

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY TA’LIM, FAN VA
INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

Sanoat texnologiyasi fakulteti

Umumiy kimyo kafedrası

**ORGANIK
KIMYO**

Ma’ruzalar to’plami

Qarshi -2023 yil

Tuzuvchi : p.v.b. H. Dj.Ismoilova
Taqrizchilar: QarDU kimyo kafedrasi dotsenti Kamolov M.
QarMII Umumiy kimyo kafedrasi mudiri,dots.
A.Narzullayev

Ma'ruzalar to'plami « Umumiy kimyo » kafedrasi majlisida muhokama qilingan, Bayonnoma N° __ , «__» 2023 yil , «Sanoat texnologiyasi » fakulteti Ilmiy –uslibiy Kengashida ko'rib chiqish uchun tavsiya etilgan. Bayonnoma N° __ , «__» 2023 yil va institut Ilmiy-uslubiy Kengashiga tasdiqlash uchun tavsiya etilgan Bayonnoma N° __ , «__» 2023 yil

ANNOTASIYA

Ma'ruzalar to'plami "Organik kimyo" fanidan yangi namunaviy reja asosida tuzilgan Ma'ruzalar to'plamida organik kimyoning nazariy asoslari ochib berilgan, organik birikmalar sinflarining nomenklaturasi va izomeriyasi, olinishi va qo'llanilishi, fizik-kimyoviy xossalari, manbalari va qayta ishlash jarayonlari keltirilgan.

Ma'ruzalar to'plamida O'zbekiston kimyogarlarning organik kimyoning rivojlanishiga qo'shgan hissalar keltirilgan. Organik birikmalarning tabiiy manbalari, ularni qayta ishlab olinadigan mahsulotlar to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. Har bir mavzuga doir testlar, nazorat savollari keltirilgan.

Ma'ruzalar to'plamida atrof –muhit muhofazasiga ham alohida e'tibor qaratilishi, undan ishlab chiqarish jarayonlarida faoliyat olib borayotganlarida talabalar ham foydalanishlari mumkin. Ma'ruzalar to'plamidan Ekologiya, oziq-ovqat texnologiyasi va kimyoviy texnologiya, QXT talabalari ham foydalanishlari mumkin.

ANNOTASIYA

Sbornik leksiy sostavleno na osnove novogo Tipovogo plana po predmetu «Organicheskoy ximii».

V sbornike leksiy raskryty teoreticheskie osnovy organicheskoy ximii, predstavleny nomenklatura i izomeriya klassov organicheskix soedineniy, ix poluchenie i primeneniye, fizicheskie i ximicheskie svoystva, istochniki i ix pererabotki.

V sbornike leksiy takje predstavleno informatsiya o trudax uchyonux – ximikov respubliki Uzbekistan.

V kajdoy chasti privedeny testy i voprosy dlya samokontrolya.

Sbornik leksiy prednaznachen dlya studentov – ekologov, a takje dlya studentov – texnologov.

ANNOTATION

This Collection of Lectures was written on the new educational program for the students of the agricultural Institutes and universities

It was described the theoretical part of the organic chemistry.

Nomenclatures of the organic combinations, according to their classes its isomeration. Its occurrence, its chemistry features and its using in this Collection of lectures.

The Collection of lectures expresses the contributions of

The chemists of Uzbekistan to the developing of the organic

Chemistry. And it shows the main sources, of the organic combinations in Uzbekistan and their methods of re-working.

You can see control questions and tests through these themes in every part of the “Collection of lectures.”

It may be used by the students ecologists of the institutes And universities.

KIRISH

Keyingi yillarda organik kimyo fanining rivojlanishiga alohida ahamiyat berilmoqda. To‘qimachilik, yengil sanoat, tibbiyot, qishloq xo‘jaligini rivojlantirish uchun kerakli xom ashyoni yetkazo‘zib berishda organik kimyo fanining nazariy va amaliy ahamiyati juda katta. Organik kimyo fani va sanoatini rivojlantirish muhim masalalardan biridir. Organik kimyo fanidan olinadigan nazariy bilimlarni chuqurlashtirish, organik birikmalarning xossalari va ularning elektron hamma fazoviy tuzilishiga bog‘liqligiga talaba alohida ahamiyat bermog‘i loo‘zim.

Organik kimyoning nazariy asoslao‘rini puxta o‘rganish, avvalo bo‘lg‘usi mutaxassisga tirik tabiatdagi biokimyoviy jarayonlarni, tabiiy qazilma boyo‘liklao‘rini hosil bo‘lish jarayonlao‘rini va ularni ishlab chiqarishga joriy etish usullao‘rini ilmiy asosda tushunib olishga imkon beradi. Organik birikmalarning fizik –kimyoviy xossalari va tuzilishini o‘rganish, laboratoriya tajribalao‘rini to‘liqbajarish uchun imkoniyat beradi.

Polietilen quvurlar, plyonkalar, mikroo‘g‘itlar, organik o‘g‘itlar, o‘o‘simliklarning zamburu | kasalliklariga qarshi ishlatiladigan fungitsidlar, har xil kasalliklarga qarshi qo‘llaniladigan insektitsidlar, begona o‘tlarni qotishda foydalaniladigan gerbitsidlar ko‘pchiligi organik birikmalardir.

Organik kimyo, organik moddalarning asosiy manbalao‘rini – toshkmir, neft, tabiiy gaz, o‘rmon va qishloq xo‘jalik mahsulotlao‘rini qayta ishlash yo‘li bilan xalq xo‘jaligiga yoqig‘ilar, bo‘yoqlar, portlovchi moddalar, dori–darmonlar, suniy ipak tolalari, o‘o‘g‘itlar kabi mahsulotlarni yetkazo‘zib beradi.

Yangidan–yangi organik birikmalarning kashf etilayotganligi, moddalarning tuzilishini hamda o‘zgarishlarini o‘rganishda yangi, takomillashgan

usul va asboblardan foydalanilayotganligi oliy o‘quv yurtlarida organik kimyo fanini yanada chuqurroq o‘rganish lozimligini taqozo etmoqda.

«Organik kimyo» fanining maqsad va vazifalari

Ma'ruza rejası:

1. Organik kimyoning mustaqil fan sifatida ajralib chiqishi.
2. Fanning fan sifatida rivojlanishi
3. Organik birikmalarning xom ashyo manbalari.
4. Kimyoviy bog'lanish va uning turlari
5. Organik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning sinflanishi
6. Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi
7. Organik birikmalarning sinflanishi

«Organik kimyo» uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosini o'rganadi. Hozirgi vaqtda organik birikmalar tarkibiga uglerod va vodoroddan tashqari davriy sistemaning deyarli barcha elementlari kiradi.

