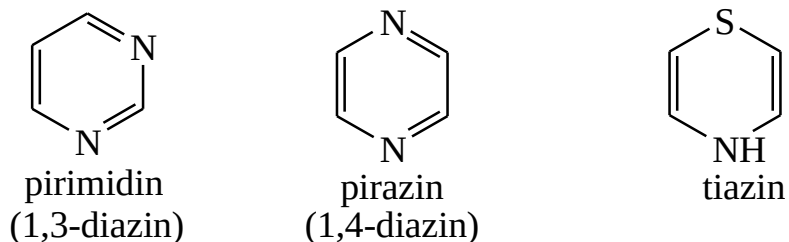
#### A. Bir geteroatomli:



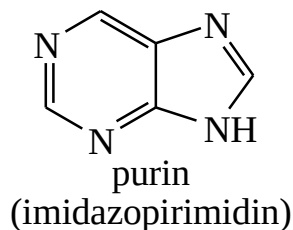
B. Benzol yadrosi bilan kondensirlangan bir geteroatomli:



D. Ikki geteroatomli:



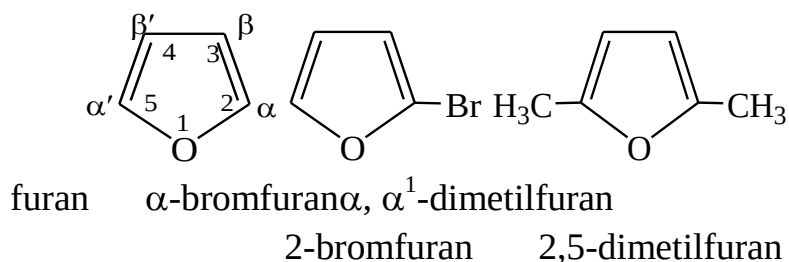
### Bitsiklik geterotsikllar:

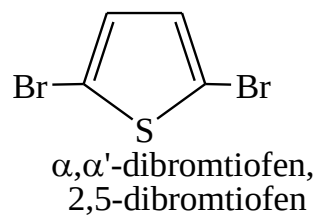
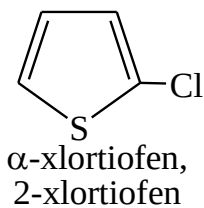
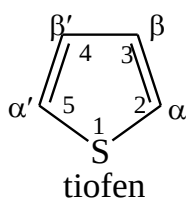


## 26.2. Nomlanishi

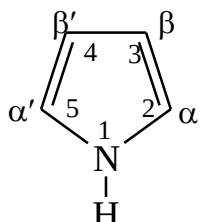
Odatda geterotsiklik birikmalarning yuqorida keltirilgan trivial nomlari keng ishlatiladi. Bir geteroatomli geterotsiklik birikmalarni ratsional nomenklaturaga ko'ra nomlashda ham tegishli geterotsikllarning trivial nomlari asos qilib olinadi.

Besh a'zoli geterotsikllarda o'rinbosarlarning holati raqam yoki  $\alpha$ ,  $\alpha^1$ ,  $\beta$ ,  $\beta^1$  harflari bilan belgilanadi:

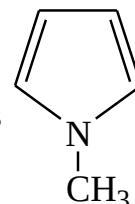
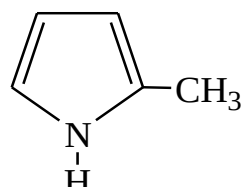




Azot atomi bilan bog'langan o'rinbosarlar oldiga N harfi qo'yiladi:

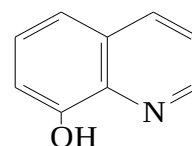
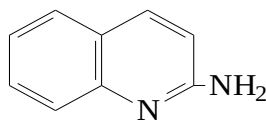
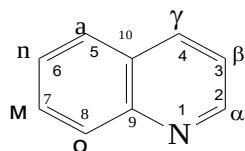
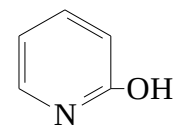
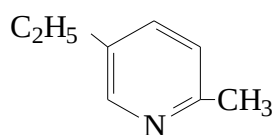
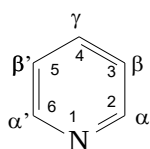


$\alpha$ -metilpirrol,

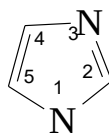
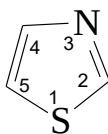
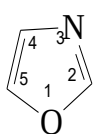


2-metilpirrol

Piridin yadrosidagi uglerod atomlari  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$ , va  $\gamma$ , xinolindagi atomlar esa  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  va  $o$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $a$  (ana) harflari bilan belgilanadi:



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 :



1957-yilda **IUPAC** geterotsiklik birikmalarning nomenklaturasini ishlab chiqdi. Bunda ham besh va olti a'zoli geterosikllar trivial nomlar bilan ataladi.

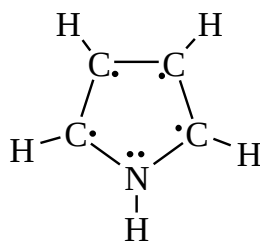
## 26.3. Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsikllar

### 36.3.1. Tuzilishi

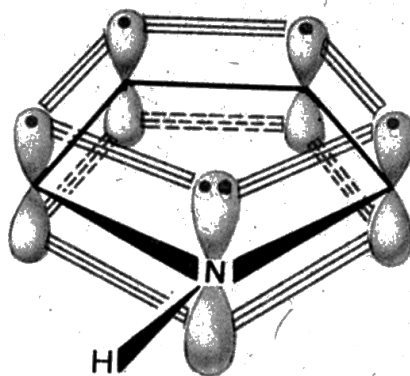
Bir geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning eng oddiy vakillari furan, tiofen va pirroldir. Ulardan furan diyen va oddiy efir, tiofen diyen va sulfid, pirrol esa diyen va amin xossalariga ega bo'lishi kerak. Haqiqatda esa ular kutilgan xossalarni namoyon qilmaydi. Tiofen sulfidlardan farqli o'laroq, odatdagi sharoitda oksidlanmaydi, pirrol esa aminlarining aksicha asos 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 molekulasiining o'ziga xos elektron tuzilishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ulardan birining, masalan pirrolning elektron tuzilishini qarab chiqamiz.

Pirrol molekulasini 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  $\sigma$ -bog'larini hosil qilish uchun sarflaydi. Xuddi shuningdek, azot atomining uchta  $sp^2$ -orbitalidan ikkitasi azot-uglerod, bittasi esa azot-vodorod  $\sigma$ -bog'ini hosil bo'lishi uchun sarflanadi.

Halqadagi har bir uglerod atomida bittadan, azot atomida esa ikkita (jami oltita) sof p-elektron qoladi:

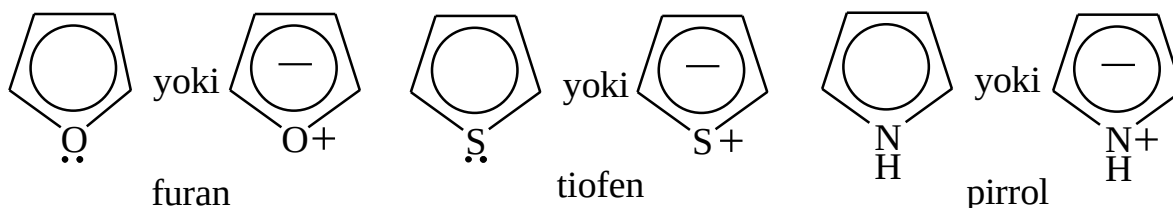


Bu p-elektronlarning bulutlari halqa tekisligining ustiga va ostiga qarab yo'naladi va bir-birini qoplaydi. Natijada, benzol molekulasiidagi singari molekula tekisligiga perpendikulyar bo'lgan umumiy olti  $\pi$ -elektronli bulut, boshqacha aytganda yopiq  $\pi$ -elektronli aromatik sekstet hosil bo'ladi (36.1-rasm):



26.1-rasm. Pirrolning tuzilishi.

$\pi$ -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  $\pi$ -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:



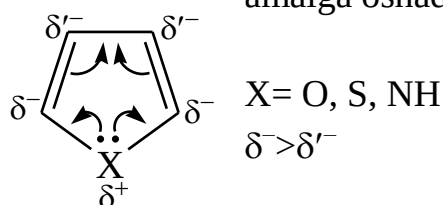
Furan, tiofen va pirrolga geteroatom p-elektronlarining halqa $\pi$ -elektronlari bilan o'zaro mezomer ta'sirlashuvga kirishish qobiliyati geteroatomning elektromanfiyligiga bog'liq. Geteroatomning elektromanfiyligi qanchalik kichik bo'lsa uning halqa $\pi$ -elektronlari bilan mezomer ta'sirlashuvi shunchalik 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'ra alifatik 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

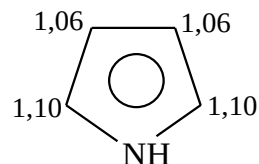
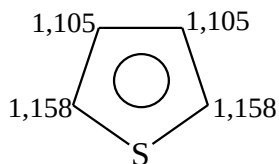
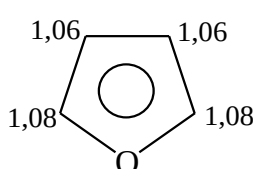
dipolning musbat qutbi, geteroatom p-elektronlarini o'ziga tortgan geterotsiklning uglevodorod qismi esa manfiy qutbidir.

Pirrolda 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,  $\alpha$ -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  $\alpha$ -holatda joylashgan uglerod atomlarida elektron zichligi katta, shuning uchun elektrofil almashinish reaksiyalari  $\alpha$ -uglerod atomlarida

amalgama oshadi:



Furan, tiofen va pirrolda  $\pi$ -elektron zichligi quyidagicha taqsimlangan:

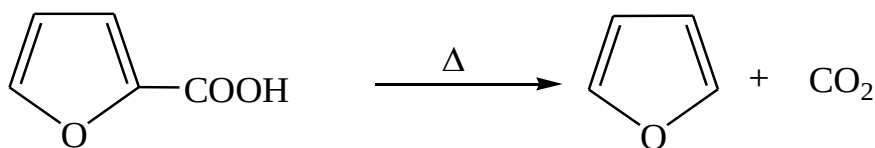


Geteroatom umumlashmagan elektron jufti bilan halqa  $\pi$ -elektronlari orasidagi p,  $\pi$ - tutashish bog'larning uzunligiga ta'sir qiladi. Shuning uchun furan, tiofen va pirrol bog'lari odatdagi C–C, C–O, C–C, C–N bog'laridan qisqa, C=C qo'sh bog'iga nisbatan esa uzun.

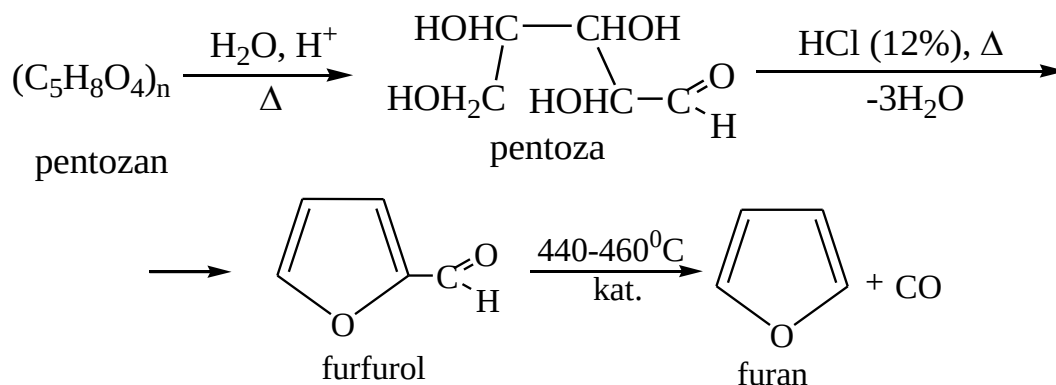
### 26.3.2. Furan va uning hosilalari

Furan xloroform hidli, rangsiz, harakatchan suyuqlikdir. U  $31^{\circ}C$  da qaynaydi, suvda erimaydi, havoda oksidlanib qorayadi.

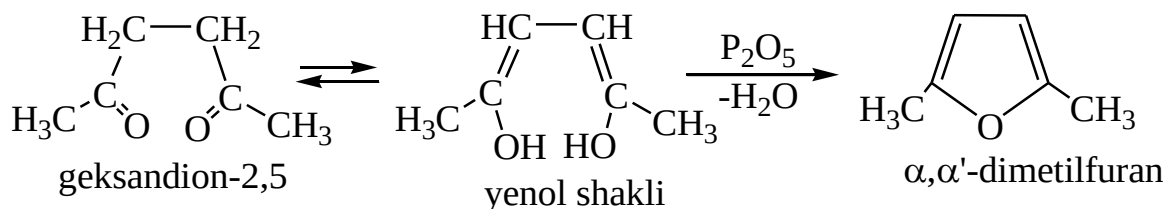
**Olinish usullari .** 1. Piroshilliq (furan-2-karbon) kislotani mis katalizatori ishtirokida dekarboksillab olish:



2. Furfurol 440-460<sup>0</sup>C da, katalizator (rux va temir xromitlari, marganets, xrom va rux oksidlari aralashmasi) ishtirokida dekarbonillanib furanga aylanadi:

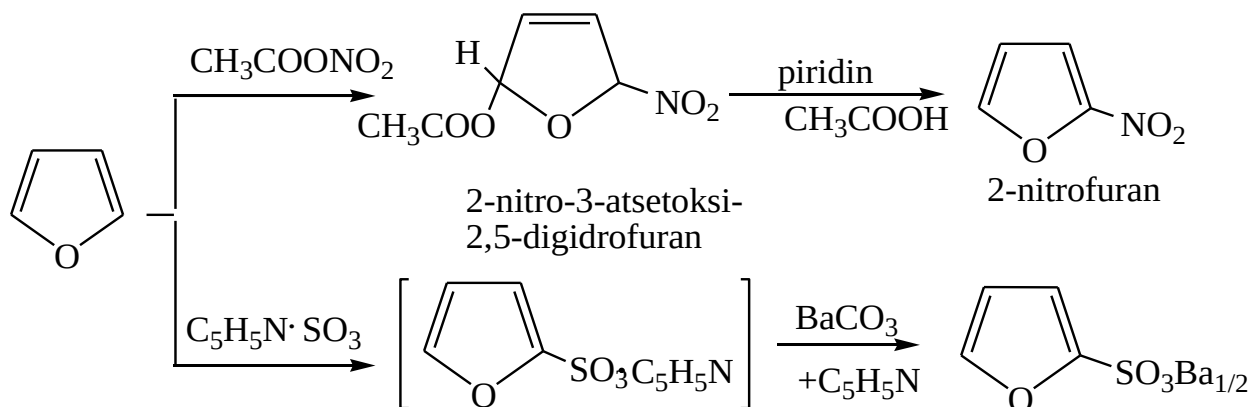


3. Furan gomologlari 2,5-diketonlarni ZnCl<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yoki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ishtirokida degidratlash bilan olinadi:

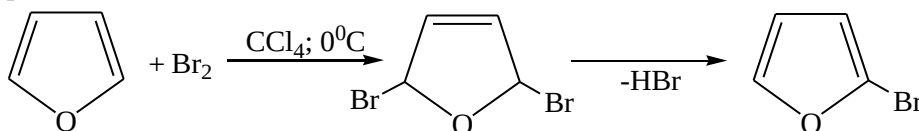


**Kimyoviy xossalari.** Furan elektrofil almashinish va birikish reaksiyalariga, shuningdek, halqaning ochilishi hamda kislorodning almashinishi bilan boradigan reaksiyalarga kirisha oladi.

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:

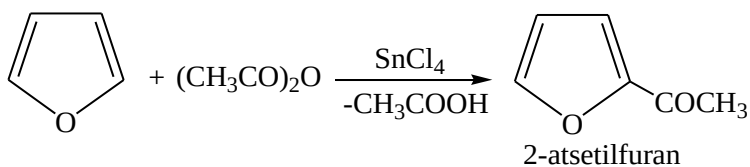


Furanni galogenlash nitrolash singari oraliq birikish mahsulotlarining hosil bo'lishi orqali boradi:

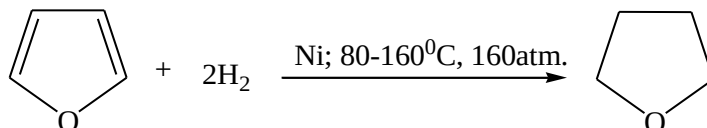




Furanni atsetillash  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$  yoki  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  ishtirokida oson boradi:

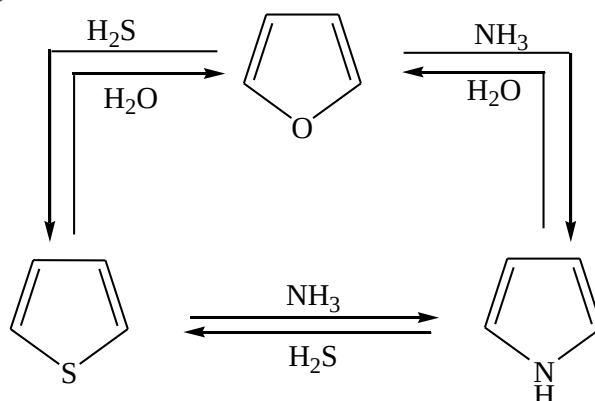


Furanni katalitik gidrogenlaganda tetragidrofuran (TGF) hosil bo'ladi:



TGF – alifatik oddiy efir xossalariga ega. Furandan farqli o'laroq, u aromatik xossalarni namoyon qilmaydi.

Furan  $400-450^\circ\text{C}$  da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ishtirokida vodorod sulfid bilan reaksiyaga kirishib tiofen, ammiak bilan esa pirrol hosil qiladi. Bu reaksiyalarda halqadagi kislorod oltingugurt va azotga almashinadi. Furan, tiofen va pirrolning yuqori haroratda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ishtirokida bir-biriga aylanishi 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yoki  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ishtirokida kislotali gidroliz qilib olinadi.

Furfurol – yangi yopilgan non hidli suvda yomon eriydigan rangsiz suyuqlik.  $162^\circ\text{C}$  da qaynaydi, havoda oson oksidlanadi va qora smolaga aylanadi. 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.

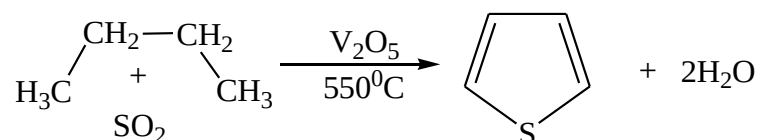
Furan qatorining bir necha nitrohosilalari kuchli bakteritsid ta'siriga ega.

Furfurol surkov moylarini to'yinmagan vaaromatik 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.

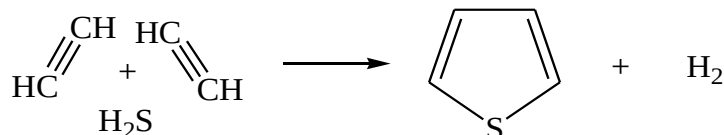
### 26.3.3. Tiofen va uning hosilalari

Tiofen  $84^{\circ}\text{C}$  da qaynaydigan, benzol hidli, suvda erimaydigan rangsiz suyuqlik.

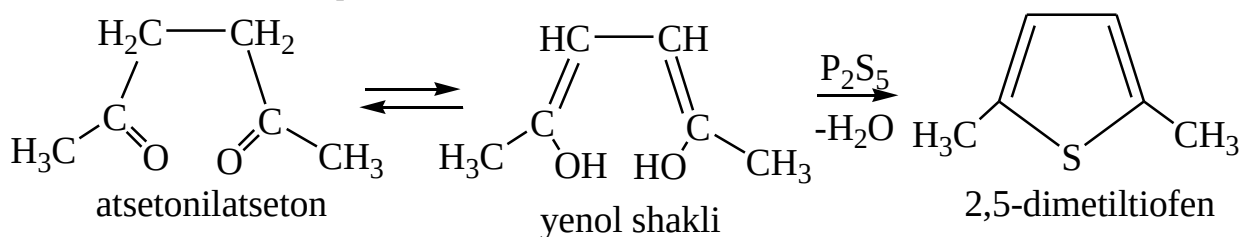
**Olinish usullari.** 1. Sanoatda tiofen butan va sulfit anhidrid bug'ini katalizator ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) to'ldirilgan va  $550^{\circ}\text{C}$  gacha qizdirilgan naydan o'tkazish bilan olinadi:



2. Atsetilen bilan vodorod sulfid  $400-450^{\circ}\text{C}$  gacha qizdirilgan alyuminiy oksid ustidan o'tkazilganda tiofen hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin):

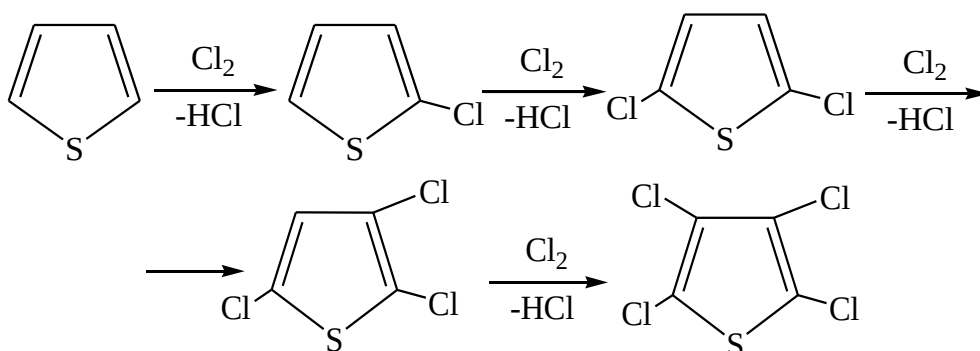


3. Tiofen va uning gomologlarini sintez qilish uchun 2,5-dikarbonil birikmalar  $\text{P}_2\text{S}_5$  bilan qizdiriladi:

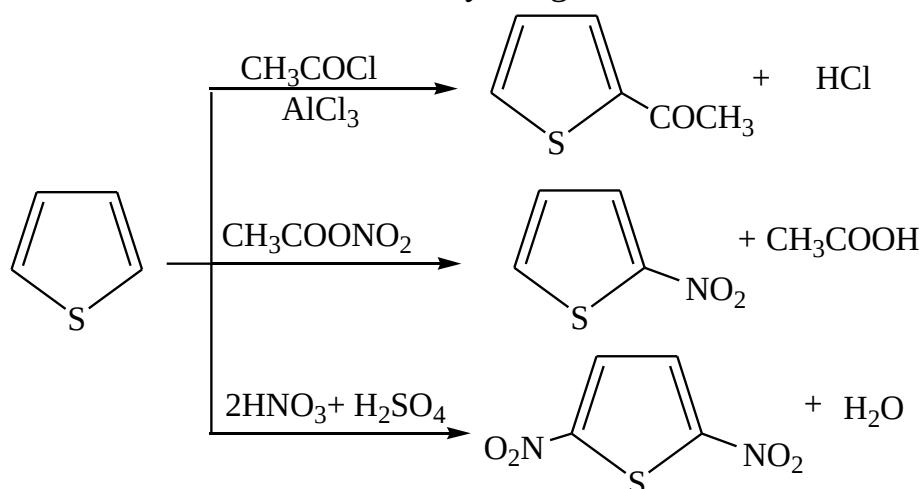


**Kimyoviy xossalari.** Tiofen furandan farqli o'laroq havoda o'zgarmaydigan, kislotalar va oksidlovchilar ta'siriga chidamli, xossalari jihatdan benzolga eng yaqin barqaror aromatik birikmadir. U elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish xususiyati jihatdan furan bilan benzol oralig'idagi holatni 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  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  yoki  $\text{VF}_3$  katalizatorligida kislotalarning anhidridlari yoki xlorangidridlari bilan Fridel-Kraftsbo'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.

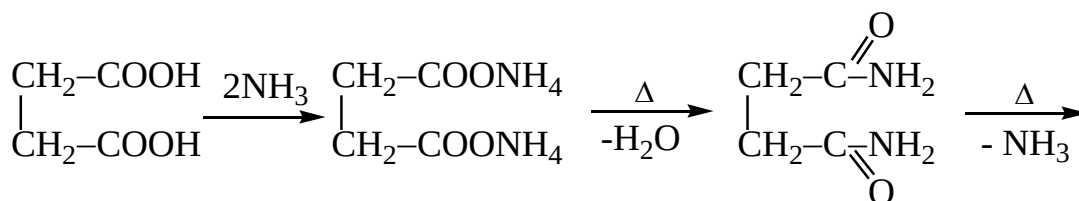
#### 26.3.4. Pirrol va uning hosilalari

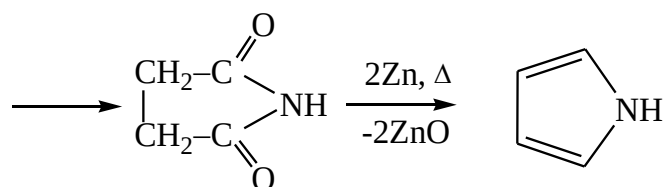
Pirrol  $130^\circ\text{C}$  da qaynaydigan, suvda erimaydigan, rangsiz suyuqlik. U havoda tez oksidlanib, smolagaaylanadi. Pirrol toshko'mir smolasi va suyak moyi (suyakni quruq haydab olinadi) tarkibida bo'ladi.

Xlorid kislota bilan ho'llangan archa cho'pini pirrol bug'i qizil rangga bo'yagani uchun, unga pirrol (yunonchapi<sup>r</sup> – olov demakdir) deb nom berilgan.

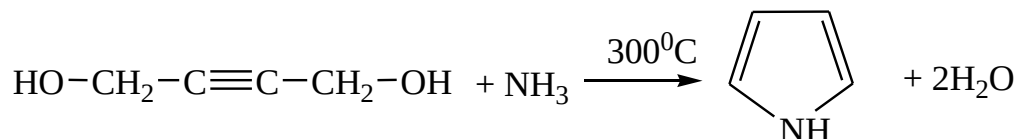
**Olinish usullari.** 1. Sanoatda pirrol furan vaammiak bug'larini  $400^\circ\text{C}$  gacha qizdirilgan alyuminiy oksidi ustidan o'tkazish (Y. K. Yuryev reaksiyasi) bilan olinadi (741-bet).

2.Qahrabo kislota va ammiakdan olish:

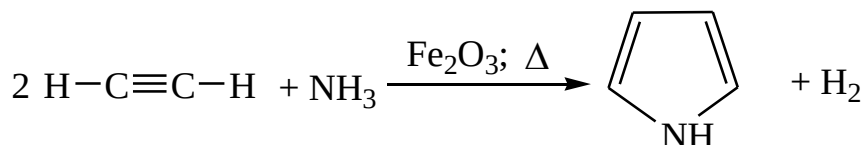




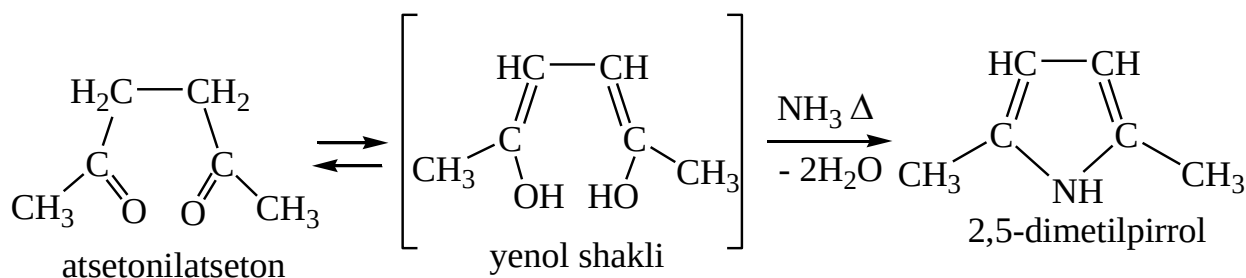
3. Katalizator (alyuminiy va toriy oksidlari aralashmasi) ishtirokida butin-2-diol-1,4 va ammiakdan olish:



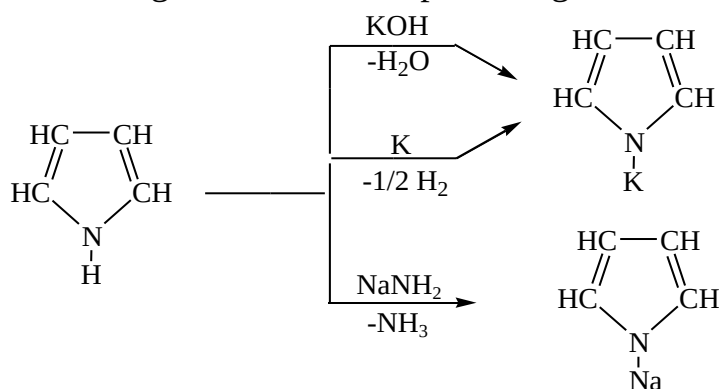
4. Atsetilen va ammiakni qizdirilgan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ustidan o'tkazish bilan olish:



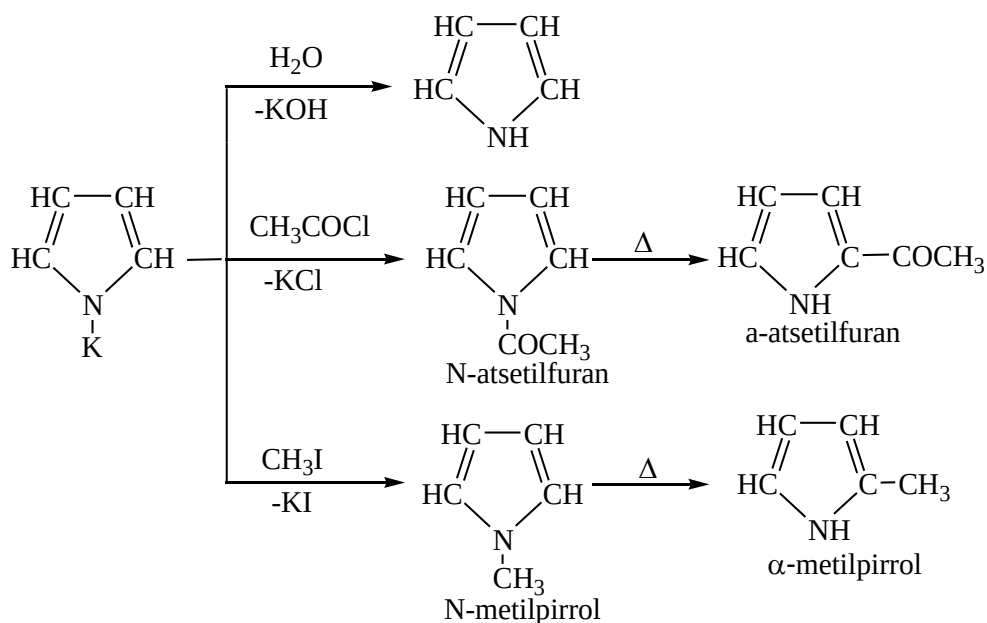
5. Pirrol gomologlari 2,5-diketonlarni ammiak bilan qizdirib (Paal-Knorr sintezi) olinadi:



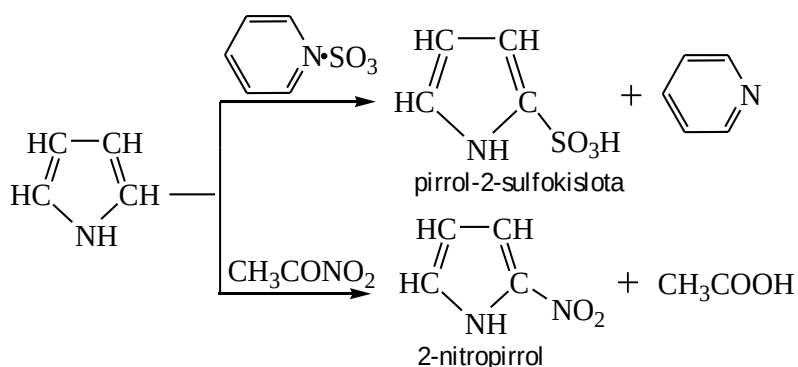
**Kimyoviy xossalari.** Pirrolasos xossalarini deyarli namoyon qilmaydi. Uning *imino* guruhi vodorodi juda kuchsiz kislota xossalariga ega bo'lib, kaliy, natriy, litiy singari metallarga almashinadi va pirrolning tuzlari hosil bo'ladi:



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  $\alpha$ -uglerod atomiga o'tadi:

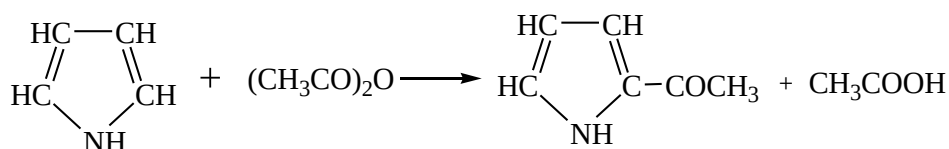


Pirrol va uning hosilalari aromatik xossalarni yaqqol namoyon qiladi. U oʻz xossalari bilan fenolga oʻxshaydi. Elektrofил almashinish (sulfolash, nitrolash, galogenlash, azobirikish va hokazo) reaksiyalariga oson kirishadi. Pirrol furan singari kislotalar taʼsiriga juda sezgir (“atsidofob”) boʻlgani 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:

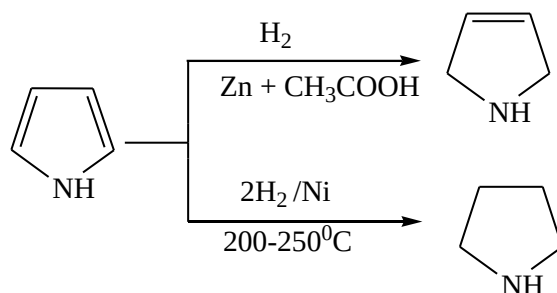


Pirrolni galogenlashda, masalan, iodlashda dastlab 2-iodpirrol, soʻngra esa 2,3,4,5-tetraiodpirrol hosil boʻladi. 2,3,4,5-tetraiodpirrol barqaror, sariq kristall modda boʻlib, tibbiyotda*iodol* nomi bilan antiseptik sifatida ishlatiladi.

Pirrolni atsetillash juda oson va katalizatorsiz boradi:



Pirrol furanga nisbatan qiyin qaytariladi. U qaynoq spirtida natriy bilan qaytarilmaydi. Uni rux kukuni va sirka kislota bilan gidrogenlaganda 3-pirrolin (2,5-digidropirrol), Ni yoki Rt katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarganda esa pirrolidin hosil bo‘ladi:



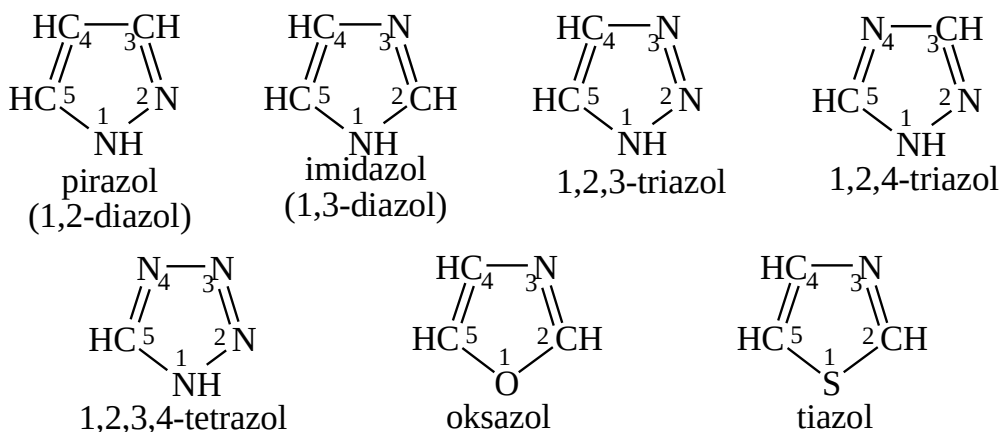
3-pirrolin  $90^\circ\text{C}$  da, pirrolidin esa  $87\text{--}88^\circ\text{C}$  da qaynaydigan suyuqlikdir.

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  $10^{14}$  marta kuchli asos hisoblanadi.

### 36.4. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh a‘zoli geterotsikllar (azollar)

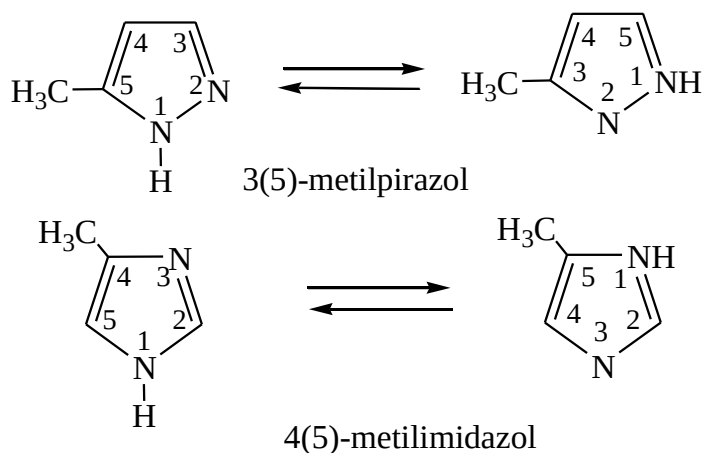
Bu azollardan quyidagilar kattaahamiyatga ega:



#### 26.4.1. Pirazol va imidazolning tuzilishi

Pirazol va imidazolda uchta uglerod atomining bittadan uchta elektroni hamda ikkitaazot atomining uchta elektroni hisobidan yopiq  $\pi$ -elektronli sekstet hosil bo‘ladi. Shuning uchun bu geterotsikllar aromatik xossalarni namoyon qiladi. Pirazol va imidazolning tuzilish formulalariga qaraganda, ular halqasidagi azot

atomlaridan bittasi piridinning 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:

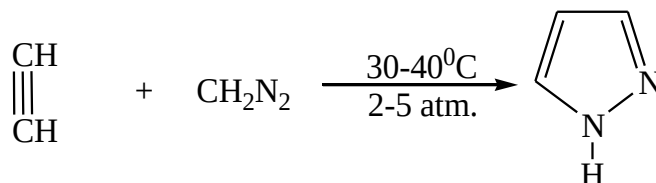


Pirazol va imidazol halqalarining aromatik xarakteri ularning oksidlovchilar ta'siriga chidamliligida, birikish reaksiyalariga moyil emasligida, shuningdek, elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishishida namoyon bo'ladi. Pirazolda ham, imidazolda ham elektrofil almashinish halqaning 4-holatida boradi.

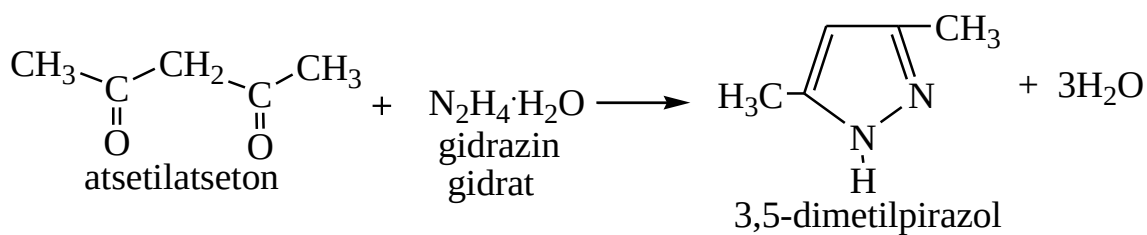
### 26.4.2. Pirazol va uning hosilalari

Pirazol  $69^{\circ}\text{C}$  da suyuqlanadigan, suvda, spirta, efirda va benzolda yaxshi eriydigan piridin hidli kristall modda. Pirazol va uning hosilalari tabiatda topilmagan. Pirazollar quyidagi reaksiyalar bilan olinadi:

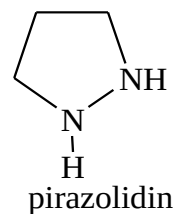
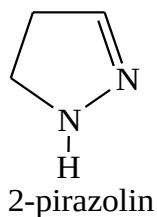
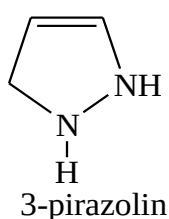
1. Alkinlarga diazometan birikkanda pirazollar hosil bo'ladi:



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<sup>0</sup> C gacha qizdirganda sulfoguruh 4-holatga kiradi. Pirazolni qisman qaytarganda pirazolinlar, to‘liq qaytarganda esa pirazolidin hosil bo‘ladi:



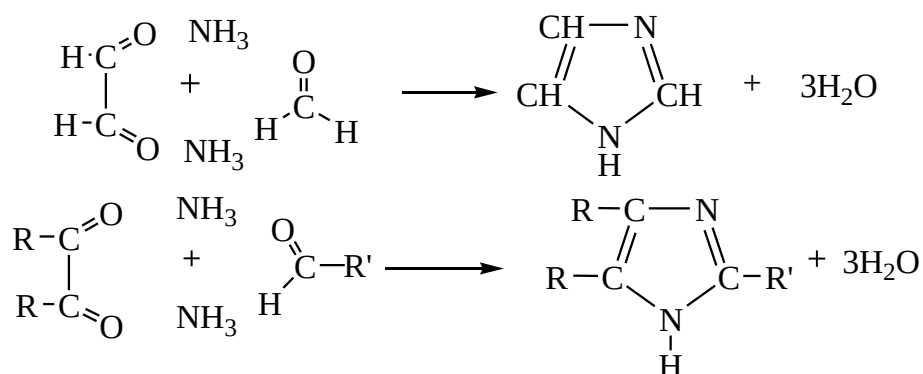
Pirazolinlar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli birikmalardir.

Pirazol hosilalari dori preparatlari (piramidon, analgin, arisul), bo‘yoqlar, insektitsidlar sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

### 26.4.3. Imidazol va uning hosilalari

Imidazol 90<sup>0</sup>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.