Organik kimyoning alohida fan sifatida ajralib chiqishiga quyidagilar sabab bo'lgan:

- organik moddalarning sonining ko'pligi, hozirgi vaqtda ularning soni o'n milliondan ortib ketgan;
- organik moddalaning inson hayoti faoliyatidagi ahamiyatining katta ekanligi;
- organik moddalarning o'ziga xos xususiyatlarga ega ekanligi, ularning barchasi yonuvchan, aksariyati dissotsiatsiyaga uchramaydi va tashqi ta'sirga chidamsiz;
- organik kimyo yuksak taraqqiy etgan materiyani o'rganadi.

Organik kimyo mustaqil fan sifatida XIX asrning ikkinchi yarimlaridan boshlab shakllana boshladi. Ammo, bizning ajdodlarimiz organik birikmalar bilan bundan ming yillar avval ham tanish bo'lganlar. Ular o'simliklardan yog'larni ajratib olishni, bo'yoqlar, qand, efir moylari, pivo, vino, sirka, sovun tayyorlashni bilganlar. Keyinchalik bu birikmalarni shaklini o'zgartirish bilan shug'ullanganlar.

Tabiiy birikmalarni qayta ishlashda eng birinchi haydash usulidan foydalanilgan. Haydash orqali IX asrda sirkadan sirka kislota, bijg'igan suyuqlikdan XI asrda etil spirti, XVI asrda esa etil spirtini sulfat kislota bilan haydash orqali etil efiri, tabiiy qatronlardan qahrabo va benzoy kislotalar olindi.

Keyinchalik kerakli moddalarni qayta kristallash, suv bug‘i bilan haydash orqali ajratib olish usullari yaratildi.

XVIII asrning ikkinchi yarimida M.V. Lomonosov va Lavuazyelar, moddalar massasining saqlanish qonunini kashf etdilar. Shu vaqtdan boshlab kimyoga kimyoviy taxlil, ya’ni modda tarkibini sifat va miqdor jihatdan aniqlash usuli kirib keldi.

Kimyoviy moddalarning birinchi sinflanishi Lemerning darsligida 1875 yilda berilgan edi. U, kelib chiqishi inson, hayvon va o‘simliklar bilan bog‘liq moddalarni organik birikmalarga, qolganlarini esa noorganik birikmalar jumlasiga kiritgan. Ammo, bu organik moddalarni noorganik birikmalardan ajratishga imkon bermadi. Masalan, qahrabo kislota noorganik birikmalar jumlasiga mansub edi, ya’ni uni qahraboni haydash orqali olinar edi, potash esa o‘simlik moddalari gruppasiga mansub bo‘lib qoldi (o‘simliklarni yoqilganda hosil bo‘ladigan kulda kaliy karbonat bo‘ladi). Kalsiy fosfat ham hayvonot moddalari guruhiga kiritildi (suyakni qizdirganda kalsiy fosfati hosil bo‘ladi).

XIX asrning birinchi yarmida uglerod birikmalari kimyosini alohida fan sifatida ajratish taklif etildi.

XIX asrning boshlarida shved kimyogari Berselius organik birikmalarni sifat va miqdor jihatidan tahlil qilish borasida ish olib boradi va buning natijasida u shunday xulosaga keladi: organik moddalar inson, o‘simlik va hayvon organizmlarida ilohiy kuch ta’sirida hosil bo‘ladi.

Bu vitalizm (hayot kuchi) nazariyasini kelib chiqishiga sabab bo‘ldi. Vitalizm nazariyasi organik kimyoni rivojlanishiga sezilarli to‘sqinlik qildi. Organik birikmalarni sintez qilishga o‘rinishlarni chekladi. Ammo, bu nazariya kimyoviy tajribalar asosida tez orada bartaraf etildi.

Nemis olimi Vyoler noorganik moddalardan foydalanib 1824 yilda shavel kislotani, 1828 yilda mochevinani sintez qildi. Rus olimi N.N. Zinin 1842 yilda avvallari o‘simliklardan olinadigan anilinni sintez yo‘li bilan oldi. 1845 yilda nemis olimi Kolbe sirka kislotani, 1854 yilda fransuz olimi Bertlo yog‘larni, 1961

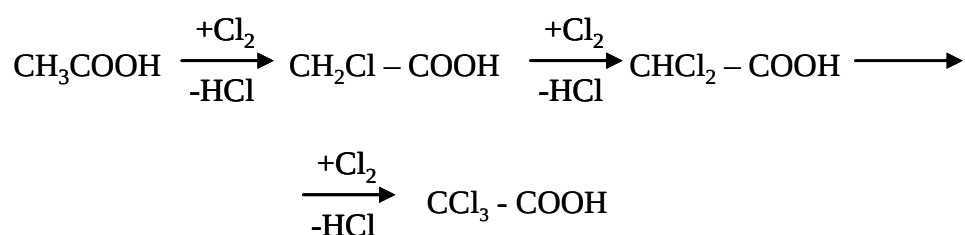
yilda rus olimi A.M. Butlerov birinchi marotaba shakar moddalarni sintez usuli bilan oldi.

Vitalizmning halokati XIX asrning birinchi yarmida organik kimyoning asosiy usuli – organik sintez usulini muvaffaqiyatli rivojlanishiga sabab bo‘ldi.

XIX asrning ikkinchi yarmilarida o‘simlik, hayvon va inson organizmlarida uchraydigan juda ko‘p moddalar sintetik usulda olinib boshlandi. Bu sintezlar natijasida olimlar organik moddalarning olinish jarayonlari kimyoning umumiy qonuniyatlarga bo‘ysunishligini aniqladilar.

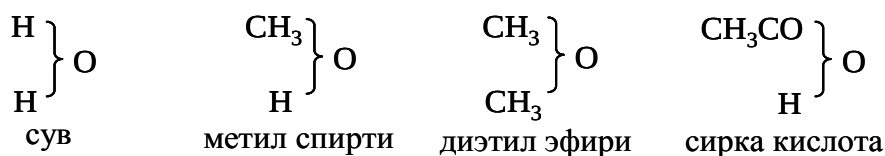
Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Dyuma, Berselius, Libix) noorganik birikmalar oddiy radikallardan, organik birikmalar esa murakkab radikallardan (atom yoki atomlar guruhi) tashkil topgan bo‘lib, bu radikallar kimyoviy jarayonlar natijasida bir birikma tarkibidan ikkinchi birikma tarkibiga o‘zgarmasdan o‘tadi deb tushuntirdilar. Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib tarkibida benzoil radikali – $\text{S}_6\text{H}_5\text{CO}-$ bo‘lgan benzoil aldegidini $\text{S}_6\text{H}_5\text{CHO}$; benzoy kislotani - $\text{S}_6\text{H}_5\text{COOH}$; benzoil xloridni $\text{S}_6\text{H}_5\text{COCl}$ va boshqalarni ajratib oldi.