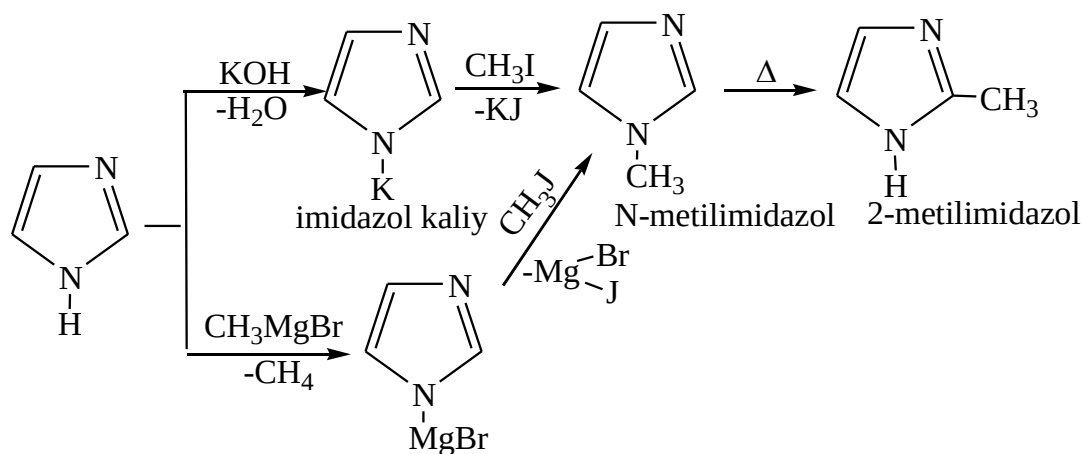
Imidazol gliksil, ammiak va formaldegiddan, uning gomologlari esa 1,2-dioksobirikmalar, aldegidlar va ammiakdan olinadi:



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:

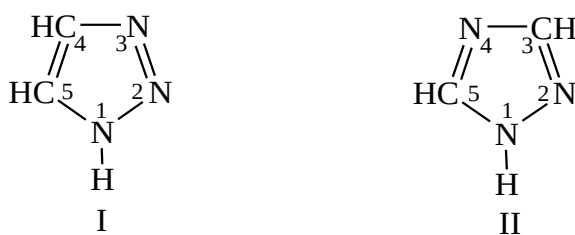


Imidazol aromatik birikmalar singari elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Uni bromlaganda 4(5)-bromimidazol, nitrolovchi aralashma ta'sirida 4(5)-nitroimidazol, tutovchi sulfat kislota bilan sulfolaganda esa 4(5)-imidazolsulfokislota hosil bo'ladi.

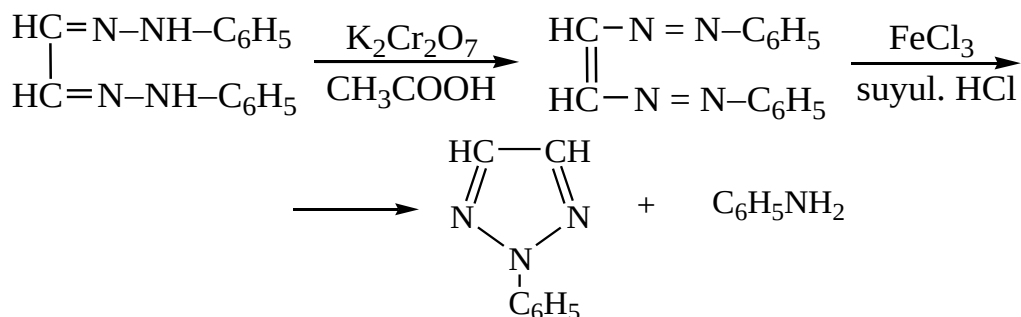
Imidazol hosilalari – kattaamaliy ahamiyatga ega. Uning hosilalari dibazol, priskol, nirvanol (difenin) kabi muhim dorilar hisoblanadi. Imidazol qiyin sovunlanadigan kislota efirlari vaamidlarining gidrolizlanish reaksiyalarida katalizator sifatida qo'llaniladi.

#### 26.4.4. Triazollar

Halqada uchtaazot atomining joylashishiga qarab 1,2,3-triazol (I) va 1,2,4-triazol (II) farqlanadi:

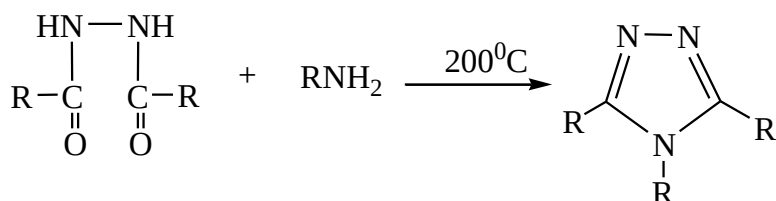


1,2,3-triazollaroazonlarnisirka kislota va kaliybixromatbilanoksidlaganda osonhosilbo'ladi:



1,2,3-triazollar juda kuchsiz asoslar bo'lib, barqaror xlorgidratlar va boshqa tuzlarni hosil qilmaydi, ularning uglerod atomlari elektrofil reagentlarga nisbatan inert. Shu bilan bir qatorda 1,2,3-triazollar kuchsiz kislota xossalari 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 :



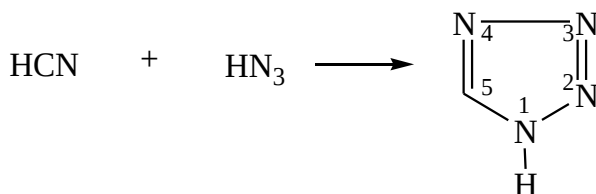
1,2,4-triazol aromatik xossalarni namoyon qiladi. Uning halqasi litiy alyumogidrid, kaliy permanganat, peroksidlar singari kuchli reagentlar ta'siriga inert. Elektrofil almashinish halqaning uglerod atomlarida juda qiyin boradi. Sulfolash, Fridel-Krafts bo'yichaalkillash vaatsillash reaksiyalari hozirgacha 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.

#### 26.4.5. 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 umumlasmagan elektron juftlari hisobidan turli reaksiyalarga kirishadi. Tetrazol halqasi qizdirishga, kislota, ishqor, oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'sirigaancha chidamli.

Tetrazolning o'zi vodorod sianid va  $\text{HN}_3$  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

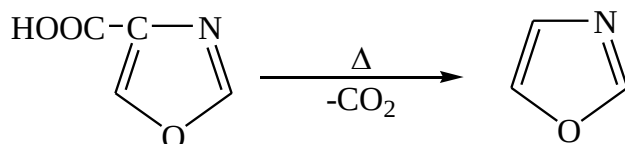
olangan ) amalga oshirilgan. 1-feniltetrazolni nitrolaganda 1-(*p*-nitrofenil)-tetrazol hosil bo‘ladi. Xlor esa 1-feniltetrazol bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Tetrazol hosilalari tibbiyotda keng qo‘llaniladi. Ulardan kordiazol (korazol) – pentametilentetrazol markaziy asab tizimi va yurak faoliyatining samarali stimulyatori hisoblanadi.

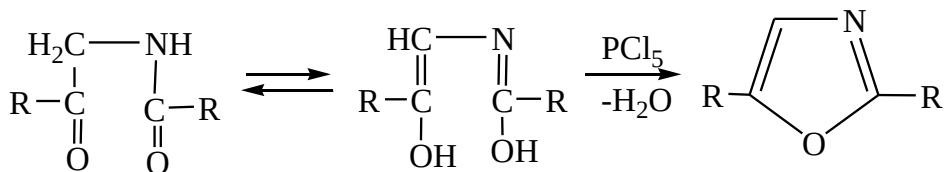
5-aminotetrazol va uning atsilli hosilalari polivinilxlorinli bo‘yoqlarni quyosh nuri, qizdirish yoki shamol ta’sirida rangsizlanishidan himoya qiladi. Tetrazol hosilalari fotografiyada , misni korroziyadan himoya qilishda, portlovchi aralashmalar initsiatori sifatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi.

#### 26.4.6. Oksazol va uning hosilalari

Oksazol 69-70<sup>0</sup>C da qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik bo‘lib, oksazol-4-karbon kislotani dekarboksillash bilan olinadi:



α-atsilketonlar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yoki PCl<sub>5</sub> ishtirokida xona haroratida juda tez sikllanib, oksazollarni hosil qiladi (Robinson-Gabriel sintezi):

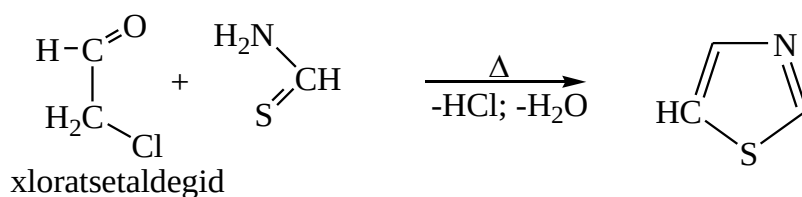


Oksazolda C va N atomlarining to‘rttaπ-elektroni hamda kislorod atomining umumlashmagan p–elektronlar juftidan iborat halqali 6π-elektronli tizim borligidan u aromatik xossalarga ega. Oksazollar juda kuchsiz asoslar bo‘lib, ishqoriy muhitda barqaror. Elektrofil almashinish reaksiyalari oksazol uchun 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.

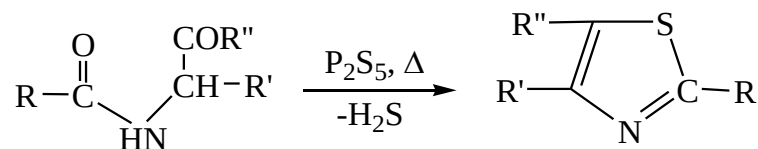
#### 26.4.7. Tiazol va uning hosilalari

Tiazol 117<sup>0</sup>C da qaynaydigan, piridin hidli suyuqlik. Tiazol yadrosi B<sub>1</sub> vitamini, penitsillin, karboksilaza fermenti singari muhim tabiiy biologik faol moddalar tarkibiga kiradi.

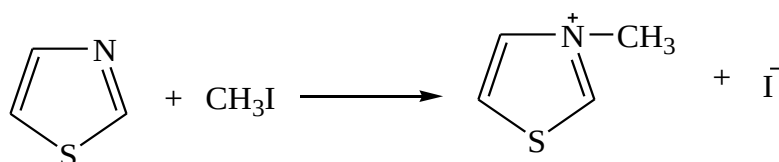
Tiazol va uning gomologlarini sintez qilish uchun xlorketon yoki α-xloraldegidlarga tioamidlar ta’sir ettiriladi (Ganch, 1888-yil):



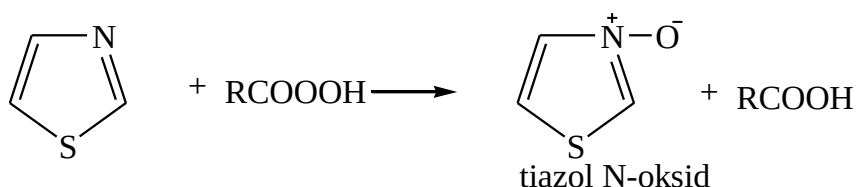
Almashingan tiazollar  $\alpha$ -atsilaminokarbonil birikmalar va  $\text{P}_2\text{S}_5$  dan olinadi:



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:

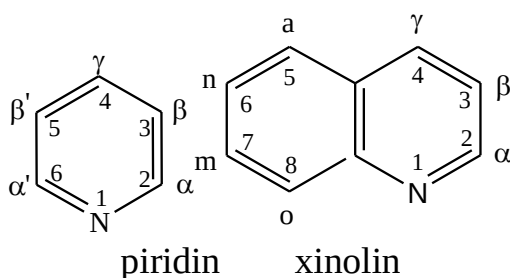


Tiazol hosilalari dorivor moddalar tayyorlashda qo'llaniladi. Ulardan biri kuchli bakteritsid ta'siriga ega bo'lgan sulfamid preparat – sulfatiazol (norsulfazol)dir. Tiazol halqasini tutgan boshqa sulfamid preparatlar ham tibbiyotda ishlatiladi.

Benzotiazollardan rangli va infraqizil fotografiyada qo'llaniladigan bo'yoq olinadi.

## 26.5. Bir geteroatomli olti a'zoli geterosikllar

Bu geterotsikllardan piridin va xinolin bilan tanishamiz :

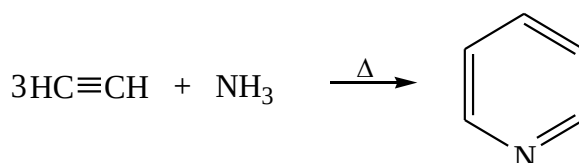


Piridinni benzolning bitta CH guruhi azot atomi bilan almashingan analogi deb qarash mumkin. Piridin 115<sup>0</sup>C da qaynaydigan o'ziga xos yoqimsiz hidli suyuqlik bo'lib, suvda va ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Piridin gomologlarining trivial nomlari ko'p ishlatiladi. Monometilpiridinlar **pikolinlar**, dimetilpiridinlar **lutidinlar**, trimetilpiridinlar **kollodinlar** deb ataladi. Piridin oz miqdorda toshko'mir smolasida va suyak moyi tarkibida bo'ladi.

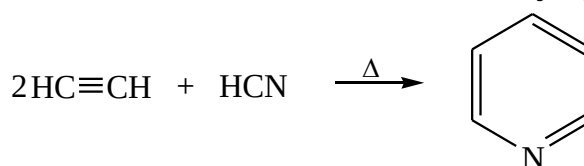
### 26.5.1. Piridin va uning hosilalarining olinish usullari

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.

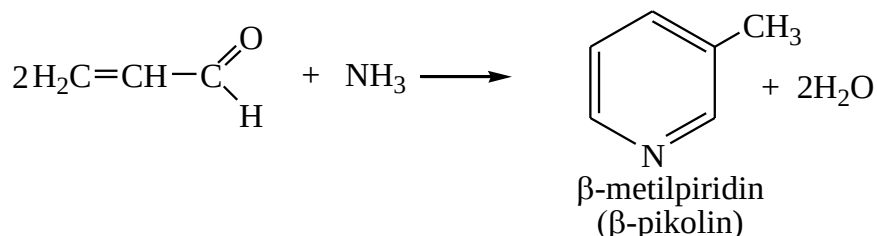
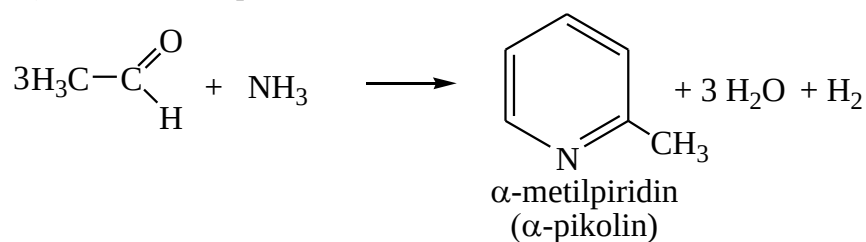
2. Sintetik piridin olish uchun atsetilen vaammiak katalitik kondensatlash reaksiyasiga kiritiladi:



Atsetilenning sianid kislota bilan kondensatlanishi yuqori haroratda boradi:



3. Piridin gomologlarini sintez qilish uchun aldegidlar ammiak bilan katalizator (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ishtirokida qizdiriladi:

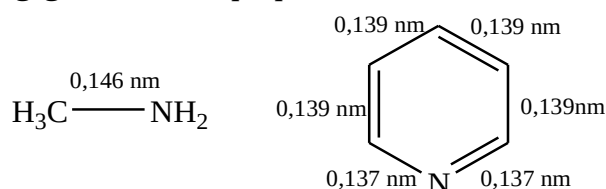


### 26.5.2. Tuzilishi va kimyoviy xossalari

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

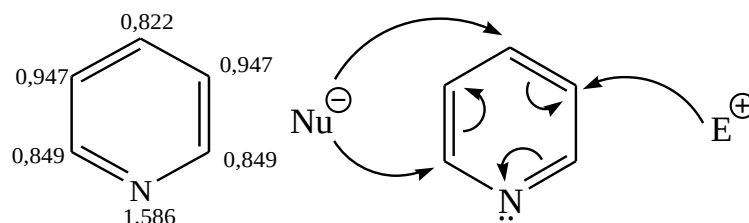
seksitetini ( $4n+2$ ,  $n=1$ ) hosil qilishida ishtirok etmaydi. Shunga ko'ra piridin azotdagi erkin elektron jufti hisobiga kuchsiz (lekin pirrolga nisbatan kuchli) asos xossalarini namoyon qiladi. Piridinning dipol momenti 2,11 D ga, rezonans energiya esa 23 kkal/molga teng. Azot uglerodga nisbatan 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  $\pi$ -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:

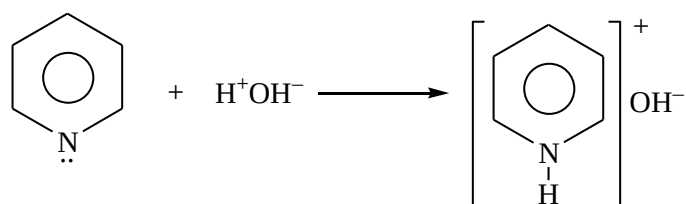


Elektron zichliklarining yig'indisi molekuladagi  $\pi$ -elektronlarning umumiy soniga teng, ya'ni  $0,822+0,947+0,947+0,849+1,586=6$ .

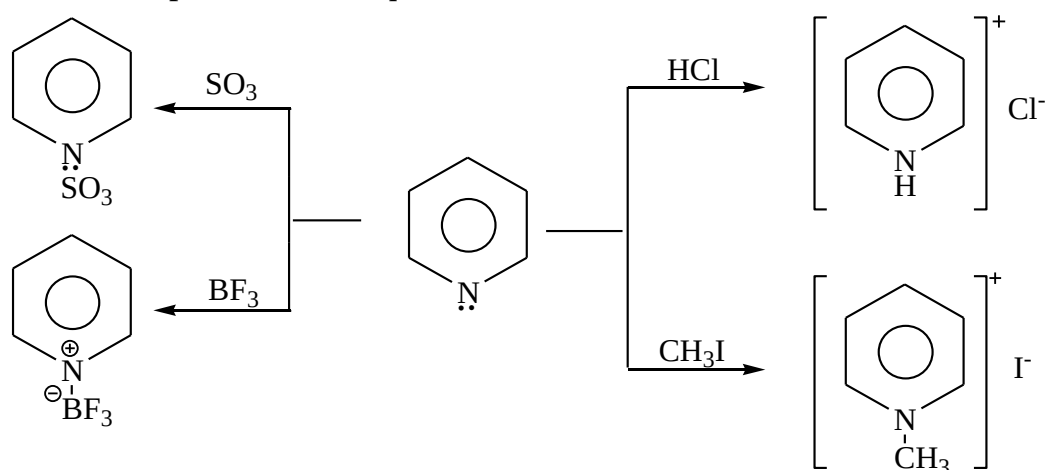
Azot yadroning elektron zichligini o'ziga tortadi va natijada uglerod atomlaridagi elektronlar zichligi benzol molekulasidagi tegishli elektronlar zichligi 1dan kamayadi. Shuning uchun ham piridinning elektrofil almashinish reaksiyalariga kirishish qobiliyati benzolga nisbatan kuchsiz. Piridindagi 3- va 5-uglerod atomlarida ( $\beta$ - va  $\beta^1$ -holatlarda)  $\pi$ -elektronlarning zichligi birmuncha katta bo'lganidan elektrofil almashinish reaksiyalarida reagentlarning hujumi birinchi navbatda shu atomlarga yo'naladi. 2-, 4- va 6- uglerod atomlarida ( $\alpha$ -,  $\alpha^1$ - va  $\gamma$ -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:

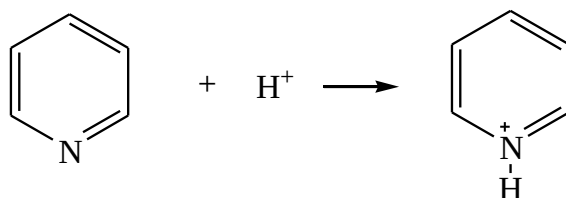


Piridin azot atomining umumlashmagan elektron jufti hisobidan kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishib, oson kristallanadigan tuzlar, aprotonli kislotalar, masalan, bor vaalyuminiy trigalogenidlar bilan kompleks birikmalar, galogenalkanlar bilan alkilpiridiniy tuzlari, sulfat angidridni biriktirib, piridin sulfotrioksid kompleksini hosil qiladi:



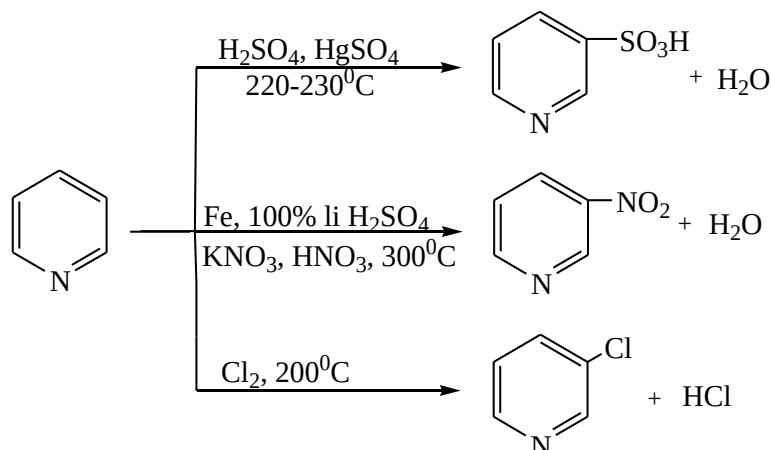
Piridin bunday reaksiyalarda uchlamchi amin xossalarini namoyon qiladi.

**Elektrofil almashinish reaksiyalari.** Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga nisbatan juda qiyin kirishadi. Buning asosiy sababi piridin azotining yadrodagi umumiy  $\pi$ -elektronlar zichligini kamaytirganidir. 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:

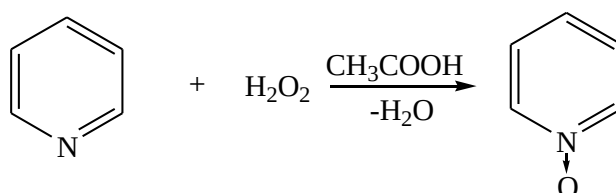


Piridinni 220-230<sup>0</sup> C da tutovchi sulfat kislota bilan simob sulfat ishtirokida sulfolab, 40 % unum bilan piridin-3-sulfokislota olish mumkin. Piridin 300-350<sup>0</sup>C da simob katalizator ishtirokisiz sulfolanganda ham piridin-3-sulfokislota hosil bo‘ladi, lekin reaksiyaning unumi kam bo‘ladi. Nitrolash uchun esa 300<sup>0</sup>C 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:

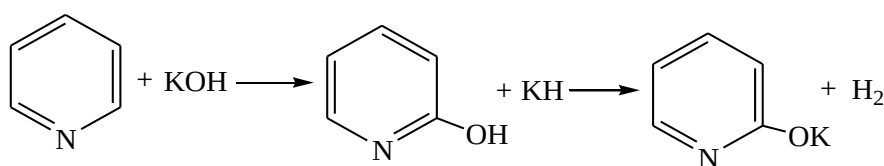


Piridin Fridel-Krafts reaksiyasiga mutlaqo kirishmaydi. Piridin peroksikislotalar yoki sirka kislotada eritmasida vodorod peroksid bilan oksidlanganda piridin-N-oksidi hosil bo'ladi:

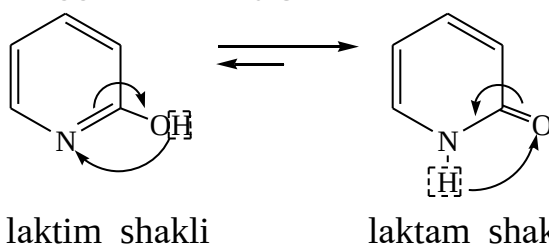


Piridin-N-oksidi piridinga nisbatan elektrofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalari. Piridin 300- 4000C da quruq o'yuvchi kaliy bilan qizdirilganda 2-gidroksipiridin ( $\alpha$ -gidroksipiridin) hosil bo'ladi (A. E. Chichibabin):

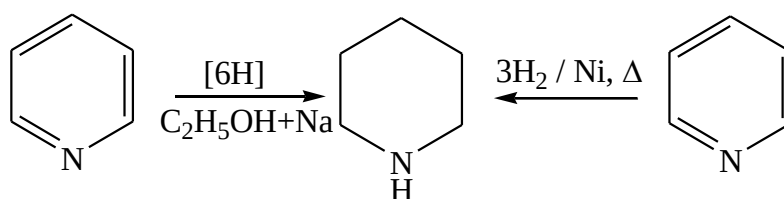


2-gidroksipiridin tautomer shakli 2-piridondir, bu laktim-laktam tautomeriyada muvozanat o'ngga kuchli siljigandir.:



**Qaytarilishi.** Piridin benzolga nisbatan oson qaytariladi. U piridin spirtidagi eritmasiga natriy ta'sir ettirish bilan qaytarilganda (bunday sharoitda benzol qaytarilmaydi) yoki katalitik gidrogenlanganda piperidinga aylanadi:

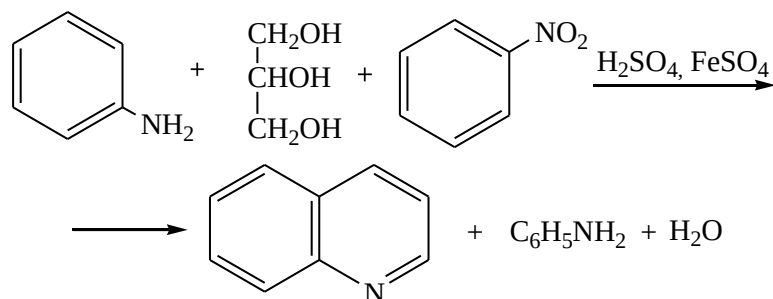




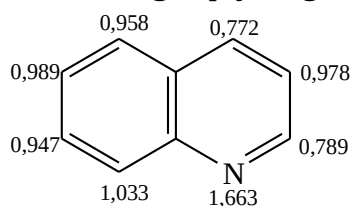
Piperidin suvda eruvchan, rangsiz suyuqlik, 105,6<sup>0</sup>C da qaynaydi, ikkilamchi alifatik amin xossalariga ega U piridinga nisbatan ancha kuchli asos hisoblanadi. Piperidin halqasi (suyuqda) kaliy permanganat eritmasi (kislotali muhitda), xromat angidrid, nitrat kislota singari oksidlovchilar ta'siriga 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.

### 26.5.3. Xinolin va uning hosilalari

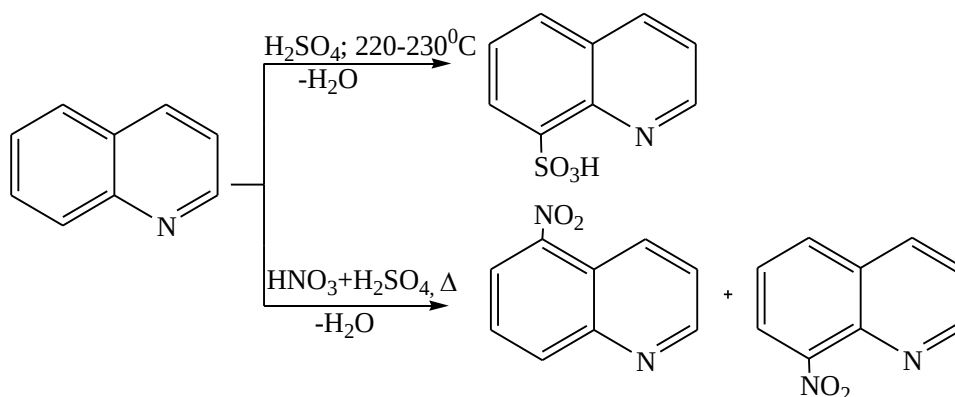
Xinolin 238<sup>0</sup>C da qaynaydigan, o'ziga xos o'tkir hidli, kuchsiz uchlamchi asosdir. Xinolinda benzol va piridin halqalari kondensirlangan, shuning uchun uni boshqacha qilib, α, β-benzopiridin deb aytish mumkin. Xinolin va uning gomologlari toshko'mir smolasidan, shuningdek, sintetik usullar 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:

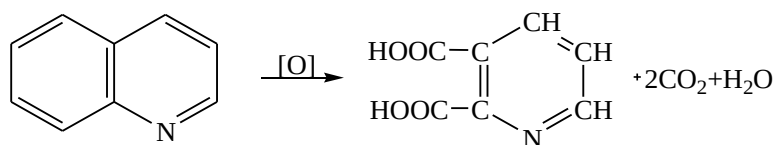


Benzol yadrosida elektron zichligi piridin yadrosidagiga nisbatan yuqori bo'lgani uchun elektrofil reagentlarning hujumi, birinchi navbatda, molekulaning benzol qismiga, nukleofil zarrachalarning hujumi esa piridin qismiga qaratiladi: Masalan, nitrolovchi aralashma ta'sirida 5- va 8-nitroxinolinlar, sulfolaganda esa 8-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi:

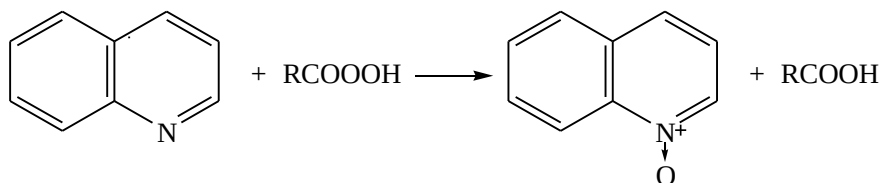


Sulfolash  $300^{\circ}\text{C}$  dan yuqori haroratda olib borilganda 6-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi.

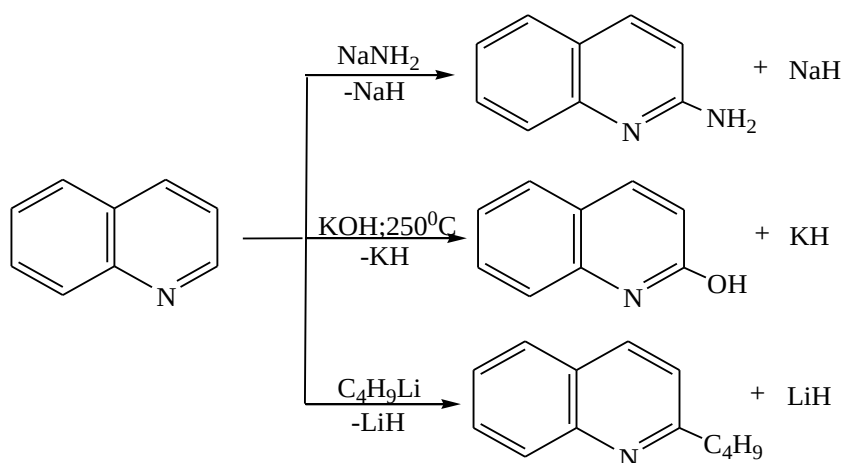
Xinolin kaliy permanganat bilan oksidlanganda benzol halqasi parchalanib,  $\alpha,\beta$ -piridinkarbon kislota (xinolin kislota) hosil bo'ladi:



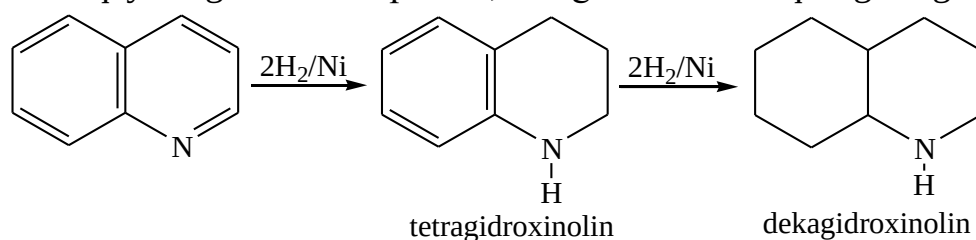
Perkislotalar yoki vodorod peroksidi bilan reaksiyaga kirishganida xinolin-N-oksadini hosil qiladi:



Nukleofil almashinish reaksiyalarida piridin yadrosining  $\alpha$ -holati eng faol hisoblanadi:



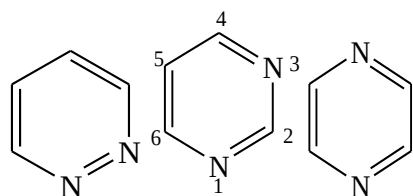
Xinolin qaytarilganda oldin piridin, so'ngra benzol halqasi gidrogenlanadi:



Tetragidroxinolin ko'p xossalari bilan piperidinga, dekagidroxinolin esa ikkilamchi alifatik aminlarga o'xshaydi. Xinolin yadrosi ba'zi alkaloidlar, dorilar molekulasida tarkibiga kiradi.

## 26.6. Bir necha geteroatomli olti a'zoli geterotsikllar

Halqasida ikkita azot atomi bor olti a'zoli geterotsikllarga diazinlar deb ataladi:

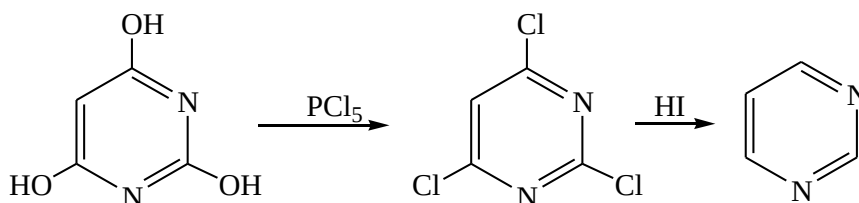


piridazin  
(1,2-diazin)

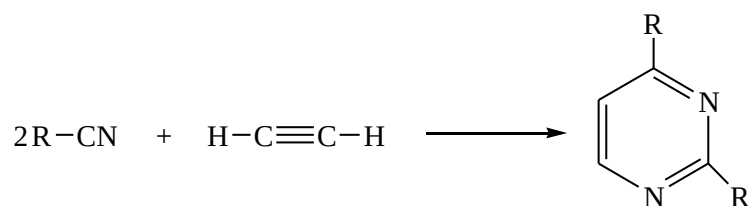
pirimidin  
(1,3-diazin)

pirazin  
(1,4-diazin)

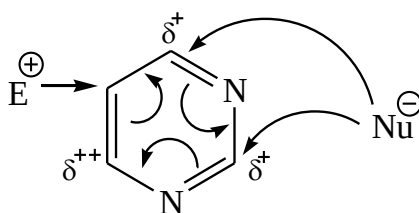
Diazinlardan pirimidin va uning hosilalari katta ahamiyatga ega. Pirimidin yadrosi nuklein kislotalar, kofermentlar, vitaminlar, alkaloidlar, dorivor preparatlar molekulasida tarkibiga kiradi. Pirimidin suvda eriydigan, rangsiz kristall modda bo'lib,  $21^\circ\text{C}$  da suyuqlanadi,  $124^\circ\text{C}$  da qaynaydi. U barbitur kislotadan olinadi:



Pirimidin gomologlari nitrillar bilan atsetilendan sintez qilinadi:

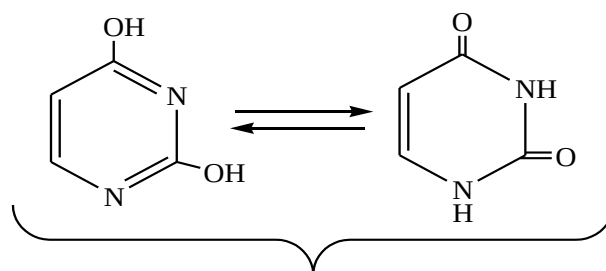


Pirimidin va uning gomologlarining suvdagi eritmalari neytral muhitga ega, lekin kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Pirimidin kimyoviy xossalariga ko‘ra piridinga o‘xshaydi, lekin elektrofil almashinish reaksiyalariga piridindan qiyin kirishadi. Pirimidinning 2-, 4- va 6- holatlarida elektron zichligi 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:

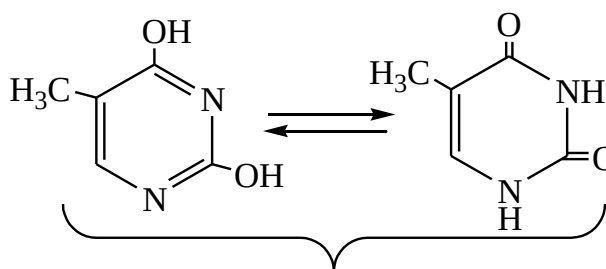


Ribonuklein kislotalar (RNK) gidrolizining oxirgi mahsulotlari – uratsil, timin, tsitozin, adenin, guanin,  $\beta$ -D-2-dezoksiriboza va fosfat kislota hisoblanadi.

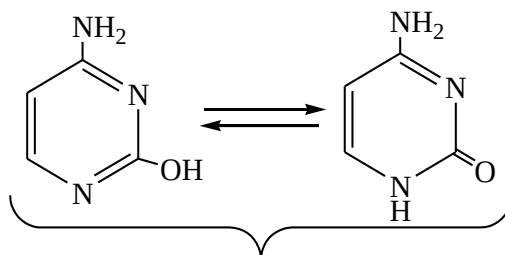
Uratsil, timin va tsitozin pirimidinli asoslar deyiladi :



uratsil



timin

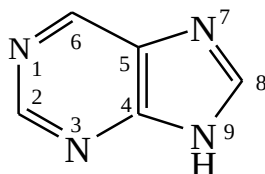


### sitozin

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, 300°C dan yuqori haroratda suyuqlanadigan moddalar bo'lib, sintetik usullar bilan ham olinadi.

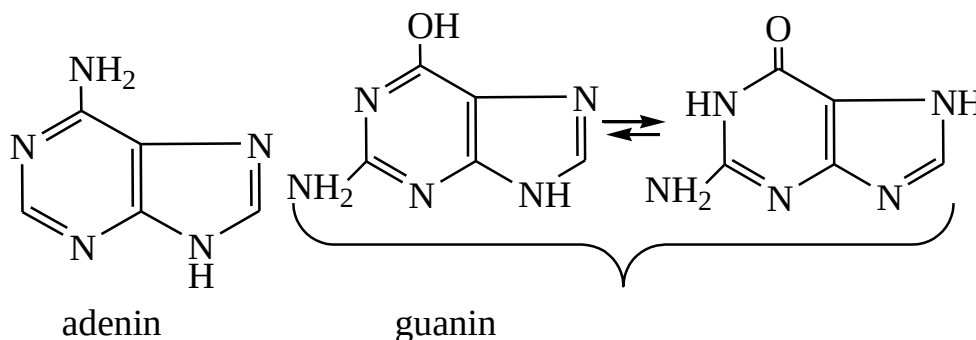
**Purinva uning hosilalari.** Purin molekulasida pirimidin va imidazol halqalari o'zarotutashgan :



Purinda to'rtta qo'sh bog'ning sakkizta  $\pi$ -elektroni va 9-holatdagi azot atomining umumlashmagan elektron jufti aromatik detset ( $4n+2$ ,  $n=2$ ) hosil qiladi. Uglerod va azot  $\pi$ -elektronlarning bunday mezomer ta'sirlashuvi natijasida bog'larning uzunligi o'zgaradi. Shuning uchun purinda haqiqiy oddiy va qo'sh bog'lar yo'q.

Purin 217°C 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

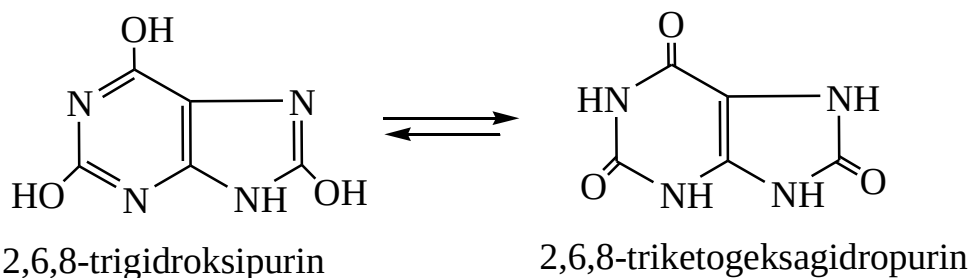
guanin

(6-aminopurin) (2-amino-6-gidroksipurin)

**Adenin** – (6-aminopurin) 360–365°C da suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan, rangsiz kristall modda. U sanoatda formamid va  $\text{POCl}_3$  dan olinadi. Organik va mikrobiologik sintezda dastlabki modda, tibbiyotda donor qonining konservanti sifatida ishlatiladi.

**Guanin** – (2-amino-6-gidroksipurin) 365°C 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.

## 27 - BOB. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR (YUMB)

### 27.1. Yuqori molekulali birikmalar va ularning o‘ziga xos xususiyatlari

Yuqori molekulali 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 molekulali birikmalardir.

Yuqori molekulali 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.

Polimermoddalarningmolekulyarmassasijudakatta (birnechamingdanbirnechamilliongacha)bo'ladi.

Odatda polimerlar molekulyar massasi turlicha bo'lgan makromolekulalar aralashmasidan tashkil topgan.Shuning uchun ham polimerlarning molekulyar massasi ularningtarkibiga 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.

## 27.2. 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).

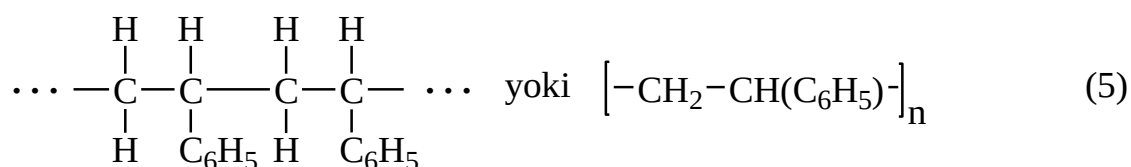
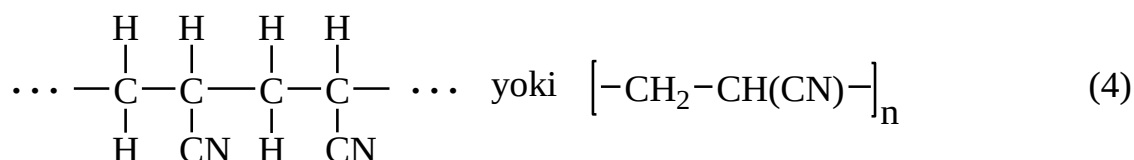
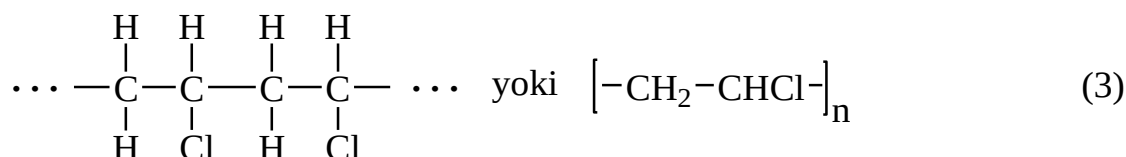
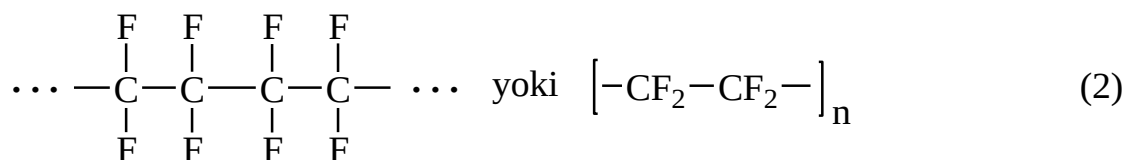
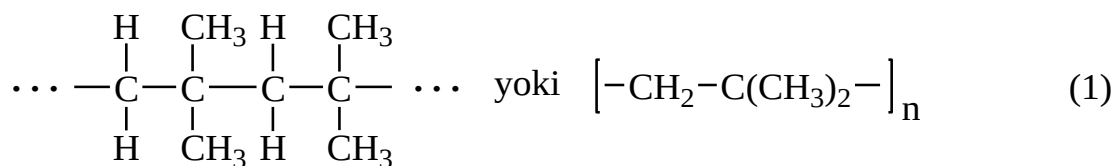
3. Tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash yo‘li bilan olinadigan **sun’iy polimerlar** (selluloza efirlari, xlorlangan tabiiy kauchuk va hokazo).