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



Shundan so‘ng radikallar nazariyasining o‘rnini ko‘proq takomillashgan hamda katta tajriba natijalariga asoslangan tiplar nazariyasi egallaydi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Jerar, Loran, Dyuma)ning fikriga ko‘ra, noorganik

birikmalar bilan organik birikmalarni tuzilishlari o'rtasida muayyan o'xshashlik bor. Bu o'xshashlik ularning kimyoviy xossalarida ham aks etadi. Shunday qilib, dastlab to'rtta, vodorod xlorid, suv, ammiak va metan tiplari yaratildi. Suvning tipiga barcha kislorod saqlovchi organik birikmalar kiritildi.



Tiplar nazariyasi sun'iy va zo'rma-zo'rakilik bilan XIX asr o'rtalarida boshlangan katta tajribalar natijasida olingan moddalarni sinflashga imkon berdi. Lekin bu nazariya organik birikmalarning yangi sinflari mavjudligini va ularni olish usullarini oldindan aytib berishga ojizlik qildi.

Organik kimyoning keyingi taraqqiyoti tubdan yangi nazariya yaratishni taqozo etar edi.

XIX asrning 60 yillariga kelib organik kimyoda katta boy materiallar to'plangan edi, nemis kimyog'arlari Kekule va Kolbelar shotlandiyalik olim Kuper bilan bir vaqtda uglerodning to'rt valentligini, uning o'z-o'zi bilan, metall va metallmaslar bilan ochiq yoki yopiq zanjir hosil qilib birika olishligini, bunda u o'zining bir, ikki, yoki uch valentligini sarflashini isbotladilar. Ko'per kimyoviy birikmalardagi bog'lanishni chiziqcha bilan ifodalashni taklif etadi.

1858 yildan boshlab A.N. Butlerov kimyoviy tuzilish nazariyasi ustida ishlay boshladi. Bu nazariyani yaratishda u M.V. Lomonosov va Daltonning atomistik va materialistik qarashlariga asoslangan bo'lib, undan quyidagi hulosalar kelib chiqadi:

1. Molekulada atomlar ma'lum bir izchillikda bog'langanlar; har qanday murakkab molekulaning kimyoviy tabiati undagi atomlarining tabiati, soni, kimyoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

2. Molekulada atomlar o‘zaro doimiy ta’sirda bo‘ladilar. Bevosita bog‘langan atomlar bir-biriga ko‘proq, bevosita bog‘lanmaganlari esa kamroq ta’sir etadi.

3. Molekulaning fizik va kimyoviy xossalari uning kimyoviy tuzilishiga bog‘liq bo‘ladi.

4. Moddaning xossalarini o‘rganish natijasida uning kimyoviy tuzilishini aniqlash mumkin va aksincha uning tuzilishini bilgan holda uning xossalarini aniqlash mumkin.

Bu nazariya avvalgi barcha mavjud nazariyalardan tubdan farq qilib, izomeriya hodisasini, ko‘p nomalum birikmalarning olinish usullarini tushuntirib bera oldi. Bu nazariya keyinchalik Kekule tomonidan yaratilgan aromatik birikmalarning tuzilish nazariyasi hamda Vant Goff va Lebel tomonidan yaratilgan molekuladagi atomlarning joylashish nazariyasini stereokimyoviy nazariyalar bilan to‘ldirildi. Kimyoviy tuzilish nazariyasining yaratilishi XIX asrning oxirlarida «Organik kimyo» fani va sanoatining gurkirab o‘shiga sabab bo‘ldi. Bu davrga kelib organik kimyoning sintetik usullari kimyo sanoatiga kirib kela boshladi.

Koks kimyosi asosida sintetik bo‘yoqlar, portlovchi moddalar, tibbiy doridarmonlar ishlab chiqarila boshlandi. XX asrning 20 yillariga qadar kimyo sanoati Germaniyada gurkirab o‘ydi. 1920 yillardan boshlab AQSH kimyo sanoatining rivojlanishi bo‘yicha dunyoda birinchi o‘ringa chiqib oldi. Bu yerda organik birikmalarning asosiy xom ashyosi bo‘lgan neftdan foydalanildi. Neft asosida sun‘iy yoqilg‘i va surkov moylari, erituvchilar, lak va bo‘yoqlar, keyinroq esa plastik massalar ishlab chiqarildi.

O‘zbekistonda ham keyingi yillarda kimyo fani va sanoati gurkirab o‘ydi, ko‘plab yangi zavodlar qurildi. Shu jumladan «Navoiyazot», Chirchiq «Elektroximprom» birlashmalari, Farg‘ona furan birikmalari zavodi, Samarqand, Qo‘qon o‘g‘it zavodlari va boshqalar kimyo sanoatimizning fahri hisoblanadi. 2000 yilning boshlarida yiliga 125 ming tonna etilen ishlab chiqara oladigan SHo‘rtan gaz-kimyo majmuasi ishga tushirildi.

Yirik kimyogar olimlar, akademik O.S. Sodiqov, S. Yunusov, M.N. Nabiyeu, X.U. Usmonov, A.S. Sultonov, Y.T. Toshpo'latov, M.A. Asqarov, N.R. Yusupbekov, A.B.Qo'chqorovlarning nomi chet-ellarda ham ma'lum.

Diyorimizda tabiiy gaz, neft, paxta, gaz kondensati kabi arzon xom ashyolarning mavjudligi organik kimyo fani va sanoatining rivojlanishiga muhim omil bo'ldi.

Hozirgi kunga kelib organik kimyo fani yuksak darajada rivojlandi. Jonli dunyoning hayot faoliyatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan gemin, gemoglobin, xlorofill, vitaminlar, alkaloidlar, antibiotiklar, gormonlar sintez usulida olinmoqda. Nuklein kislotalar to'liq sintez qilib olindi. Ularning oqsil sintezidagi ahamiyati nasl belgilarining saqlanishi va o'tishidagi ahamiyati aniqlandi.

Kimyo fani va sanoatining rivojlanishi natijasida birikmalarni fizik-kimyoviy tekshirishning yadro va elektron para-magnit rezonansi, mass-spektroskopiya, infraqizil spektroskopiya, xromatografiya kabi yangi usullari yaratildi.

Avvallari oylar, yillar davomida bajariladigan ishlar yuqoridagi usullar yordamida bir necha soat yoki daqiqa davomida bajarilishi mumkin.