Asosiy makromolekulyar zanjirining kimyoviy tarkibiga ko‘ra polimerlar ikkita katta sinfga bo‘linadi:

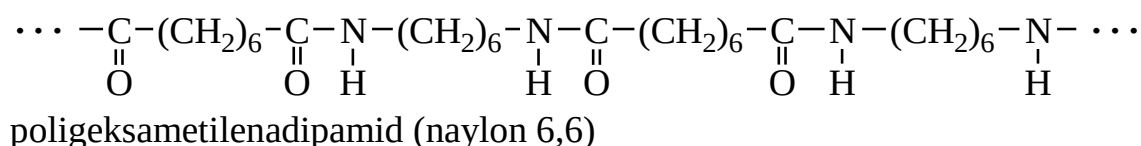
1. Makromolekulyar zanjiri bir xil element atomlaridan tuzilgan **gomozanjirli** polimerlar.

2. Makromolekulyar zanjiri turli xil element atomlarini saqlagan **geterozanjirli** polimerlar.

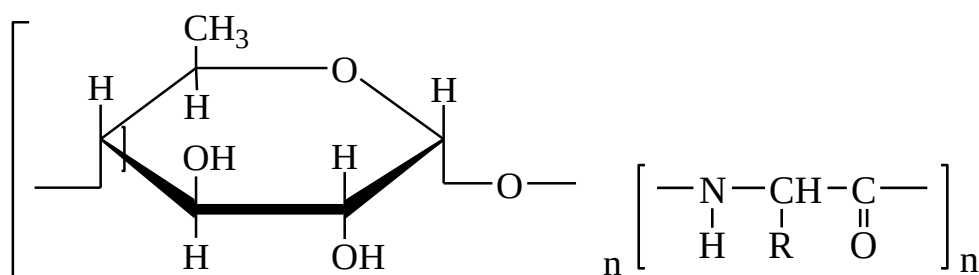
Makromolekulyar zanjiri faqat uglerod atomlaridan tuzilgan **karbozanjirli** polimerlar ko‘p tarqalgan. Masalan, poliizobutilen (1), politetraftoretlen (2), polivinilxlorid (3), poliakrilonitril (4), polistirol (5) karbozanjirli polimerlar bo‘lib, quyidagi tuzilishga ega:



Geterozanjirli 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:



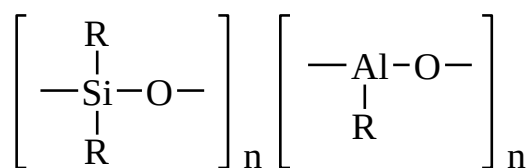




Polisaxaridlar

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.

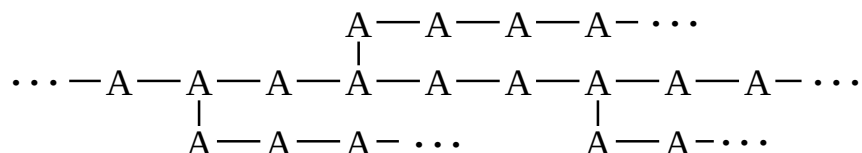
Polimerlar makromolekulalarining tuzilishiga ko'ra **chiziqsimon**, **tarmoqlangan** va **fazoviy** tuzilishga ega polimerlarga bo'linadi.

Chiziqsimon polimerlar makromolekulalarida har bir elementar zveno (A) faqat ikkita qo'shni zveno bilan bog'lanib, tarmoqlanmagan to'g'ri zanjirni hosil qiladi:

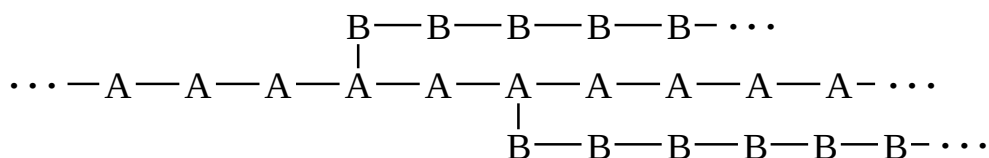


Chiziqsimon makromolekulalarning uzunligi eniga nisbatan minglab marta kattadir. Chiziqsimon polimerlar pishiq tola va plyonkalar hosil qilish qobiliyatiga ega bo'lishi, eruvchanligi, yuqori elastikligi, qizdirilganda suyuqlanishi singari o'ziga xos xususiyatlari bilan ajralib turadi. Selluloza, amiloza, tabiiy kauchuk va uning sintetik analoglari, poliamidlar, prolialkenlar, polivinilxlorid, kapron va hokazo polimerlar chiziqsimon tuzilishga ega.

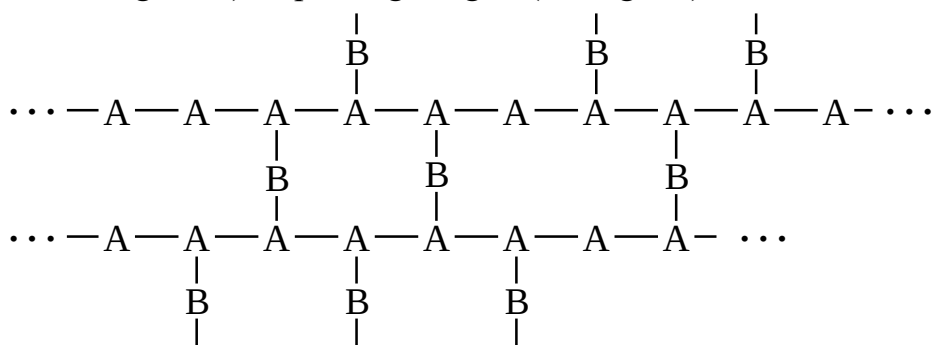
**Tarmoqlangan** polimerlarda yon zanjirlar asosiy zanjir bilan kimyoviy bog'langan:



Kraxmal amilopektini, ba'zi sintetik polimerlar hamda quyidagicha tuzilishga ega sopolimerlar to'rsimon polimerlardir:



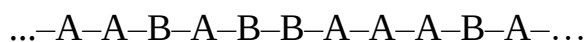
**Fazoviy** tuzilishga ega polimerlarda uzun chiziqsimon makromolekulalarning zanjirlari bir-biri bilan ko'p sonli kimyoviy bog'lar (atomlar yoki atomlar guruhi) orqali bog'langan («tikilgan») bo'ladi:



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.

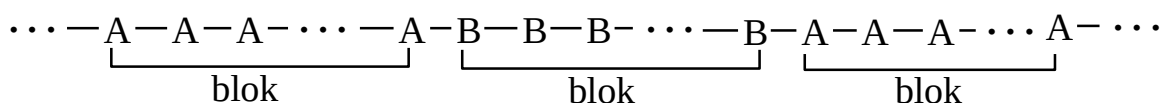
1.Elementar zvenolari tartibsiz joylashgan sopolimerlar:



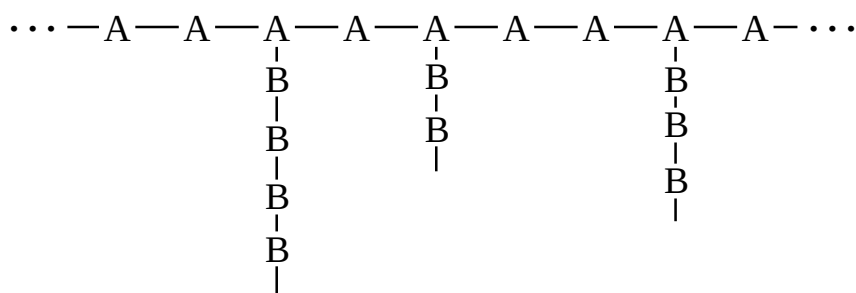
2.Elementar zvenolari muayyantartibdajoylashgan sopolimerlar:



3. Blok-sopolimerlar. Bu polimerlarning makromolekularida bir xil monomer zvenolaridan tuzilgan uchastkalar (bloklar) navbatlashib joylashadi:



4. Asosiy zanjir bir monomer zvenolaridan, yon zanjirlar esa boshqa monomer zvenolaridan iborat bo'lgan tarmoqlangan sopolimerlar:



### 27.3. 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

### 27.4. 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 molekulalarining o'zaro kimyoviy birikib, polimer molekulalarini hosil qilish jarayonidir. Monomer molekulasini shartli ravishda A bilan belgilab, polimerlanish reaksiyasining umumiy sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



monomerpolimer

Buyerda n-polimerlanish darajasi.

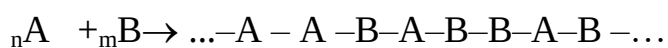
**Polimerlanish** molekulalararo birikish reaksiyasi bo'lib, unda polimerdan tashqari hech qanday atom yoki atomlar guruhi hosil bo'lmaydi. Olingan monomer va uning polimerlanish mahsuloti bir xil elementar tarkibga ega bo'lib, hosil

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 moddalardir.

Bu monomerlar molekulalaridagi 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:



monomerlar sopolimer aralashmasi

**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 kamidabifunksional 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**

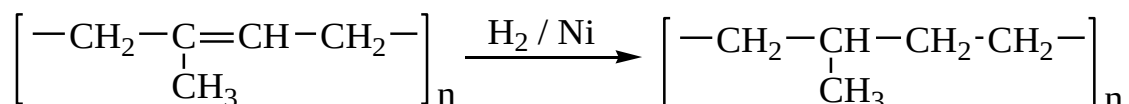
YuMBlarning kimyoviy aylanishlari quyi molekulali moddalarning reaksiyalaridan prinsipial farq qilmaydi. Lekin polimerlarning xossalriga makromolekulalarning o'lchami va tuzilishi katta ta'sir ko'rsatadi. Turli quyi molekulali moddalar bilan reaksiyaga kirishganda, polimerlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari o'zgarib, mutlaqo yangi xossalarga ega birikmalar, hatto YuMBlarning yangi sinflari hosil bo'ladi. Polimerlarnimodifikatsiyalash (kimyoviyreaksiyalargakiritish) 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'zgarmasdan, polimer kimyoviy tarkibining o'zgarishi sodir bo'ladi. Bunda dastlabki va hosil bo'ladigan birikmalar **polimeranaloglar** deyiladi.

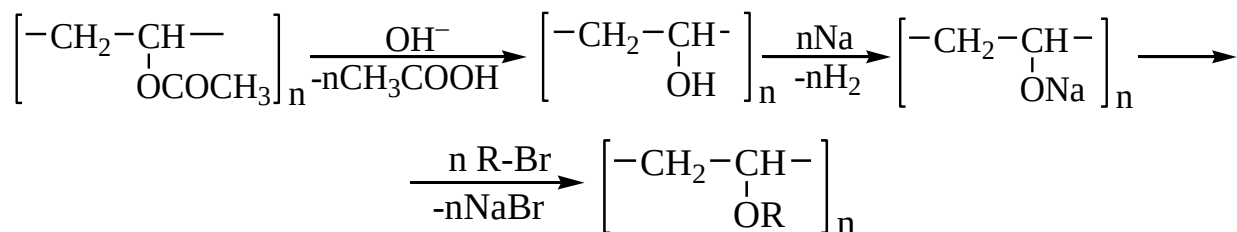
Ba'zi tabiiy polimerlar (masalan, selluloza)ning polimer-analogik aylanishlari yaxshi o'rganilgan. Sellulozadan olinadigan oddiy va murakkab efirlar plastmassalar, tolalar, plyonkalar, laklar va boshqa materiallar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

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 polivinilspirtni boshqa polimerlarga aylantirish mumkin:

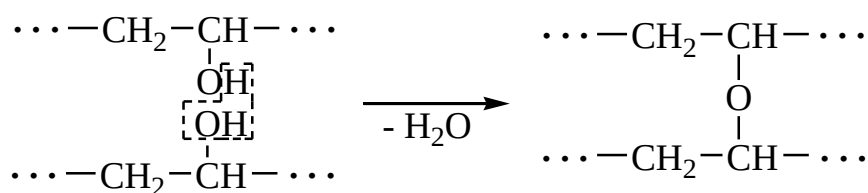


Tabiiy kauchukka xlor bilan ishlov berib, olinadigan xlorlangan kauchuk korroziyaga chidamli qoplamalar olish uchun ishlatiladi.

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.

### 27.5. 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.

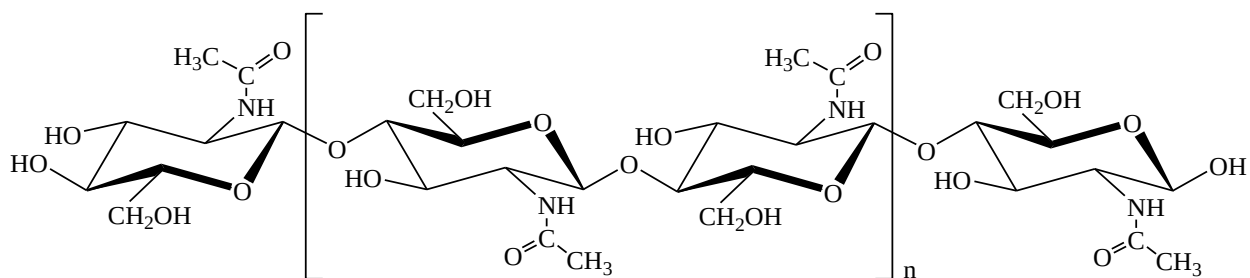
**Kollagen** (grekcha kolla-yelim va -genes-tug'ma) skleroproteinlarga mansub fibrilyar oqsil bo'lib, hayvonlar biriktiruvchi to'qimasi (teri, pay, tog'ay, suyak va hokazo) asosini tashkil etadi va uning mustahkamligini ta'minlaydi. U hayvonlar dunyosida keng tarqalgan bo'lib, sut emizuvchilarda oqsillar umumiy massasining qariyb 30 foizi kollagenga to'g'ri keladi.

Kollagen molekulasi (molekulyar massasi qariyb 300 ming, uzunligi 300 nm, qalinligi 1,5 nm)  $\alpha$ -aminokislotalar qoldiqlarining uchta  $\alpha$ -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  $\beta$ -glyukoza qoldig'ining 2-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhi o'rnida xitinda atsetilaminoguruh borligi bilangina farq qiladi.



## Xitin

### 27.6. Plastmassalar

Plastmassalar (konstruktionplastiklar)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.

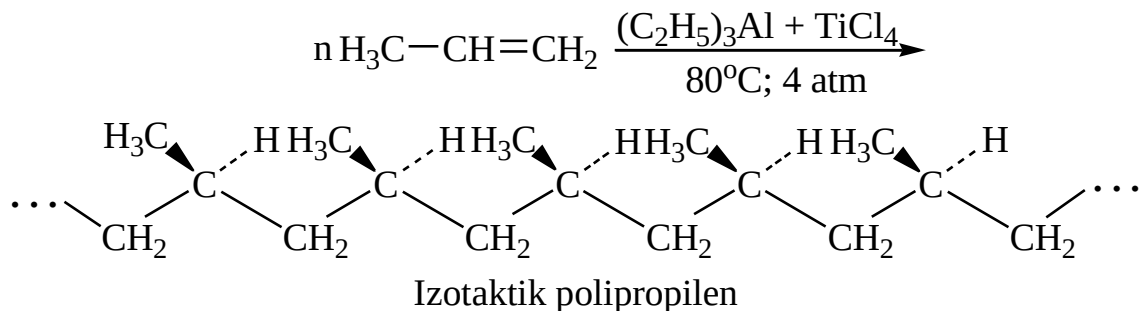
**Polietilen**  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  etilenning radikalpolimerlanishmahsulotidir. U qattiq, yarim tiniq modda bo'lib, odatdagi organik erituvchilarda erimaydi, pastharoratga ( $-70^\circ\text{C}$ gacha)chidamli. Polietilenning olinishi va ishlatilishi oldingi mavzuda bayon qilingan.

**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.

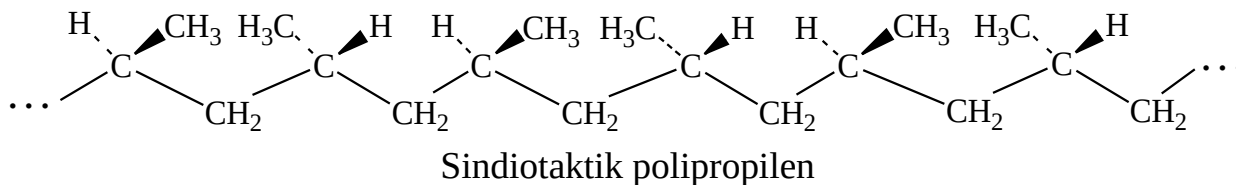
Polipropilen makromolekulasi stereoregulyar tuzilishga ega bo'lib, uning skeletini hosil qilgan barcha uglerod atomlari bir tekislikda yotadi, metil guruhlari esa bu tekislikka nisbatan fazoda muayyan tartibda joylashgan bo'ladi.

Propilenning **Sigler-Nattakatalizatori**  $(C_2H_5)_3Al + TiCl_4$  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:



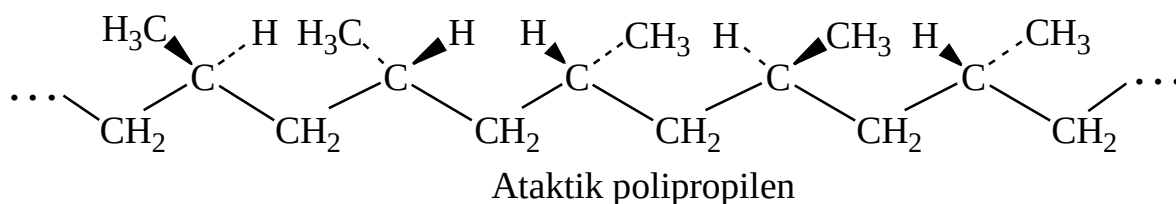
Sindiotaktik (grekcha «sin» - birgalikda, «dio» - ikkinchi so'zlaridan olingan) polipropilenda metil guruhlari polimer zanjiri tekisligining ikki tomonida navbat bilan tartibli joylashgan.

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.

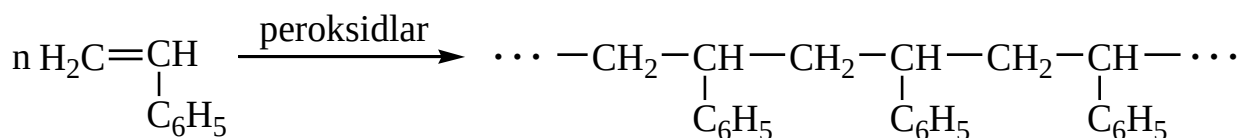
Qimmatli xossalarga ega bo'lgan stereoregulyar polimerlar olish reaksiyalarini o'rganganliklari va ularni sanoat miqyosida tatbiq qilganliklari uchun Germaniyalik K.Sigler va Italiyalik J.Natta 1963-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lishdi.

Propilenni yuqori bosim ostida polimerlaganda metil guruhlari fazoda tartibsiz joylashgan, amalda foydali xossalarga ega bo'lmagan **ataktik** polipropilen hosil bo'ladi:





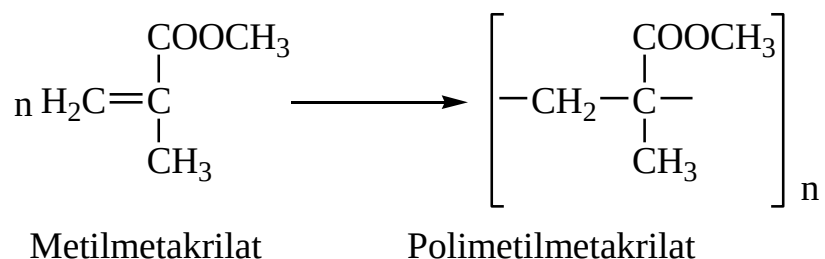
**Polistirol** stirolni peroksidli initsiatorlar ishtirokida radikal polimerlash bilan olinadi:



Polistirolning oʻrtacha molekulyar massasi 250-350 mingga teng. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida olingan polistirol izotaktik tuzilishga ega.

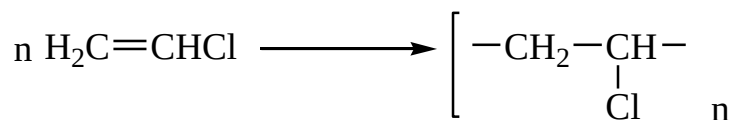
Polistirol-qattiq, tiniq material boʻlib, koʻp organik erituvchilarda eriydi, oson boʻyaladi. U elektroizolyatsion material sifatida asbob va mashinasozlikda, radio va elektrotexnikada ishlatiladi. Undan penoplastlar, uy-roʻzgʻor buyumlari tayyorlanadi. Penopolistirol qurilishda va transportda qoʻllaniladi. Zarbaga chidamli polistirol mashina va asbobsozlikda yogʻoch, rangli va qorametallar oʻrnida konstruksion material sifatida foydalaniladi.

**Polimetilmetakrilat** metilmerakrilatning radikal polimerlanishi bilan olinadi:



Polimetilmetakrilat- agressiv moddalar taʼsiriga chidamli, tiniq polimer boʻlib, koʻpchilik organik erituvchilarda eriydi, koʻp ranglarga boʻyaladi. Polimetilmetakrilatdan «organik shisha» yoki pleksiglas tayyorlanadi. Organik shisha oddiy shishaga nisbatan shaffof va mustahkam boʻlgani uchun soatsozlikda, samolyotlar va mashinalarning salonlari uchun shishalar, shuningdek, optik shisha, linza va prizmalar tayyorlashda keng ishlatiladi. Undan lazer texnikasida va tish protezlaritayyorlashdakonstruksionmaterialsifatidafoydalaniladi.

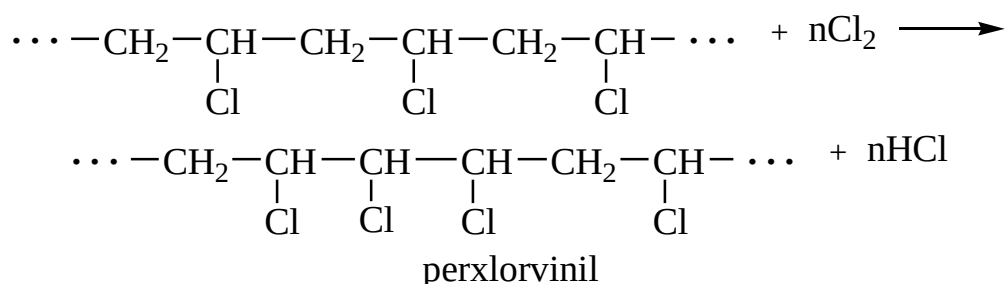
**Polivinilxlorid (PVX)** vinilxloridni radikal polimerlash bilan olinadi:



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, kislota bug'larini so'rib oluvchi ventilyatsion qurilmalar, kislota va ishqorlar uchun rezervuarlar, akkumulyatorlarning detallari, elektr asboblarning qismlari va boshqa buyumlar tayyorlanadi. PVXning ko'pchilik qismi plastifikator qo'shilgan (yumshoq PVX) holida 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.

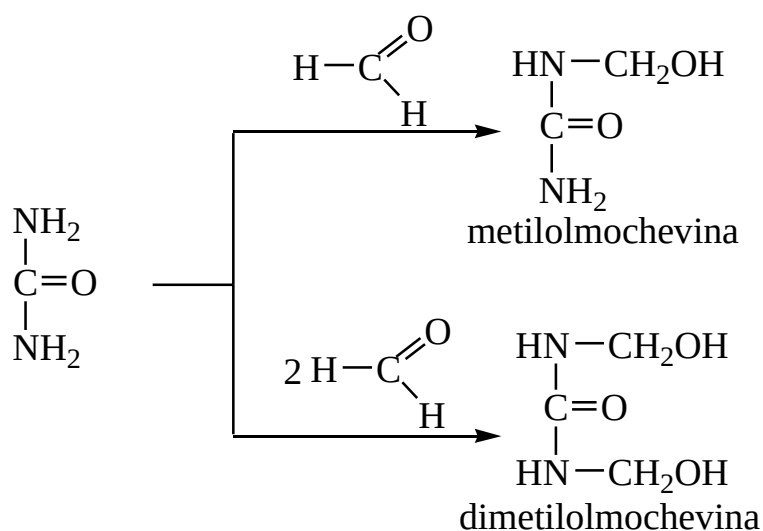


Xlorin tolasi yonmaydi, unga mikroorganizmlar, kislota va ishqorlar ta'sir qilmaydi. Shuning uchun undan texnik to'qimalar, sun'iy teri, baliq ovlashto'rlari, maxsuskiyimlar, gilamlarva hokazolarishlabchiqariladi.

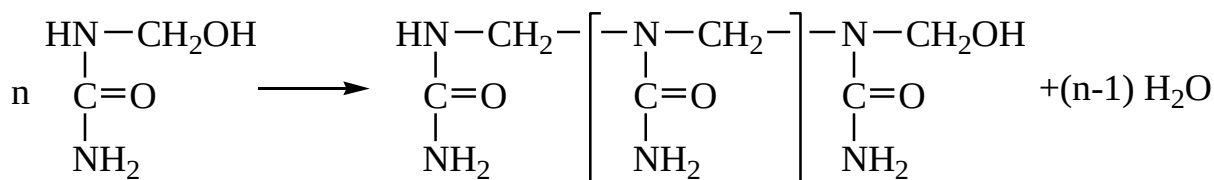
Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha PVX boshqa polimer materiallar orasida faqat polietilendan keyingi o'rinda turadi.

**Fenolformaldegidli smolalar** oldingi mavzularda berilgan.

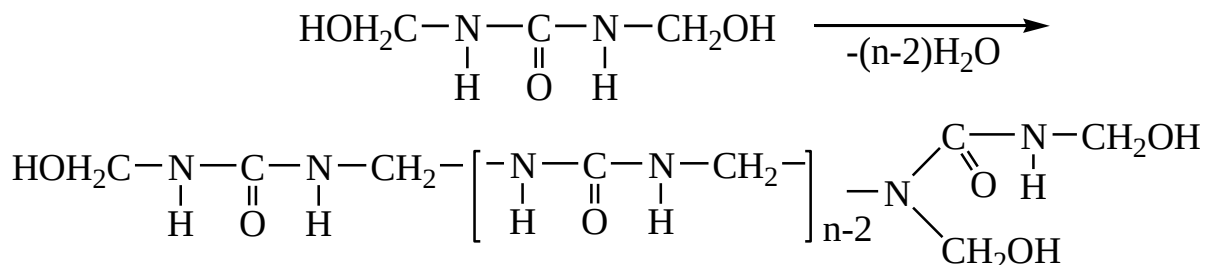
**Mochevina formaldegidli smolalar.** Bu smolalarni olish uchun 100°C harorat va bosim ostida mochevinaning suvdagi eritmasiga formaldegid ta'sir ettiriladi. Bunda avval monometilolmochevina yoki dimetilolmochevina olinadi:



Monometilolmochevinadan quyidagi tuzilishga ega smola hosil bo‘ladi:



Dimetilolmochevinadan chiziqsimon va siklik zvenolismolalar 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.

## 27.7. 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.

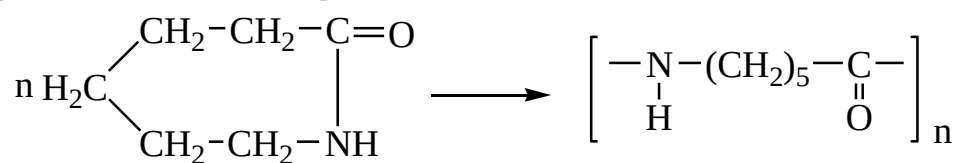
Sun'iy (viskoza, mis-ammiakli, atsetatli, triatsetatli) tolalar tabiiy polimerlar (odatda, selluloza)ni kimyoviy qayta ishlash bilan, sintetik tolalar esa chiziqsimon tuzilishli termoplastik polimerlardan olinadi.

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.

**Poliamidtolalar** monomer zvenolari amid guruhlari orqali bog'langan yuqori molekulali sintetik materiallardir. Sanoatda sintetik poliamidlar (kapron, anid, enant va boshqalar) ko'p miqdorda ishlab chiqariladi.

**Kapron (nylon -6).**ε-Kaprolaktam-ε-aminokapronkislota (oldingi mavzularda) laktami ozroq suv ishtirokida 240-270°Cda qizdirilsa, polimerlanib poli-ε-kaproamid smola hosil qiladi:



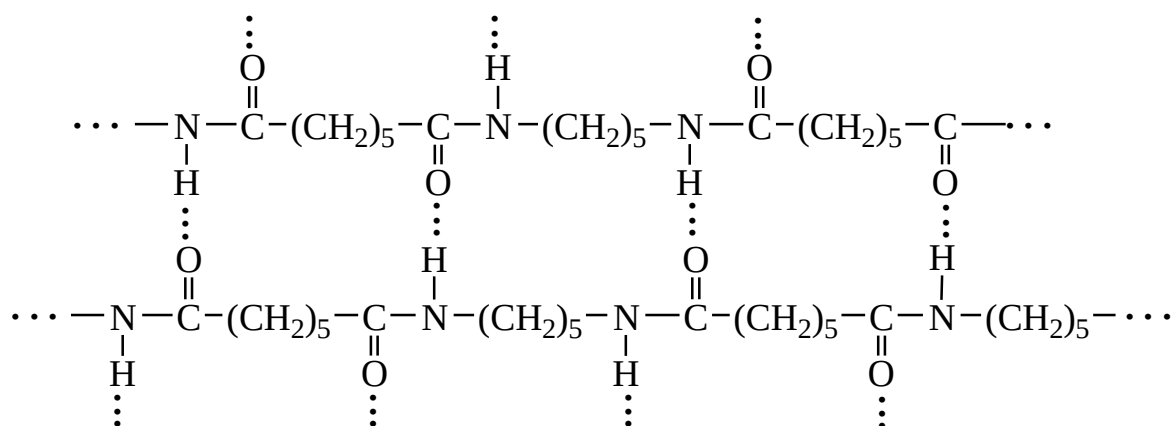
ε-kaprolaktampoli-ε-kaproamid

Kapron tolasini olish uchun bu smola suyuqlantirilib, filera orqali siqib o'tkaziladi.

Kapron tuzilishi bilan jun oqsili tarkibidagi polipeptid zanjiriga o'xshaydi.

Kapron boshqacha nylon-6 deb ham yuritiladi, chunki ε-kapronkislota H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOH 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.

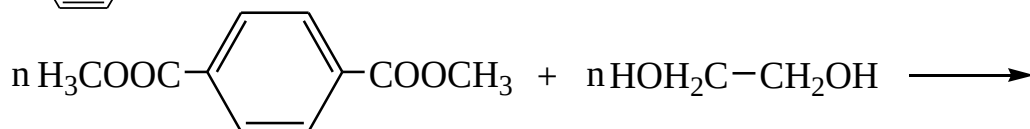
Kapron dancho‘ziluvchanch o‘milishkiyimlari, sviterlar, paypoqlarto‘qiladi. Kapron tola mikroorganizmlar ta’siriga chidamli, chirimaydi. Viskoza kordlari o‘rnida kapron kordlardan foydalanish kauchuk sarfini kamaytiradi, shinalarning ishlash muddatini ancha uzaytiradi. Kapron iplar ingichka, mustahkam va zararsiz bo‘lganligi tufayli xirurgiyada ishlatiladi. Kapron dan qilingan baliq ovlash to‘rlari odatdagi to‘rlarga nisbatan ancha yengil, mustahkam, ularni quritish shart emas. Undan gilamlar, sun’iy mo‘yna, konveyer lentalari, 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.

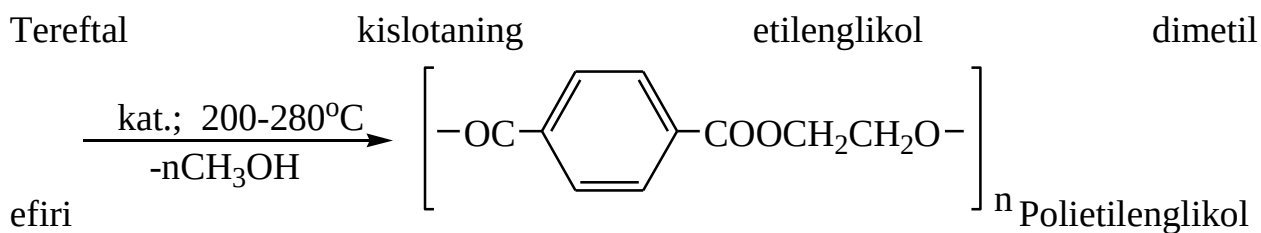
Anid kapron dan yuqori haroratda (250-255°Cda) suyuqlanishi bilanfarqqiladi. U ham kapron ishlatiladigan sohalarda ishlatiladi.

**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, chunkiω-aminoenantkislotada 7 ta uglerod atomi bor.

**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)kislotaning 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:



\*Bu nom Лаборатория высокомолекулярных соединений Академии наук so‘zlarining birinchi harflaridan olingan, chunki u Moskvadagi shu ilmiy muassasada sintez qilingan.

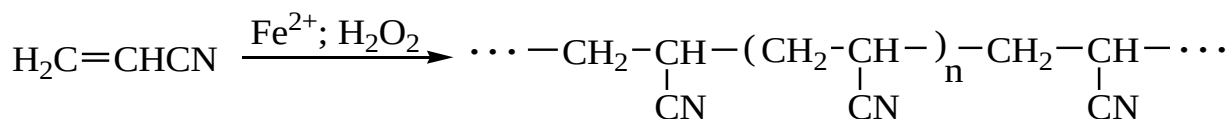


tereftalat Polietilenglikoltereftalat smoladan olinadigan lavsan tola pishiqligi, yuqori harorat, nur, shuningdek, atmosfera ta'siriga g'oyat chidamliligi bilan xarakterlanadi, unga kislota, oksidlovchilar va boshqa reagentlar ham ta'sir qilmaydi. Lavsan sof holda, shuningdek, jun, paxta va boshqa tolalar 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.

Lavsan 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 ( $\text{FeSO}_4$  va  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 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.

## 27.8. Kauchuklar

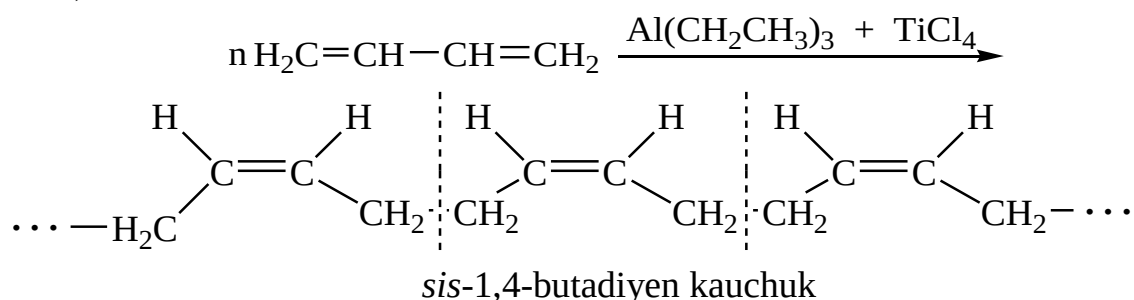
Kauchuk suyuqlik va gazlarni o'tkazmaydigan, kimyoviy jihatdan barqaror, issiqlik va elektr tokini yaxshi izolyatsiya qiluvchi elastik materialdir. Kauchukning barcha xossalarini o'zida mujassamlashtirgan boshqa material yo'q. Shuning uchun ham kauchukning ahamiyati bebahodir. Avtomobil, aviatsiya, traktor, 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 lentalari, 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).

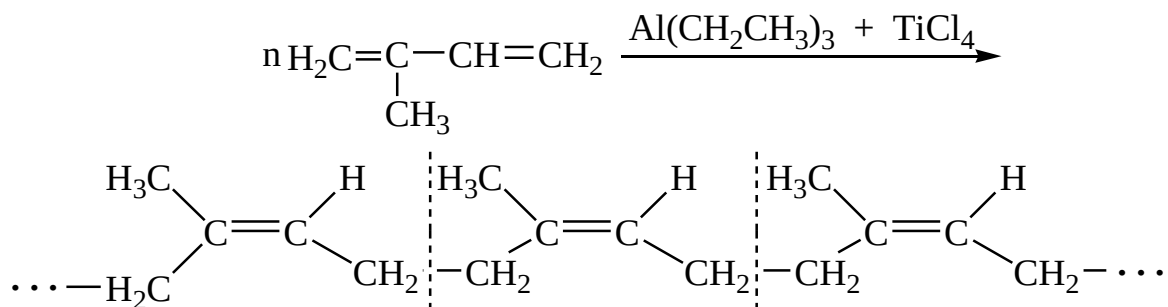
**Sintetik kauchuklar.** Hozirgi kunda individual monomerlar (1,3-butadiyen, izopren, xlorpren)ni polimerlash, shuningdek, turli monomerlar (1,3-butadiyen, izopren, izobutilen, akrilonitril, stirol va hokazolar)ni sopolimerlash yo‘li bilan juda ko‘p sintetik kauchuklar ishlab chiqarilmoqda. Shulardan 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:



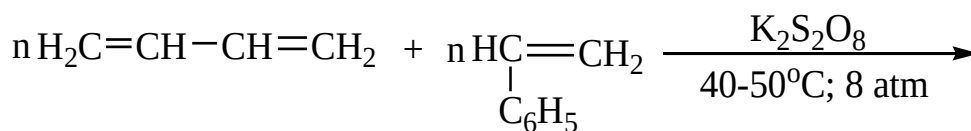
Makromolekulalarida 87-93% *sis*-1,4-zvenolarni tutgan bu sintetik kauchukning elastikligi yuqori bo‘lib, shina, kabel va poyafzal ishlab chiqarishda qo‘llaniladi.

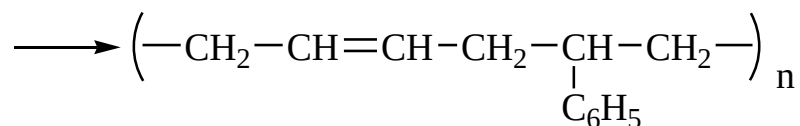
**Izopren kauchuk.** Izoprenni Sigler-Natta katalizatori ishtirokida polimerlash yo‘li bilan tarkibida 95-98% *sis*-1,4-zvenolarni tutgan (tabiiy kauchukning 98% *sis*-1,4-zvenolari bor), tuzilishi va xossalari tabiiy kauchukka juda o‘xshash bo‘lgan stereoregulyar sintetik izopren kauchuk sanoat miqyosida ishlab chiqarilmoqda:



Bu kauchuk avtomobil shinalari va boshqa rezina buyumlar ishlab chiqarishda tabiiy kauchuk o‘rnida keng qo‘llaniladi.

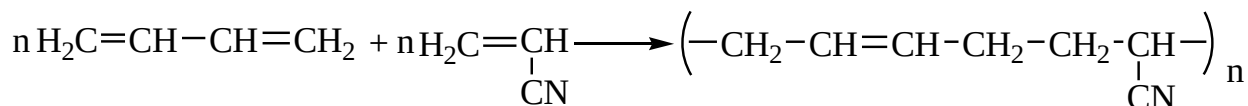
**Butadiyen-stirol kauchuk.** Ishlab chiqarish hajmi bo‘yicha barcha sintetik kauchuklar orasida birinchi o‘rinda turadigan bu kauchuk 1,3-butadiyen bilan stirolni sopolimerlash orqali olinadi:





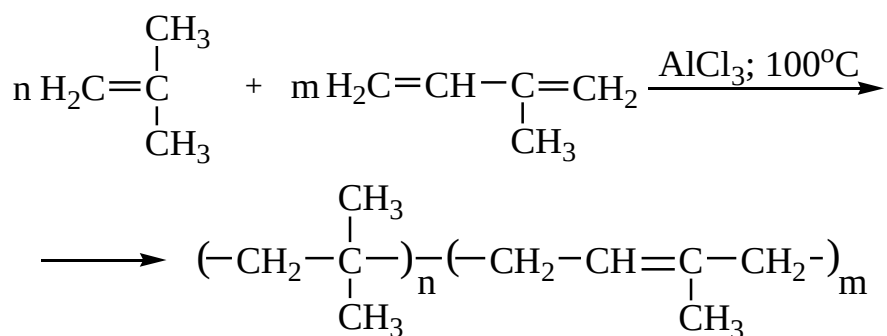
Butadiyen-stirolkauchuk pishiqligi, elastikligi va ishqalanishga chidamliligi bilan ajralib turadi. Shuning uchun u avtomobil shinalari, poyafzal, uzatish lentarlari va boshqa buyumlar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

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



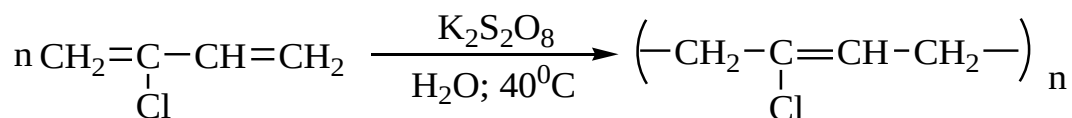
Butadiyen-nitril kauchukdan benzin, surkov moylari va kislotalar ta'siriga chidamli buyumlar–shlanglar, neft qazib chiqarishda, neftni qayta ishlash zavodlarida, avtomobillarga yonilg'ı quyish shoxobchalarida foydalaniladigan quvurlar va qo'lqoplar, neft mahsulotlari saqlanadigan idishlar tayyorlanadi.

**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:



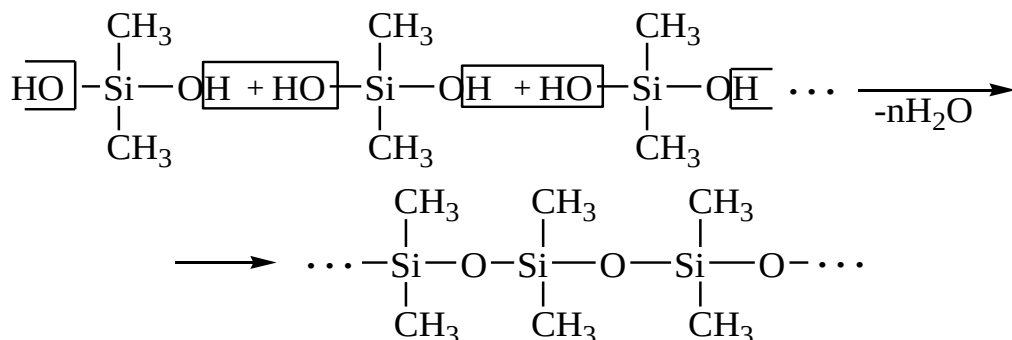
Xlorpren

Polixlorpren (neopren)

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 lentarlari, yelimlar va hokazolar ishlab chiqarishda keng ko'lamda ishlatiladi.