Organik birikmalarning xom ashyo manbalari

Organik birikmalarning asosiy xom ashyo manbalari bo'lib tabiiy gaz, neft, toshko'mir va toshko'mir qatroni, torf, qishloq va o'rmon xo'jaligi mahsulotlari hizmat qiladi.

Tabiiy gazlar. Tabiiy gazlarning asosiy tarkibini (92 – 96% gacha) metan tashkil etadi. Ularning tarkibida 6% gacha boshqa uglevodorodlar (etan, propan, butan va oltingugurt birkmalari hamda uglerod-(IV)-oksidi) bo'ladi. Sanoatda metandan atsetilen, vodorod, qorakuya, xlorli erituvchilar va boshqalar olinadi. Metan asosida yuzlab organik birikmalarni hosil qilish mumkin. Tabiiy gazlarni qazib olish vaqtida gaz kondensati ham ajralib chiqadi. Gaz kondensat suyuq uglevodorodlarning aralashmasi bo'lib, undan juda ko'p alohida uglevodorodlarni

ajratib olish mumkin. O'zbekiston tabiiy gazlarning katta miqdori Gazli, SHo'rtan, Surxandaryo viloyati, Muborak va boshqa rayonlardan qazib olinmoqda. O'zbekistonda har yili 55 mlrd kubometrdan ortiq tabiiy gaz, 3,5 mln. tonnagacha gaz kondensati qazib olinadi.

Neft. Neft uglevodorodlarning aralashmasidan tashkil topgan bo'lib, nihoyatda murakkab tarkibga ega. Uning tarkibi o'zgaruvchan bo'lib, unga uglevodorodlardan tashqari, azotli, kislorodli va oltingugurtli birikmalar va boshqa birikmalar ham kiradi.

Neftning kelib chiqishi to'g'risida hozirgi kunda ikki xil qarash mavjud. Ko'pchilik olimlarning fikriga ko'ra, neft o'tmishda mavjud bo'lgan hayvonot va o'simlik olamining geokimyoviy o'zgarishi natijasida hosil bo'lgan. Neftning organik birikmalardan hosil bo'lishi to'g'risidagi bu nazariya tarkibida azotli, oltingugurtli birikmalar bo'lishi bilan isbotlanadi. Bu birikmalar hayvon to'qimalarida va o'simliklarda mavjud bo'lgan oqsil va boshqa organik birikmalar parchalanishidan hosil bo'lgan deb faraz qilinadi. Boshqa guruh olimlari esa neftni noorganik birikmalar, ya'ni metall karbidlaridan paydo bo'lgan degan fikrdalar.

Neftning eng katta miqdori (butun dunyodagi neftning taxminan 65 % dan ortig'i) Saudiya Arabistonida joylashgan.

Neftning katta konlari Tyumen, Boshqirdiston, Kavkaz va Markaziy Osiyodadir. Neft gazlar, suv, mexanik aralashmalardan (qum, tuproq va boshqalar) tozalangandan so'ng asosan uch qismga haydab ajratiladi: benzin (30-180⁰S gacha qaynaydigan bo'lak), kerosin (180-300⁰S gacha qaynaydigan bo'lak) va mazut (qoldiq): neftning bu asosiy bo'laklaridan yana petroley (neft) efiri (30-80⁰S), ligroin (110-140⁰S), uayt spirt (150-200⁰S), gazoil (270-300⁰S) kabilar ajratib olinadi. Mazutni past bosimda yoki suv bug'i bilan haydab solyar moylari, surkov moylari, vazelin, parafin va boshqalar olinadi.

Neftni to'g'ridan-to'g'ri haydalganda juda kam miqdorda (25% gacha) benzin ajratib olinadi. Benzinning miqdorini oshirish maqsadida yuqori haroratda qaynaydigan neftning bo'laklari – kerosin, gazoil, mazut va boshqalar krekinglanadi, ya'ni past haroratda qaynaydigan bo'lakalarga parchalanadi.

Kreking jarayoni birinchi marta 1871-1878 yillarda Peterburg texnologiya institutining xodimi A.A. Letniy tomonidan o'rganilgan bo'lib, 1891 yilda rus injeneri V.G. Shuxov kreking qurilmasini yaratadi. Sanoat miqyosida kreking jarayoni 1920 yillardan boshlab qo'llanilmoqda. Krekingning bir necha turlari mavjud.

Suyuq fazadagi kreking. 2,0-6,0 MPa, 430-550⁰S da olib boriladi. Bunda olinadigan benzinning miqdori 50% atrofida bo'ladi.

Bug' fazadagi kreking 600⁰S da olib boriladi. Bunda olinadigan benzinning miqdori 50% dan kam bo'lib, 40 – 50% atrofida etilen uglevodorodlari hosil bo'ladi.

Vodorod ishtirokida parchalashda neft mahsulotlari 20,0 – 25,0 MPa bosim, 300-400⁰S harorat, temir, nikel, volfram katalizatorligida vodorod ishtiroki bilan olib boriladi. Benzinning miqdori 90% gacha yetadi. Hozirgi kunda sanoatda katalitik kreking keng tarqalgan bo'lib neft mahsulotlari 300 - 500⁰S da alyuminoslikat, seolit, xrom oksidi va boshqa katalizatorlar ishtirokida krekinglanadi. Buning natijasida yuqori navli benzin olinadi. Krekingni yana bir necha turlari mavjud. O'zbekistonda yiliga 6 mln. tonnadan ortiq neft qazib olinmoqda.

Toshko'mir. Toshko'mirning tabiatdagi miqdori neftnikiga nisbatan bir necha marotaba ko'p bo'lganligi uchun buni qayta ishlash muhim ahamiyatga egadir. Hozirgi vaqtda toshko'mirni koksga aylantiradigan bir qancha o'nlab koks-kimyو zavodlari ishlab turibdi. Toshko'mirni havosiz 1000-1200⁰S da qizdirilganda koks va gaz hosil bo'ladi. Bu gaz tarikibida metan, etilen, vodorod va uglerod oksidi bo'ladi. Bundan tashqari toshko'mirni koksga aylantirishda hosil bo'ladigan gaz sovutilganda 3 – 5% gacha moysimon qora suyuqlik – toshko'mir qatroni hosil bo'ladi. Toshko'mir qatronini haydash orqali aromatik uglevodorodlar – benzol, toluol, ksilollar, fenol, naftalin, antratsen, fenantren, piridin asoslari va boshqalar ajratib olinadi.

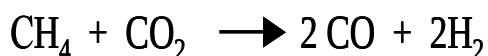
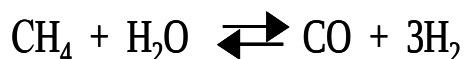
Ko‘mirni gidrogenlash 400-600⁰S da 25,0 MPa bosim ostida temir oksidi katalizatorligida olib boriladi. Bunda suyuq uglevodorodlar aralashmasi hosil bo‘ladi.