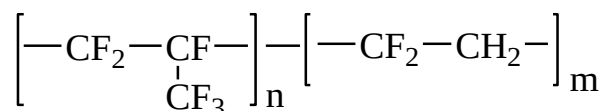


**Kremniyorganik yoki siloksan kauchuk** dimetilsilandioldning polikondensatlanish mahsulotidir:



Kremniy organik kauchuklardan olinadigan rezinalar yuqori va past haroratlarda ham elastikligini saqlab qolaolishi bilan ajralib turadi. Shuning uchun ulardan keng harorat oralig'ida ( $-70^\circ\text{C}$ 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:

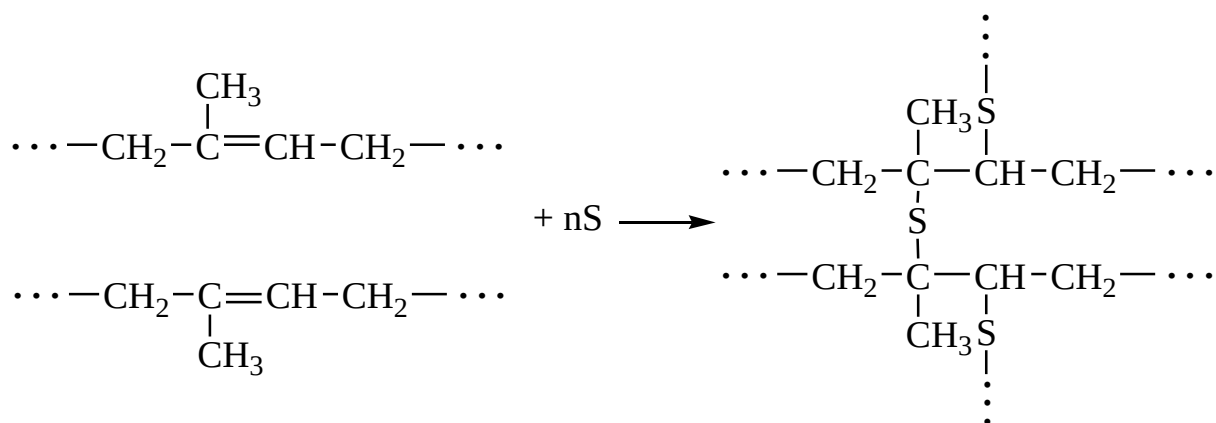


Ularissqlik, UB-nur,  $\text{O}_3$ , konsentrlangan  $\text{HNO}_3$  va boshqa kuchli oksidlovchilar, erituvchilar, mineral moylar, mikroorganizmlar ta'siriga chidamliligi tufayli, yuqori harorat va agressiv muhitda ishlaydigan kimyoviy apparatura, o'tkazgich va kabellar tayyorlashda qo'llaniladi.

**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 anchapishiqva 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 xossalarni tufayli rezina tengi yo'q material sifatida juda ko'p sohalarda qo'llaniladi.



## Foydalanilgan adabiyotlar

1. Shoymardonov R.A., Ergashov M.Y. Organik kimyo.- T.: Muharrir, 2013. 502 b.
2. H.M.Shohidoyatob, H.O'.Ho'janiyozov, H.S.Tojimuhamedov. Organik kimyo.- T.: "Fan va texnologiya", 2014, 800 b.
3. Rose Marie Gallagher, Paul Ingram. Complete Chemistry. OXFORD University Press USA, 2011, 320 p.
4. Brown W.Y., Foote Ch.S., Iverson B.L., Anslyn E.V. "Organik Chemistry", 2011, 1252 p.
5. Lawrence S. Brown., Thomas A. Holme. Chemistry for Engineering Students, 2011, 618 p.
6. Francis A. Carey., Robert M. Giuliano. Organic Chemistry, 2017, 1250 p.
7. Z.S. Sobirov "Organik kimyo". Darslik. T.: 2010. "Aloqachi".
8. 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.
9. Травень В.Ф. Органическая химия.- М.: ИКЦ Академкнига, 2008. Том 1. 727 с.; Том 2. 582 с.
10. Нейланд О.Я. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1990. 751 с.
11. 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.
12. Solomons, T.W. Graham, Fundamentals of Organik chemistry, 4 th editon, John Wiley& Sons, Inc., New York, 1994
13. Шоймардонов Р.А., Умаров Б.Б. Органик кимё, I қисм.- Бухоро: 2005. 442 б.
14. Shoymardonov R.A. Organik kimyo. II qism.- T.: Yangiyulpoligraf servise, 2008. 347 b.
15. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Пер. с англ.-М.: Мир, 1974. 1132 с.
16. Гауптман Х., ГрEFE Ю., Ремане Х. Органическая химияю Пер. с нем.- М.: Химия, 1979. 832 с.
17. Робертс Дж., Касерио М. Основы органическая химии. Пер. с англ.-М.: Мир, 1978, 1, 842 с., 2, 888 с.
18. Васильева Н.В., Смолина Т.А., Тимофеева В.К. и др. Органический синтез.- М.: Просвещение, 1986.367 с.
19. Зурабян С.Э., Колесников Ю.А., Кост А.А. и др. Органическая химия.- М.: Медицина, 1989. 432 с.
20. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.- М.: Высшая школа, 1981. 592 с.

21. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия.- М.: Просвещение, 1982. 575 с.
22. Артеменко А.И. Органическая химия, 2-е изд., Москва, Высшая школа, 2005, 605с.
23. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии.- М.: Высшая школа, 1999. 768 с.
24. Гранберг И.И. Органическая химия.- М.: Дрофа, 2002. 672 с.
25. Шретер В., Лаутеншлегер К.-Х., Бибрак Х. и др. Химия. Справочник. Пер. с нем.- М.: Химия, 1989. 648 с.
26. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. Пер. с англ.- М.: Мир, 1973. 158 с.
27. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию.- М.: Высшая школа, 1974. 446 с.
28. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. 4-е изд. Пер. с англ.- М.: Химия, 1991. 447 с.
29. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. 2-е изд.- Л.: Химия, 1991. 559 с.

## MUNDARIJA

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 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 .....                                                               | 11  |
| 1.5. Organik moddalar izomeriyasi .....                                                                          | 12  |
| 1.6. Organik birikmalarning nomenklaturasi .....                                                                 | 12  |
| 1.7. Organik birikmalarda kimyoviy bog' tabiati .....                                                            | 14  |
| 1.8. Organik birikmalarning sinflanishi .....                                                                    | 15  |
| 2-BOB. ALKANLAR .....                                                                                            | 19  |
| 2.1. Gomologik qatori va izomeriyasi .....                                                                       | 19  |
| 2.2. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari .....                                      | 20  |
| 2.3. Nomenklaturasi .....                                                                                        | 21  |
| 2.4. Tabiiy manbalari va olinish usullari .....                                                                  | 26  |
| 2.5. Olinish usullari .....                                                                                      | 26  |
| 2.6. Fizikaviy xossalari, tuzilishi .....                                                                        | 28  |
| 2.7. Kimyoviy xossalari .....                                                                                    | 30  |
| 3-BOB. ALKENLAR .....                                                                                            | 38  |
| 3.1. Nomenklaturasi .....                                                                                        | 38  |
| 3.2. Izomeriyasi .....                                                                                           | 39  |
| 3.3. Olinish usullari .....                                                                                      | 40  |
| 3.4. Fizikaviy xossalari, tuzilishi .....                                                                        | 42  |
| 3.5. Kimyoviy xossalari .....                                                                                    | 43  |
| 4-BOB. ALKINLAR .....                                                                                            | 60  |
| 4.1. Nomlanishi va izomeriyasi .....                                                                             | 60  |
| 4.2. Olinish usullari .....                                                                                      | 62  |
| 4.3. Fizikaviy xossalari va tuzilishi .....                                                                      | 64  |
| 4.4. Kimyoviy xossalari .....                                                                                    | 66  |
| 5-BOB. ALKADIYENLAR .....                                                                                        | 75  |
| 5.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi .....                                                                | 75  |
| 5.2. Olinish usullari .....                                                                                      | 76  |
| 5.3. 1,3-Alkadiyenlarning fizikaviy xossalari va tuzilishi .....                                                 | 78  |
| 5.4. 1,3-Alkadiyenlarning kimyoviy xossalari .....                                                               | 81  |
| 5.5. Tabiiy va sintetik kauchuklar .....                                                                         | 83  |
| 6-BOB. STEREOIZOMERIYA (FAZOVIY IZOMERIYA) .....                                                                 | 86  |
| 6.1. Optik (enantiomer yoki ko'zgu) izomeriyasi .....                                                            | 87  |
| 6.2. Fisherning proyeksion formulalari .....                                                                     | 89  |
| 7-BOB. ALKANLARNING MONOGALOGENLI HOSILALARI (MONOGALOGENALKANLAR) .....                                         | 91  |
| 7.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi .....                                                                         | 91  |
| 7.2. Olinish usullari .....                                                                                      | 92  |
| 7.3. Fizikaviy xossalari, uglerod-galogen bog'ining tabiati .....                                                | 93  |
| 7.4. Kimyoviy xossalari .....                                                                                    | 95  |
| 8-BOB. DI- VA POLIGALOGENALKANLAR, PERFTORALKANLAR VATO'YINMAGAN<br>UGLEVODORODLARNING GALOGENLIHOSILALARI ..... | 100 |
| 8.1. Di- va poligalogenalkanlar .....                                                                            | 100 |
| 8.1.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi .....                                                                       | 100 |
| 8.1.2. Olinish usullari .....                                                                                    | 101 |
| 8.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari .....                                                                     | 102 |
| Muhim vakillari .....                                                                                            | 103 |
| 8.2. Perftoralkanlar .....                                                                                       | 104 |
| 8.2.1. Nomenklaturasi .....                                                                                      | 104 |
| 8.2.2. Olinish usullari .....                                                                                    | 105 |
| 8.2.3. Xossalari, ishlatilishi .....                                                                             | 105 |
| 8.3. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari .....                                                   | 108 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.3.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi.....                                                       | 108 |
| 8.3.2. Olinish usullari.....                                                                    | 108 |
| 8.3.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari .....                                                    | 109 |
| 9. BOB. BIR ATOMLI TO‘YINGAN SPIRTLAR .....                                                     | 114 |
| 9.1. Sinflanishi .....                                                                          | 114 |
| 9.2. Nomlanishi va izomeriyasi .....                                                            | 114 |
| 9.3. Olinish usullari.....                                                                      | 115 |
| 9.4. Fizikaviy xossalari .....                                                                  | 117 |
| 9.5. Kimyoviy xossalari .....                                                                   | 119 |
| 10-BOB. KO‘P ATOMLI SPIRTLAR. TO‘YINMAGAN SPIRTLAR.ODDIY EFIRLAR .....                          | 129 |
| 10.1. Glikollar (alkandiollar) .....                                                            | 129 |
| 10.1.1. Nomlanishi va izomeriyasi .....                                                         | 129 |
| 10.1.2. Olinish usullari.....                                                                   | 130 |
| 10.1.3. Xossalari .....                                                                         | 132 |
| 10.2. Glitserin .....                                                                           | 136 |
| 10.3. Ko‘p atomli spirtlar.....                                                                 | 137 |
| 10.4. To‘yinmagan spirtlar.....                                                                 | 138 |
| 10.5. Oddiy efirlar.....                                                                        | 139 |
| 10.5.1. Nomlanishi va izomeriyasi .....                                                         | 140 |
| 10.5.2. Olinishi .....                                                                          | 140 |
| 10.5.3. Xossalari .....                                                                         | 140 |
| 10.6. Halqali oddiy efirlar.....                                                                | 142 |
| 10.6.1. Nomlanishi.....                                                                         | 142 |
| 10.6.2. Olinishi .....                                                                          | 143 |
| 10.6.3. Xossalari .....                                                                         | 143 |
| 11-BOB. KARBONIL BIRIKMALAR .....                                                               | 146 |
| 11.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi .....                                              | 146 |
| 11.2. Olinish usullari.....                                                                     | 148 |
| 11.3. Karbonil guruhining elektron tuzilishi .....                                              | 152 |
| 11.4. Kimyoviy xossalari.....                                                                   | 154 |
| 12-BOB. DIKARBONIL BIRIKMALAR. $\alpha$ , $\beta$ -TO‘YINMAGAN ALDEGID VA KETONLAR. KETENLAR... | 168 |
| 12.1. Dikarbonil birikmalar .....                                                               | 168 |
| 12.1.1. Sinflanishi va nomlanishi.....                                                          | 168 |
| 12.1.2. Olinish usullari.....                                                                   | 169 |
| 12.1.3. Kimyoviy xossalari .....                                                                | 170 |
| 12.2. To‘yinmagan aldegid va ketonlar .....                                                     | 172 |
| 12.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi .....                                                         | 172 |
| 12.2.2. Olinish usullari.....                                                                   | 173 |
| 12.2.3. To‘yinmagan karbonil birikmalarining elektron tuzilishi .....                           | 174 |
| 12.2.4. Kimyoviy xossalari .....                                                                | 174 |
| To‘yinmagan aldegidlar organik sintezni asosini tashkil etadi. ....                             | 178 |
| 13-BOB. TO‘YINGAN MONOKARBON KISLOTALAR.....                                                    | 178 |
| 13.1. Nomenklaturasi va izomeriyasi.....                                                        | 178 |
| 13.2. Olinish usullari.....                                                                     | 179 |
| 13.3. Fizikaviy xossalari .....                                                                 | 180 |
| 13.4. Kimyoviy xossalari.....                                                                   | 181 |
| 14-BOB. KARBON KISLOTALARNING FUNKSIONAL HOSILALARI .....                                       | 190 |
| 14.1. Karbon kislotalarining tuzlari .....                                                      | 190 |
| 14.2. Karbon kislotalarining xlorangidridlari.....                                              | 191 |
| 14.2.1. Olinishi .....                                                                          | 192 |
| 14.3. Karbon kislotalarining angidridlari .....                                                 | 193 |
| 14.3.1. Kimyoviy xossalari .....                                                                | 194 |
| 14.4. Karbon kislotalarining murakkab efirlari .....                                            | 195 |
| 14.4.1. Kimyoviy xossalari .....                                                                | 195 |
| 14.5. Yog‘lar.....                                                                              | 198 |
| 14.6. Karbon kislotalarining amidlari .....                                                     | 198 |
| 15-BOB. TO‘YINGAN DIKARBON KISLOTALAR.....                                                      | 203 |
| 15.1. Nomlanishi va izomeriyasi .....                                                           | 203 |
| 15.2. Olinish usullari.....                                                                     | 205 |
| 15.3. Fizikaviy xossalari .....                                                                 | 206 |

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 15.4. Kimyoviy xossalari .....                                       | 207 |
| 16-BOB. TO‘YINMAGAN MONO- VA DIKARBON KISLOTALAR .....               | 215 |
| 16.1. To‘yinmagan monokarbon kislotalar .....                        | 215 |
| 16.1.1. Nomlanishi .....                                             | 215 |
| 16.1.2. Izomeriyasi .....                                            | 216 |
| 16.1.3. Olinish usullari .....                                       | 217 |
| 16.1.4. Fizikaviy xossalari va tuzilishi .....                       | 218 |
| 16.1.5. Kimyoviy xossalari .....                                     | 218 |
| 16.2. To‘yinmagan dikarbon kislotalar .....                          | 222 |
| 16.2.1. Nomlanishi va izomeriyasi .....                              | 222 |
| 16.2.2. Olinish usullari .....                                       | 223 |
| 16.2.3. Xossalari, muhim vakillari .....                             | 223 |
| 17-BOB. NITROBIRIKMALAR .....                                        | 226 |
| 17.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi .....                     | 226 |
| 17.2. Olinish usullari .....                                         | 227 |
| 17.3. Fizikaviy xossalari .....                                      | 228 |
| 17.4. Kimyoviy xossalari .....                                       | 228 |
| 18-BOB. AMINLAR .....                                                | 233 |
| 18.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi .....                     | 233 |
| 18.2. Olinish usullari .....                                         | 235 |
| 18.3. Fizikaviy xossalari, tuzilishi .....                           | 237 |
| 18.4. Kimyoviy xossalari .....                                       | 239 |
| 19-BOB. ELEMENTORGANIK BIRIKMALAR .....                              | 243 |
| 19.1. Elementorganik birikmalar haqida tushuncha .....               | 243 |
| 19.2. Litiyorganik birikmalar .....                                  | 244 |
| 19.3. Magniyorganik birikmalar .....                                 | 245 |
| 20-BOB. OLTINGUGURTLI ORGANIK BIRIKMALAR .....                       | 248 |
| 20.1. Tiospirtlar (tiollar) .....                                    | 248 |
| 20.2. Tioefirlar yoki sulfidlar .....                                | 250 |
| 20.3. Sulfoksid va sulfonlar .....                                   | 251 |
| 21-BOB. GIDROKSI- VA OKSOKISLOTALAR .....                            | 252 |
| 21.1. Gidrosikislotalar .....                                        | 252 |
| 21.1.1. Sinflanishi, nomlanishi, izomeriyasi .....                   | 252 |
| 21.1.2. Olinish usullari .....                                       | 253 |
| 21.1.3. Xossalari .....                                              | 254 |
| 21.2. Oksokislotalar .....                                           | 259 |
| 21.2.1. Sinflanishi, nomlanishi .....                                | 259 |
| 21.2.2. Olinish usullari .....                                       | 259 |
| 21.2.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari .....                        | 261 |
| 22-BOB. UGLEVOGLAR .....                                             | 262 |
| 22.1. Monosaxaridlar .....                                           | 264 |
| 22.1.1. Tuzilishi, stereokimyosi, tautomeriyasi .....                | 264 |
| 22.1.2. Xarakterli xossalari .....                                   | 269 |
| 22.2. Disaxaridlar .....                                             | 275 |
| 22.3. Polisaxaridlar .....                                           | 280 |
| 23-BOB. AMINOKISLOTALAR VA OQSILLAR .....                            | 284 |
| 23.1. Aminokislotalar .....                                          | 284 |
| 23.1.1. Sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi .....                 | 285 |
| 23.1.2. Olinish usullari .....                                       | 287 |
| 23.1.3. Fizikaviy va kimyoviy xossalari .....                        | 290 |
| 23.2. Oqsillar .....                                                 | 300 |
| 23.2.1. Sinflanishi .....                                            | 300 |
| 23.2.2. Peptid va oqsillarning tuzilishi .....                       | 301 |
| 23.2.3. Oqsillarning ikkilamchi tuzilishi .....                      | 304 |
| 23.2.4. Oqsillarning uchlamchi strukturasi .....                     | 306 |
| 23.2.5. Oqsillarning to‘rtlamchi strukturasi .....                   | 308 |
| 23.2.6. Oqsillar denaturatsiyasi .....                               | 309 |
| 23.2.7. Biologik muhim vakillari .....                               | 309 |
| 24-BOB. ALISIKLIK BIRIKMALAR .....                                   | 312 |
| 24.1. Tabiiy manbalari, sinflanishi, nomlanishi va izomeriyasi ..... | 312 |



|                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 24.2. Olinish usullari.....                                                                          | 316        |
| 24.3. Fizikaviy xossalari .....                                                                      | 319        |
| 24.4. Tuzilishi .....                                                                                | 320        |
| 24.5. Kimyoviy xossalari .....                                                                       | 321        |
| <b>Muhim vakillari .....</b>                                                                         | <b>323</b> |
| 25-BOB. AROMATIK BIRIKMALAR .....                                                                    | 324        |
| 25.1. Benzol .....                                                                                   | 325        |
| 25.1.1. Benzolning tuzilishi .....                                                                   | 325        |
| 25.1.2. Xyukkelning aromatiklik qoidasi .....                                                        | 330        |
| 25.2. Benzol qatori uglevodorodlari .....                                                            | 331        |
| 25.2.1. Nomlanashi .....                                                                             | 331        |
| 25.2.2. Izomeriyasi .....                                                                            | 333        |
| 25.2.3. Olinish usullari.....                                                                        | 334        |
| 25.2.4. Fizikaviy xossalari .....                                                                    | 339        |
| 25.2.5. Kimyoviy xossalari .....                                                                     | 342        |
| 25.3.6. Elektrofily aromatizatsiya mexanizmi .....                                                   | 346        |
| 25.2.7. Elektrofily aromatizatsiya reaksiyalari uchun yoʻnaltirish(orientatsiya) qoidalari .....     | 347        |
| 26-BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR .....                                                               | 357        |
| 26.1. Sinflanishi.....                                                                               | 358        |
| 26.2. Nomlanishi.....                                                                                | 359        |
| 26.3. Bir geteroatomli besh aʼzoli geterotsikllar.....                                               | 361        |
| 26.3.1. Tuzilishi .....                                                                              | 361        |
| 26.3.2. Furan va uning hosilalari .....                                                              | 363        |
| 26.3.3. Tiofen va uning hosilalari .....                                                             | 366        |
| 26.3.4. Pirrol va uning hosilalari.....                                                              | 367        |
| 26.4. Ikki va undan ortiq geteroatomli besh aʼzoli geterotsikllar (azollar) .....                    | 370        |
| 26.4.1. Pirazol va imidazolning tuzilishi .....                                                      | 370        |
| 26.4.2. Pirazol va uning hosilalari .....                                                            | 371        |
| 26.4.3. Imidazol va uning hosilalari.....                                                            | 372        |
| 26.4.4. Triazollar .....                                                                             | 373        |
| 26.4.5. Tetrazollar.....                                                                             | 374        |
| 26.4.6. Oksazol va uning hosilalari.....                                                             | 375        |
| 26.4.7. Tiazol va uning hosilalari .....                                                             | 375        |
| 26.5. Bir geteroatomli olti aʼzoli geterotsikllar .....                                              | 376        |
| 26.5.1. Piridin va uning hosilalarining olinish usullari .....                                       | 377        |
| 26.5.2. Tuzilishi va kimyoviy xossalari .....                                                        | 377        |
| Piridin-N-oksidi piridinning nisbatan elektrofily aromatizatsiya reaksiyalariga oson kirishadi. .... | 380        |
| 26.5.3. Xolin va uning hosilalari .....                                                              | 381        |
| 26.6. Bir necha geteroatomli olti aʼzoli geterotsikllar.....                                         | 383        |
| Foydalanilgan adabiyotlar .....                                                                      | 408        |