Toshko‘mirdan generator gazi va suv gazini olish quyidagi reaksiyalarga asoslangan:



Uglerod oksidi bilan vodorod aralashmasi metil spirti, sirka kislota, suyuq uglevodorodlar olishda, oksisintez jarayonida katta ahamiyatga ega.

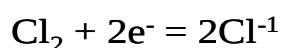
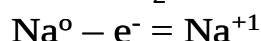
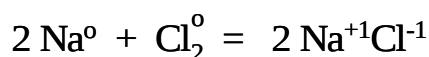
Hozirgi kunda uglerod oksidi bilan vodorod aralashmasi metanga 800-900⁰S da NiO va Al₂O₃ katalizatorligida suv bug‘i ta’sir ettirib olinmoqda:



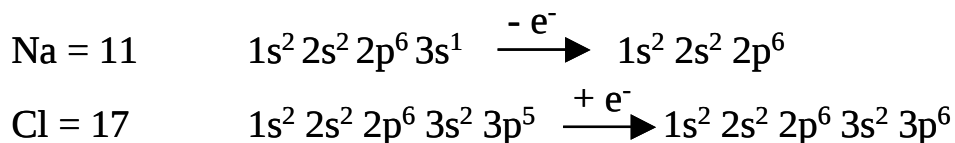
Kimyoviy bog‘lanish turlari va ularning tabiati

Atomlarning o‘zaro birikib molekula hosil qilishi kimyoviy bog‘lanish deyiladi. Atomlar kimyoviy bog‘lanishining asosiy ikki turi mavjud.

1. **Ion bog‘lanish.** Elektorvalent bog‘lanish – elektormanfiyligi bir-biridan katta farq qiladigan atomlar orasida qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning o‘zaro tortishuvi natijasida vujudga keladi. Masalan, osh tuzi molekulasi natriy atomi va xlor molekulasidan hosil bo‘lishini ko‘radigan bo‘lsak:



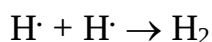
Bunda, natriy elektron berib oksidlandi, xlor esa elektron qabul qilib qaytarildi. Bunda natriy va xlor atomlarining elektron tuzilishi bo'yicha ifodalaydigan bo'lsak tartib turlari:



Yuqoridagi o'zgarishlar natijasida har ikkala atomning tashqi elektron qavatidagi elektronlarning soni 8 ga teng bo'lib qoladi. Bu oktet nazariyasiga muvofiq keladi.

Elektrovalent bog'lanish orqali hosil bo'lgan molekulalarning aksariyati qutblangan bo'ladi, ko'p hollarda esa kristall panjaralar orqali tuzilgan bo'lib, o'ta mustahkam bo'ladi.

2. **Kovalent bog'lanish.** Kovalent bog'lanish juftlashmagan valent elektronlarining umumlashuvi natijasida vujudga keladi. Kovalent bog'lanish odatda elektromanfiyligi bir-biriga teng elementlarning o'z elektronlaridan bir, ikki yoki uchtdan umumlashuvi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, vodorod molekulasi hosil bo'lishini ko'radigan bo'lsak:



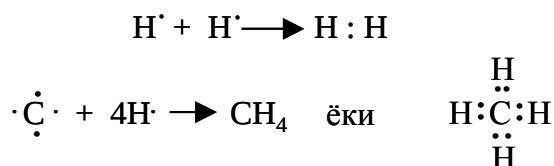
Vodorod atomining yadrosi s-elektron hosil qilgan sferik simmetrik elektron bulut bilan o'ralgan bo'ladi. Atomlar o'zaro ma'lum masofaga qadar yaqinlashganlarida ularning elektron bulutlari bir-birini qoplaydi, natijada ikkala yadroning markazlari orasida eng katta elektron zichlikka ega bo'lgan ikki elektronli molekulyar bulut vujudga keladi. Manfiy zaryad zichligining ko'payishi esa yadrolar bilan molekulyar bulut orasidagi tortishish kuchlarining keskin ortishiga imkon beradi.

Kovalent bog'lanish vujudga kelishida atomlarning elektron bulutlari bir-birini qoplaydi. Bunda energiya ajralib chiqadi. Agar bir-biriga yaqinlashgan yadrolar orasidagi masofa 0,106 nm bo'lsa, u holda elektron bulutlar bir-birini qoplagandan so'ng bu masofa 0,074 nm ni tashkil etadi. Natijada inert element – geliyning konfiguratsiyasiga intiladi. Boshqa hollarda esa bir atom atrofida

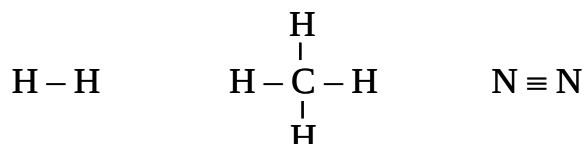
elektronlarning soni 8 ga teng bo'lib, inert element neonning konfiguratsiyasiga intiladi.

Kovalent bog'lanishlarni turlicha ifodalash qabul qilingan:

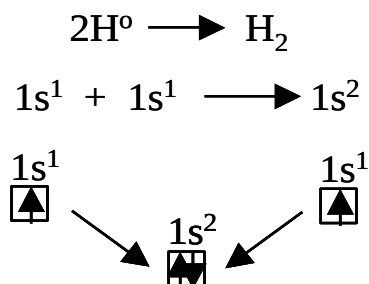
Elektronlar yordamida. Masalan:



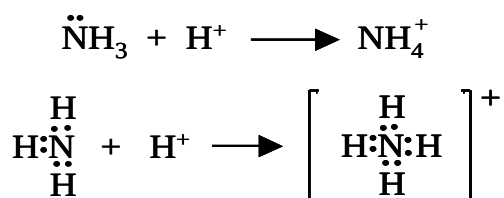
Har bir umumlashgan elektron jufti chiziqcha bilan ifodalansa, u holda:



Kvant yacheykalari yordamida ifodalanganda, ikkita elektron bitta molekulyar kvant yacheyka hosil qilib birikadi:

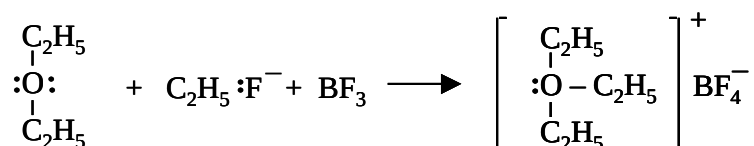


Kovalent bog'lanishning shakl ko'rinishlaridan biri – koordinatsion yoki donor-akseptor bog'lanish hisoblanadi. Bu holda kimyoviy bog'lanish bir atomning ikki elektron buluti va boshqa atomning erkin orbittali hisobiga vujudga keladi. Masalan, ammoniy ioni hosil bo'lishida bog'lanish ammiak molekulasidagi atomning bo'linmagan (juftlashmagan) elektronlar jufti bilan vodorod ionidagi bo'sh 1s-orbittali hisobiga sodir bo'ladi.