## ОГЛАВЛЕНИЯ

|                                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------|
| ВВЕДЕНИЕ 5                                                                |
| ГЛАВА 1: ИСТОРИЯ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ                            |
| 1.1. Органическая химия и ее краткая история развития                     |
| 1.2. Теория строения органических соединений                              |
| 1.3. Органическая химия и производство органических веществ в Узбекистане |
| 1.4. Источники сырья органических веществ                                 |
| 1.5. Изомерия органических веществ                                        |
| 1.6. Номенклатура органических соединений                                 |
| 1.7. Природа химической связи органических соединений                     |
| 1.8. Классификация органических соединений                                |
| 1.9. Ковалентная связь и ее свойства                                      |
| 1.10. Гибридизация атомных орбиталей                                      |
| 1.12. Классификация органических реакций                                  |
| ГЛАВА 2. АЛКАНЫ                                                           |
| 2.1. Гомологический ряд и изомерия                                        |
| 2.2. Первичный, вторичный, третичный и четвертичные атомы углерода        |
| 2.3. Номенклатура                                                         |
| 2.4. Природные источники и способы извлечения                             |
| 2.5. Способы получения                                                    |
| 2.5. Физические свойства, структура                                       |
| 2.6. Химические свойства                                                  |
| ГЛАВА 3. АЛКЕНЫ                                                           |
| 3.1. Номенклатура                                                         |
| 3.2. Изомерия                                                             |
| 3.3. Способы получения                                                    |
| 3.4. Физические свойства, структура                                       |
| 3.5. Химические свойства                                                  |
| ГЛАВА 4. АЛКИНЫ                                                           |
| 4.1. Номенклатура и изомерия                                              |
| 4.2. Способы получения                                                    |
| 4.3. Физические свойства и структура                                      |
| 4.4. Химические свойства                                                  |
| ГЛАВА 5. АЛКАДИЕНЫ                                                        |
| 5.1. Классификация, номенклатура и изомеризация                           |
| 5.2. Способы получения                                                    |
| 5.3. Физические свойства и структура алкадиенов - 1,3                     |
| 5.4.. Химические свойства алкадиенов - 1,3                                |
| 5.5. Натуральные и синтетические каучуки                                  |
| ГЛАВА 6. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ (ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ИЗОМЕРИЯ)                       |
| 6.1. Оптическая (энантиомерная или зеркальная) изомерия                   |
| 6.2. Формула проекции Фишера                                              |
| ГЛАВА 7. МОНОГАЛОГЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЛКАНОВ                              |
| 7.1. Номенклатура и изомерия                                              |
| 7.2. Способы получения                                                    |

|                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 7.3. Физические свойства, природа углерод-галогеновой связи                                       |
| 7.4. Химические свойства                                                                          |
| ГЛАВА 8. ДИ- И ПОЛИГАЛОГЕНАЛКАНЫ, ПЕРФТОРАЛКАНЫ И ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  |
| 8.1. Ди- и полигалогеналканы                                                                      |
| 8.1.1. Номенклатура и изомерия                                                                    |
| 8.1.2. Способы получения                                                                          |
| 8.1.3. Физические и химические свойства                                                           |
| 8.2. Перфторалканы                                                                                |
| 8.2.1. Номенклатура                                                                               |
| 8.2.2. Методы получения                                                                           |
| 8.2.3. Свойства, применение                                                                       |
| 8.3. Галогенопроизводные ненасыщенных углеводородов                                               |
| 8.3.1. Номенклатура и изомерия                                                                    |
| 8.3.2. Способы получения                                                                          |
| 8.3.3. Физические и химические свойства                                                           |
| ГЛАВА 9. ОДНОАТОМНЫЕ НАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ                                                            |
| 9.1. Классификация                                                                                |
| 9.2. Номенклатура и изомерия                                                                      |
| 9.3. Способы получения                                                                            |
| 9.4. Физические свойства                                                                          |
| 9.5. Химические свойства                                                                          |
| ГЛАВА 10. МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СПИРТЫ. ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ                                 |
| 10.1. Гликоли (алкандиолы)                                                                        |
| 10.1.1. Номенклатура и изомерия                                                                   |
| 10.1.2. Способы получения                                                                         |
| 10.1.3. Свойства                                                                                  |
| 10.2. Глицерин                                                                                    |
| 10.3. Многоатомные спирты                                                                         |
| 10.4. Ненасыщенные спирты                                                                         |
| 10.5. Простые эфиры                                                                               |
| 10.5.1. Номенклатура и изомеры                                                                    |
| 10.5.2. Получение                                                                                 |
| 10.5.3. Свойства                                                                                  |
| 10.6. Циклические простые эфиры                                                                   |
| 10.6.1. Номенклатура                                                                              |
| 10.6.2. Получение                                                                                 |
| 10.6.3. Свойства                                                                                  |
| ГЛАВА 11. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ                                                                 |
| 11.1. Классификация, номенклатура и изомеризация                                                  |
| 11.2. Способы получения                                                                           |
| 11.3. Электронная структура карбонильной группы                                                   |
| 11.4. Химические свойства                                                                         |
| ГЛАВА 12. ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. $\alpha$ , $\beta$ - НЕНАСЫЩЕННЫЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. КЕТЕНЫ |

|                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------|
| 12.1. Дикарбонильные соединения                                    |
| 12.1.1. Классификация и номенклатура                               |
| 12.1.2. Способы получения                                          |
| 12.1.3. Химические свойства                                        |
| 12.2. Ненасыщенные альдегиды и кетоны                              |
| 12.2.1. Номенклатура и изомерия                                    |
| 12.2.2. Способы получения                                          |
| 12.2.3. Электронная структура ненасыщенных карбонильных соединений |
| 12.2.4. Химические свойства                                        |
| 12.3. Кетены                                                       |
| ГЛАВА 13. НАСЫЩЕННЫЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ                        |
| 13,1. Номенклатура и изомерия                                      |
| 13,2. Способы получения                                            |
| 13.3. Физические свойства                                          |
| 13.4. Химические свойства                                          |
| ГЛАВА 14. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ             |
| 14.1. Соли карбоновых кислот                                       |
| 14.2. Хлоранидrides карбоновых кислот                              |
| 14.2.1. Получение                                                  |
| 14.3. Ангидриды карбоновых кислот                                  |
| 14.3.1. Химические свойства                                        |
| 14,4. Сложные эфиры карбоновых кислот                              |
| 14.4.1. Химические свойства                                        |
| 14,5. Жиры                                                         |
| 14,6. Амиды карбоновых кислот                                      |
| 14,7. Нитрилы (цианиды)                                            |
| 14.7.1. Способы получения                                          |
| 14.7.2. Свойства                                                   |
| ГЛАВА 15. НАСЫЩЕННЫЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ                          |
| 15,1. Номенклатура и изомерия                                      |
| 15,2. Способы получения                                            |
| 15,3. Физические свойства                                          |
| 15,4. Химические свойства                                          |
| ГЛАВА 16. НЕНАСЫЩЕННЫЕ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ                |
| 16,1. Ненасыщенные монокарбоновые кислоты                          |
| 16.1.1. Номенклатура                                               |
| 16.1.2. Изомерия                                                   |
| 16.1.3. Способы получения                                          |
| 16.1.4. Физические свойства и структура                            |
| 16.1.5. Химические свойства                                        |
| 16.2 Ненасыщенные дикарбоновые кислоты                             |
| 16.2.1 Номенклатура и изомера                                      |
| 16.2.2. Способы получения                                          |
| 16.2.3. Свойства, важнейшие представители                          |
| ГЛАВА 17. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ                                          |
| 17.1 Классификация, номенклатура, изомерия                         |

|                                                    |
|----------------------------------------------------|
| 17,2. Методы получения                             |
| 17.3. Физические свойства                          |
| 17,4. Химические свойства                          |
| ГЛАВА 18. АМИНЫ                                    |
| 18,1. Классификация, номенклатура, изомеризация    |
| 18,2. Способы получения                            |
| 18,3. Физические свойства, структура               |
| 18.4. Химические свойства                          |
| 18.5. Четвертичные аммониевые соли и основания     |
| 18,6. N-оксиды аминов                              |
| ГЛАВА 19. ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ           |
| 19,1. Понятие об элементарганических соединениях   |
| 19.2. Литийорганические соединения                 |
| 19,3. Магнийорганические соединения                |
| 19,4. Алюминийорганические соединения              |
| 19.5. Кремнийорганические соединения               |
| 19,6. Фосфорорганические соединения                |
| ГЛАВА 20. СЕРАСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ   |
| 20,1. Тиоспирты (тиолы)                            |
| 20,2. Тиоэфиры или сульфиды                        |
| 20,3. Сульфоксиды и сульфоны                       |
| ГЛАВА 21. ГИДРОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ                  |
| 21,1. Гидроксикислоты                              |
| 21.1.1. Классификация, номенклатура, изомеризация  |
| 21.1.2. Способы получения                          |
| 21.1.3. Свойства                                   |
| 21,2. Оксокислоты                                  |
| 21.2.1. Классификация, номенклатура                |
| 21.2.2. Способы получения                          |
| 21.2.3. Физические и химические свойства           |
| ГЛАВА 22. УГЛЕВОДЫ                                 |
| 22,1. Моносахариды                                 |
| 22.1.1. Строение, стереохимия, таутомерия          |
| 22.1.2. Характерные свойства                       |
| 22,2. Дисахариды                                   |
| 22,3. Полисахариды                                 |
| ГЛАВА 23. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ                     |
| 23,1. Аминокислоты                                 |
| 23.1.1. Классификация, номенклатура и изомеризация |
| 23.1.2. Способы получения                          |
| 23.1.3. Физические и химические свойства           |
| 23.2. Белки                                        |
| 23.2.1. Классификация                              |
| 23.2.2. Строение пептидов и белков                 |
| 23.2.3. Вторичная структура белков                 |
| 23.2.4. Третичная структура белков                 |

|                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------|
| 23.2.5. Четвертичная структура белков                               |
| 23.2.6. Денатурация белков                                          |
| 23.2.7. Биологически значимые представители                         |
| ГЛАВА 24. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ                                 |
| 24.1. Природные источники, классификация, номенклатура и изомерия   |
| 24.2. Способы получения                                             |
| 24.3. Физические свойства                                           |
| 24.4. Строение                                                      |
| 24.5. Химические свойства                                           |
| ГЛАВА 25. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ                                  |
| 25.1. Бензол                                                        |
| 25.1.1. Строение бензола                                            |
| 25.1.2. Правило Хюккеля                                             |
| 25.2. Углеводороды бензольной группы                                |
| 25.2.1. Номенклатура                                                |
| 25.2.2. Изомерия                                                    |
| 25.2.3. Способы получения                                           |
| 25.2.4. Физические свойства                                         |
| 25.2.5. Химические свойства                                         |
| 25.3.6. Механизм ароматического электрофильного обмена              |
| 25.2.7. Правило ориентации для реакций электрофильного обмена       |
| ГЛАВА 26. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ                              |
| 26.1. Классификация                                                 |
| 26.2. Номенклатура                                                  |
| 26.3. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом                  |
| 26.3.1. Строение                                                    |
| 26.3.2. Фуран и его производные                                     |
| 26.3.3. Тиофен и его производные                                    |
| 26.3.4. Пиррол и его производные                                    |
| 26.4. Пятичленные гетероциклы с двумя и более гетероатомами (азолы) |
| 26.4.1. Строение пиразола и имидазола                               |
| 26.4.2. Пиразол и его производные                                   |
| 26.4.3. Имидазол и его производные                                  |
| 26.4.4. Триазолы                                                    |
| 26.4.5. Тетразолы                                                   |
| 26.4.6. Оксазол и его производные                                   |
| 26.4.7. Тиазол и его производные                                    |
| 26.5. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом                 |
| 26.5.1. Способы получения пиридина и его производных                |
| 26.5.2. Структура и химические свойства                             |
| 26.5.3. Хинолин и его производные                                   |
| 26.6. Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами          |
| Использованная литература                                           |

|                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------|
| <b>INTRODUCTION</b>                                                |
| <b>CHAPTER 1: HISTORY AND DEVELOPMENT OF ORGANIC CHEMISTRY</b>     |
| 1.1. Organic chemistry and its brief history of development        |
| 1.2. Theory of the structure of organic compounds                  |
| 1.3. Organic chemistry and organic matter production in Uzbekistan |
| 1.4. Sources of organic raw materials                              |
| 1.5. Isomerism of organic compounds                                |
| 1.6. Nomenclature of organic compounds                             |
| 1.7. The nature of the chemical bond of organic compounds          |
| 1.8. Classification of organic compounds                           |
| 1.9. Covalent bond and its properties                              |
| 1.10. Atomic orbital's hybridization                               |
| 1.12. Classification of organic reactions                          |
| <b>CHAPTER 2. ALKANES</b>                                          |
| 2.1. Homologous series and isomerism                               |
| 2.2. Primary, secondary, tertiary and quaternary carbon atoms      |
| 2.3 Nomenclature                                                   |
| 2.4. Natural sources and methods of extraction                     |
| 2.5. Methods of obtaining                                          |
| 2.5. Physical properties, structure                                |
| 2.6. Chemical Properties                                           |
| <b>CHAPTER 3. ALKENES</b>                                          |
| 3.1. Nomenclature                                                  |
| 3.2. Isomerism                                                     |
| 3.3. Methods of obtaining                                          |
| 3.4. Physical properties, structure                                |
| 3.5. Chemical properties                                           |
| <b>CHAPTER 4. ALKINS</b>                                           |
| 4.1. Nomenclature and isomerism                                    |
| 4.2. Methods for obtaining                                         |
| 4.3. Physical properties and structure                             |
| 4.4. Chemical properties                                           |
| <b>CHAPTER 5. ALKADIENES</b>                                       |
| 5.1. Classification, nomenclature and isomerism                    |
| 5.2. Methods of obtaining                                          |
| 5.3. Physical properties and structure of alkadiens - 1.3          |
| 5.4 . Chemical properties of alkadiens - 1.3                       |
| 5.5. Natural and synthetic rubbers                                 |
| <b>CHAPTER 6. STEREOISOMERIA (SPATIAL ISOMERIA)</b>                |
| 6.1. Optical (enantiomeric or mirror) isomerism                    |
| 6.2. Fisher projection formula                                     |

|                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CHAPTER 7. MONOHALOGEN DERIVATIVES OF ALKANES<br>(MONOHALOGENALKANES)                                         |
| 7.1. Nomenclature and isomerism                                                                               |
| 7.2. Methods of obtaining                                                                                     |
| 7.3. Physical properties, nature of carbon-halogen bond                                                       |
| 7.4. Chemical properties                                                                                      |
| CHAPTER 8. DI- AND POLYHALOGENALKANES, PERFLUOROALKANES AND<br>HALOGEN DERIVATIVES OF UNSATURATED HYDROCARBON |
| 8.1. Di- and polyhalogenalkanes                                                                               |
| 8.1.1. Nomenclature and isomerism                                                                             |
| 8.1.2. Methods of obtaining                                                                                   |
| 8.1.3. Physical and chemical properties                                                                       |
| 8.2. Perfluoroalkanes                                                                                         |
| 8.2.1. Nomenclature                                                                                           |
| 8.2.2. Methods for obtaining                                                                                  |
| 8.2.3. Properties, application                                                                                |
| 8.3. Halogen derivatives of unsaturated hydrocarbons                                                          |
| 8.3.1. Nomenclature and isomerism                                                                             |
| 8.3.2. Methods of obtaining                                                                                   |
| 8.3.3. Physical and chemical properties                                                                       |
| CHAPTER 9. SINGLE ATOMIC ALCOHOLS                                                                             |
| 9.1. Classification                                                                                           |
| 9.2. Nomenclature and isomerism                                                                               |
| 9.3. Methods for obtaining                                                                                    |
| 9.4. Physical properties                                                                                      |
| 9.5. Chemical properties                                                                                      |
| CHAPTER 10. MULTI-ATOMIC ALCOHOLS. UNSATURATED ALCOHOLS. SIMPLE<br>ETHERS                                     |
| 10.1. Glycols (alkanediols)                                                                                   |
| 10.1.1. Nomenclature and isomerism                                                                            |
| 10.1.2. Methods of obtaining                                                                                  |
| 10.1.3. Properties                                                                                            |
| 10.2. Glycerol                                                                                                |
| 10.3. Polyhydric alcohols                                                                                     |
| 10.4. Unsaturated alcohols                                                                                    |
| 10.5. Ethers                                                                                                  |
| 10.5.1. Nomenclature and isomers                                                                              |
| 10.5.2. Obtaining                                                                                             |
| 10.5.3. Properties                                                                                            |
| 10.6. Cyclic ethers                                                                                           |
| 10.6.1. Nomenclature                                                                                          |
| 10.6.2. Obtaining                                                                                             |
| 10.6.3. Properties                                                                                            |



|                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CHAPTER 11. CARBONYL CONNECTIONS                                                                 |     |
| 11.1. Classification, nomenclature and isomerism                                                 |     |
| 11.2. Methods of obtaining                                                                       |     |
| 11.3. Electronic structure of the carbonyl group                                                 |     |
| 11.4. Chemical properties                                                                        |     |
| CHAPTER 12. DICARBONYL COMPOUNDS. $\alpha$ , $\beta$ - UNSATURATED ALDEHYDES AND KETONS. KETENES |     |
| 12.1. Dicarbonyl compounds                                                                       |     |
| 12.1.1. Classification and nomenclature                                                          |     |
| 12.1.2. Methods of obtaining                                                                     |     |
| 12.1.3. Chemical properties                                                                      |     |
| 12.2. Unsaturated aldehydes and ketones                                                          |     |
| 12.2.1. Nomenclature and isomerism                                                               |     |
| 12.2.2. Methods of obtaining                                                                     |     |
| 12.2.3. Electronic structure of unsaturated carbonyl compounds                                   |     |
| 12.2.4. Chemical properties                                                                      |     |
| 12.3. Ketenes                                                                                    |     |
| CHAPTER 13. SATURATED MONOCARBONIC ACIDS                                                         |     |
| 13.1. Nomenclature and isomerism                                                                 |     |
| 13.2. Methods for obtaining                                                                      |     |
| 13.3. Physical properties                                                                        |     |
| 13.4. Chemical Properties                                                                        |     |
| CHAPTER 14. FUNCTIONAL DERIVATIVES OF CARBONIC ACIDS                                             |     |
| 14.1. Salts of carboxylic acids                                                                  |     |
| 14.2. Carboxylic acid chlorides                                                                  |     |
| 14.2.1. Obtaining                                                                                |     |
| 14.3. Carboxylic anhydrides                                                                      |     |
| 14.3.1. Chemical properties                                                                      |     |
| 14.4. Carboxylic esters                                                                          |     |
| 14.4.1. Chemical properties                                                                      |     |
| 14.5. Fats                                                                                       |     |
| 14.6. Carboxylic acid amides                                                                     |     |
| 14.7. Nitriles (cyanides)                                                                        |     |
| 14.7.1. Methods for obtaining                                                                    |     |
| 14.7.2. Properties                                                                               |     |
| CHAPTER 15. SATURATED DICARBONIC ACIDS                                                           |     |
| 15.1. Nomenclature and isomerism                                                                 |     |
| 15.2. Methods for obtaining                                                                      |     |
| 15.3. Physical properties                                                                        |     |
| 15.4. Chemical Properties                                                                        |     |
| CHAPTER 16. UNSATURATED MONO- AND DICARBOXYLIC ACIDS                                             |     |
| 16.1. Unsaturated monocarboxylic acids                                                           |     |
| 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. Thiospires (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. HETEROCYCLIC COMPOUNDS                                | 528 |
| 26.1. Classification                                              | 528 |
| 26.2. Nomenclature                                                | 530 |
| 26.3. Five-membered heterocycles with one heteroatom              | 531 |
| 26.3.1. Structure                                                 | 531 |
| 26.3.2. Furan and its derivatives                                 | 534 |

|                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 26.3.3. Thiophene and its derivatives                                  | 536 |
| 26.3.4. Pyrrole and its derivatives                                    | 540 |
| 26.4. Five-membered heterocycles with two or more heteroatoms (azoles) | 541 |
| 26.4.1. The structure of pyrazole and imidazole                        | 541 |
| 26.4.2. Pyrazole and its derivatives                                   | 542 |
| 26.4.3 Imidazole and its derivatives                                   | 543 |
| 26.4.4. Triazoles                                                      | 544 |
| 26.4.5. Tetrazole                                                      | 545 |
| 26.4.6. Oxazole and its derivatives                                    | 546 |
| 26.4.7. Thiazole and its derivatives                                   | 547 |
| 26.5. Six-membered heterocycles with one heteroatom                    | 548 |
| 26.5.1. Methods of producing pyridine and its derivatives              | 548 |
| 26.5.2. Structure and chemical properties                              | 549 |
| 26.5.3. Quinoline and its derivatives                                  | 552 |
| 26.6. Six-membered heterocycles with several heteroatoms               | 554 |
| CHAPTER 38. PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF RESEARCH OF ORGANIC       |     |
| References                                                             | 611 |