Organik birikmalar orasida koordinatsion bog‘lanish hosil qiluvchi moddalar ko‘p uchraydi. Masalan, etilftorid, borftorid va dietilefiri orasidagi bog‘lanishda

kovalent bog‘lanish kisloroddagi juftlashmagan elektronlar hisobiga sodir bo‘ladi:



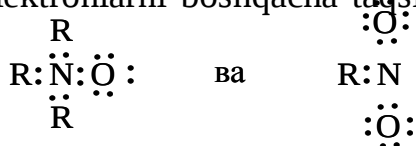
BF_4^- – anionining hosil bo‘lishi borftor orasidagi bog‘lanish, ftordagi juftlashmagan elektron hisobiga sodir bo‘ladi.

Organik moddalarning orasida shunday birikmalar ham uchraydiki, ularning molekulasi hosil bo‘lishida bir vaqtda kimyoviy bog‘lanishning ikki turi – elektrovalent va kovalent turlari ishtirok etadi. Bog‘lanishning bu turiga semipolyar (yarim qutblangan) bog‘lanish deyiladi.

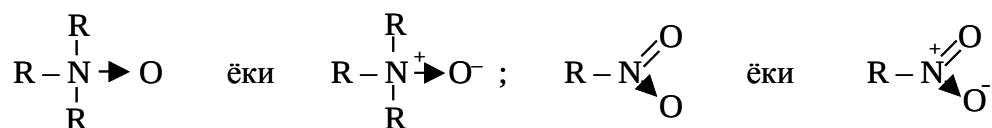
Agar nitrobirikmalar hamda uchlamchi amin oksidining elektron tuzilishini ifodalaydigan bo‘lsak, bunda azot atrofida sakkizta emas, balki o‘nta elektron borligini ko‘ramiz.



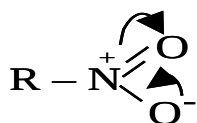
Bu esa oktet nazariyasiga ziddir. Oktet nazariyasi bajarilishi uchun yuqoridagi birikmalarda elektronlarni boshqacha taqsimlangan holda yozish talab etiladi:



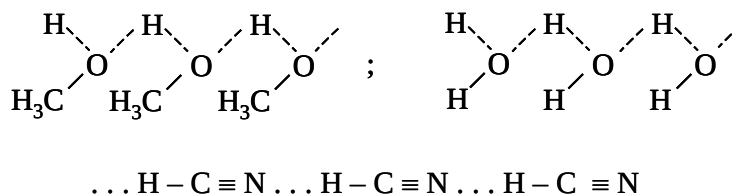
Bu birikmalarda azot atomi musbat, kislorod atomi esa manfiy zaryadga ega. Ularni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:



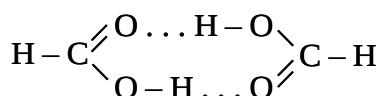
Ko'pchilik hollarda esa nitrobirikmalar tuzilishini quyidagicha ham ifodalanadi:



Vodorod bog'lanish. Bog'lanishning bu turi tarkibiga vodorod va kuchli elektromanfiy element (F, O, N ba'zan Cl va S) kiradigan molekular orasida vujudga keladi. Bunday molekularlarda umumiy elektron jufti vodoroddan elektromanfiy element tomonga ko'proq siljigan, uning musbat zaryadi esa kichik xajmda to'planganligi uchun bundan proton boshqa atom yoki ionning bo'linmagan elektron jufti bilan o'zaro ta'sirlanadi va uni umumlashtiradi.

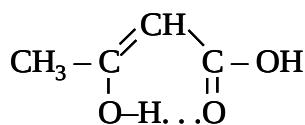
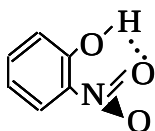


Vodorod bog'lanishning energiyasi juda kichik va 5 – 10 kkal/mol atrofida bo'ladi. Muzni erishida o'rtacha 15 % vodorod bog'lanish uziladi, 40°S gacha qizdirilganda esa yarmidan ko'pi uziladi. Karbon kislotalarda vodorod bog'lanish bug'latilganda ham uzilmaydi. Chumoli kislota bug' fazada dimer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



Molekulaning vodorod bog'lanish hosil qilishi uning fizikaviy xossalariga ta'sir etadi. Vodorod bog'lanish suv va spirtlarning assotsiatsiyanishiga, vodorod

sulfid va merkaptanlarga nisbatan yuqori haroratda qaynashiga sabab bo‘ladi. Spirtlar, aminlar, karbon kislotalar, amidlar va boshqalarning suvda erishi ular molekulalari suv molekulasini bilan vodorod bog‘lanish hosil qilishiga asoslangan. Ayrim birikmalar, masalan, atsetasirka kislota yengil shakli, o-nitrofenol va boshqalar ichki molekulyar vodorod bog‘lanish hosil qilish xususiyatiga ega:

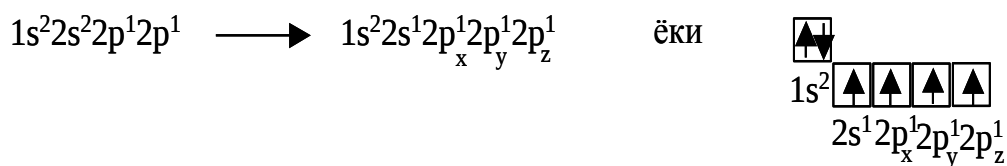


1.3. Gibridlanish haqida tushuncha

Uglerod atomining qo‘zg‘olmagan holatdagi elektron tuzilishi quyidagi ko‘rinishda bo‘ladi:



Unga tashqi ta‘sir – yorug‘lik, issiqlik, elektromagnit maydon va x.k. bilan ta‘sir etilganda, qo‘zg‘olgan holatga o‘tadi, ya‘ni ikki elektronli bulutlar ajralib bir elektronli bulutlarga aylanadi:

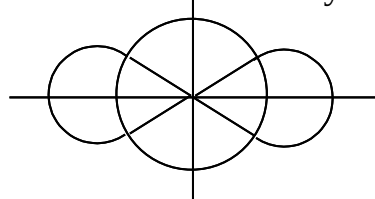


$2s^2$ -elektronning $2p^1$ -orbitalga o‘tishi qo‘shimcha energiya sarflashni talab etadi, keyinchalik bu energiya ikkita qo‘shimcha bog‘lanish hosil bo‘lishi hisobiga qoplanadi. Bu energiya balansi afzalligiga olib keladi, chunki u sistema energiyasining kamayishiga muvofiq keladi.

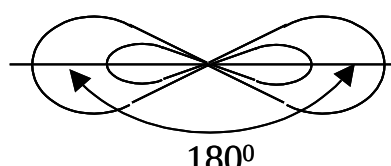
Uglerod atomidagi to'rtta juftlashmagan elektronlarning bulutlari bir-biridan farq qilishi kerak edi. Lekin tajriba ularning hammasi bir xil va bir-biriga nisbatan tetraedrik burchaklar ostida yo'nalganligini ko'rsatadi.

Bog'lanishlarning puxtaligi bir xil ekanligi orbittallar (elektron bulutlar)ning gibridlanishi, ya'ni ularning aralashuvi hamda shakl va energiyalarning tenglashuvi bilan tushuntiriladi. Bunda elektron bulutlarning dastlabki shakli va bir xil shakl (1-rasm) dagi bulutlar (orbittallar) hosil bo'ladi.

Gibridlanish tushunchasini fanga Amerikalik mashhur olim, ikki marta Nobel mukofoti nishondori Laymus Poling kiritgan.



(s + p) – орбиталлар



гибридланган иккита
sp – орбиталлар

Gibridlangan orbittal nok shaklida bo'lib, yadrodan bir tomongan qarab kuchli tortilgan bo'ladi. Gibridlangan orbittalning kimyoviy bog'lanishi gibridlanmagan (sof) orbittalnikiga qaraganda ancha mustahkam bo'ladi, chunki gibridlanganda bulutlar bir-birini ko'proq qoplaydi. Gibridlangan bog'lanish turli xildagi elektron qatnashadigan barcha hollarda vujudga keladi. Metan molekulasining hosil bo'lishida bitta s- va uchta r-elektronlarning orbittallari gibridlanadi va to'rtta yangi gibridlangan bulutlar hosil bo'ladi. Bunday gibridlanish sp^3 -gibridlanish deyiladi. Uglerod atomining gibridlangan 4 ta sp^3 -orbittallari bilan 4 ta vodorod atomining s-orbittallari bir-birini qoplash natijasida to'rtta ekvivalent bog'lanishi metan molekulasi hosil bo'ladi, hosil bo'lgan bog'lanish (sigma) - δ -bog'lanish deyiladi. Gibridlangan orbittallarning o'qlari orasidagi burchak 109° ni tashkil etadi. Bu bog'lanish mustahkam bo'lib S – N orasidagi bog'ni uzish uchun 107 kkal/mol energiya talab qilinadi.

Qo'shbog'li birikmalarda, qo'shbog'dagi uglerod atomida bitta s- va ikkita r-orbittallar gibridlanib uchta tenglashgan orbittallar hosil qiladi. Bunga sp^2 -

gibridlanish deyiladi. Bu orbitallar bir tekislikda 102^0 burchak ostida joylashadi. To'rtinchi r-orbital gibridlanmagan va gibridlanmagan orbitallar tekisligiga tik joylashgan bo'ladi.

Etilen molekulasida ikkita uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'lib δ -bog'lanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomidagi boshqa ikki gibridlangan orbitallar vodorod atomlari bilan to'rtta δ -bog'lanish hosil qiladi. Foydalanilmay qolgan ikkita orbital S va qolgan ikkita orbital S va N atomlari joylashgan tekislikning ustidan va ostidan ikki marta bir-birini qoplaydi. r-Elektronlar bulutining bir-birini qoplashi natijasida π -bog'lanish vujudga keladi. Agar etan molekulasidagi uglerod atomining yadrolari orasidagi masofa $1,54 \text{ \AA}$ ($0,154 \text{ nm}$) ga teng bo'lsa, etil molekulasida $1,34 \text{ \AA}$ ($0,134 \text{ nm}$) ga teng. δ -Bog'lanish energiyasi $355,5 \text{ kJ/mol}$ ga teng, qo'shbog'ning energiyasi esa $606,7 \text{ kJ/mol}$ ga teng. Ular bir-biridan $255,1 \text{ kJ/mol}$ ga farq qiladi. Bu farq π -bog'lanishning energiyasiga to'g'ri keladi. π -Bog'lanish energiyasi δ -bog'lanish energiyasidan kichik bo'lgani sababli, bu bog'lanish kimyoviy jarayonlar vaqtida oson uziladi.

Uch bog' hosil bo'lishi sp -gibridlanish bilan bog'liq. Bunda bitta s-orbital bilan bitta r-orbital bir-biri bilan «aralashib» ikkita gibridlangan orbital hosil qiladi. Qolgan ikkita r-orbital o'z shaklini saqlab qoladi.

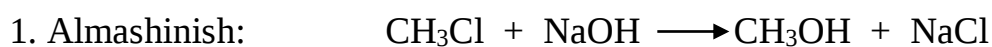
Uch bog' hosil bo'lishida uglerodning sp -gibridlanish holatida bo'lgan ikkita atomi δ -bog'lanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomining ikkita r-orbitali bir-birini qoplashi natijasida ikkita π -bog'lanishlar vujudga keladi. Bu π -bog'lanishlar o'zaro tik ikki tekislikda joylashgan. Uch bilan bog'langan uglerod atomlari orasidagi masofa $1,22 \text{ \AA}$ ($0,122 \text{ nm}$) teng. Kimyoviy jarayonlar vaqtida π -bog'lanishlar oson uziladi. Uchbog' bilan bog'langan uglerodlar orasidagi δ -bog'lanish energiyasi $355,6 \text{ kJ/mol}$ ga, birinchi π -bog'lanish energiyasi $252,7 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'lsa, ikkinchi π -bog'lanish energiyasi esa $221,7 \text{ kJ/mol}$ ga teng. Shuning uchun kimyoviy jarayonlar vaqtida dastlab ikkita π -bog'lanish, so'ngra esa birinchi δ -bog'lanish uziladi.

4. Organik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning sinflanishi

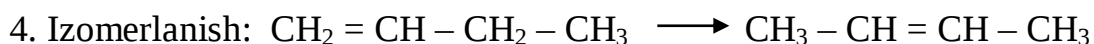
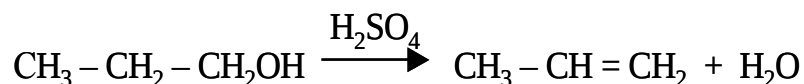
Agar noorganik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning to'rt turi ma'lum bo'lsa, organik birikmalar orasida boradigan jarayonlarning turlari ko'pchilikni tashkil etadi. Organik birikmalarning o'zgarish jarayonlari vaqtida uglerod atomlarining soni o'zgarmasligi yoki o'zgarishi mumkin. Shunga ko'ra, bu jarayonlarni asosan ikki katta guruhga bo'linadi.

Uglerod atomining soni o'zgarmaydigan jarayonlar.

Bu turga quyidagi jarayonlar kiradi:

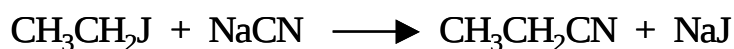


3. Tortib olish (eliminirlanish):

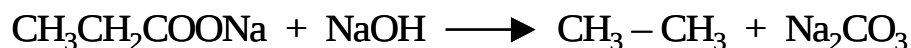


Uglerod atomining skleti o'zgarishi bilan boruvchi jarayonlarga quyidagilar kiradi:

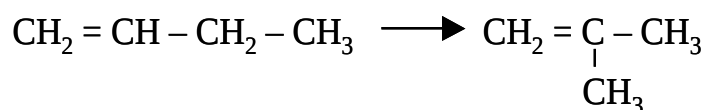
1. Zanjirni uzayishi:



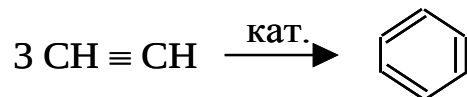
2. Zanjirni qisqarishi:



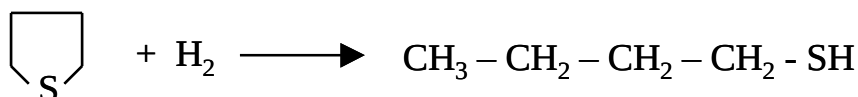
3. Zanjirni izomerlanishi:



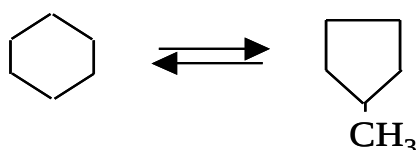
4. Yopiq zanjir hosil bo'lishi:



5. Halqani ochilishi:



6. Halqaning torayishi va kengayishi:

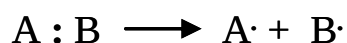


1.5. Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi

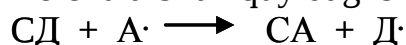
Kimyoviy jarayonlar vaqtida turli oraliq moddalarni hosil bo'lish yo'li kimyoviy jarayon mexanizmi deyiladi. Ko'p organik reaksiyalar molekulalar, molekulalar bilan ionlar, molekulalar bilan erkin radikallar orasida sodir bo'ladi.

Reaksiyaga kiruvchi molekulalar reaksiya vaqtida quyidagicha parchalanishi mumkin:

Gomolitik parchalanish: Bunda molekulani tashkil etuvchilarni A va V deb faraz qilsak, ular orasida bog' hosil qilishda ishtirok etadigan elektron jufti ikki tashkil etuvchi (molekula) o'rtasida bo'linadi, ya'ni



Buning natijasida A va V erkin radikallar hosil bo'ladi. Agar A va V reaksiyaga kirishayotgan SA molekula bilan quyidagi sxema bo'yicha ta'sir etsa

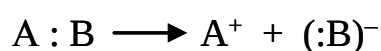


bunday reaksiyani radikal almashinish mexanizmi bilan boruvchi reaksiya deyiladi va R^* bilan belgilanadi.

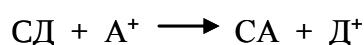
Erkin radikalli reaksiyalar yorug'lik, yuqori harorat, turli birikmalarning parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan radikallar ta'sirida tezlashadi.

Erkin radikallarni oson biriktirib oladigan birikmalar gidroksinon (difenilamin) ta'sirida sekinlashadi: qutblanmagan erituvchilar yoki bug' fazada boradi; ko'pchiligi o'z-o'zidan tezlashadigan va zanjirli xususiyatga ega.

Geterolitik parchalanish: Bunda A va V tashkil etuvchilar orasidagi umumiy elektron juftini shu tashkil etuvchilardan biri tortib oladi. Natijada, elektron juftini tortib olgan tashkil etuvchi manfiy, o'z elektronini bergan tashkil etuvchi esa musbat zaryadga ega bo'ladi:



Musbat zaryali ion (A) ni elektrofil (elektronni yoqtiraman) agent deyiladi. Quyidagi sxema bilan boruvchi reaksiyani elektrofil almashinish reaksiyasi deyiladi va S_E belgisi bilan belgilanadi.



Manfiy zaryadli ion (V⁻) ni nukleofil agent va u almashinadigan



reaksiyani nukleofil almashinish reaksiyasi deyiladi, hamda S_N belgisi bilan ifodalanadi.

Ion almashinish yoki birikish reaksiyalari quyidagi xususiyatlarga ega:

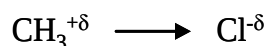
1. Kislota va asoslar ishtirokida reaksiya tezligi ortadi, ya'ni ular katalizator vazifasini o'taydilar. Yorug'lik yoki erkin radikallar ularga ta'sir etmaydilar.
2. Erkin radikallarni biriktirib oluvchilar ham ta'sir etmaydi.
3. Reaksiyaning tezligi erituvchining tabiatiga bog'liq bo'ladi.
4. Asosan reaksiya erituvchi ishtirokida suyuq fazada boradi, kamdan-kam hollarda esa bug' fazada ham borishi mumkin.
5. Bunday reaksiyalar asosan birinchi yoki ikkinchi tartibli bo'ladi.

6. Molekulalarni reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini belgilovchi omillar

Organik birikmalarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati asosan to'rtta omilga bog'liq bo'ladi.

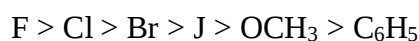
1. Bog'larning doimiy qutblanganligiga.
2. Bog'larning qutblana olishligiga.
3. Elektronlarning tutash bulut hosil qilishligiga.
4. Elektronlarning o'ta tutash elektron bulut hosil qilishligiga.

Agar molekula har xil atomlardan tashkil topgan bo'lsa, elektron bulutining zichligi elektromanfiyligi katta bo'lgan atomga tomon siljigan bo'ladi. Buning natijasida dipol momenti vujudga keladi. Metilxlorid CH_3Cl molekulasidagi C–Cl bog'lanishda xlorning elektromanfiyligi (2,83) uglerodniki (2,50) ga nisbatan katta. Shuning uchun umumlashgan elektronlar uglerodga nisbatan xlor tomon ko'proq tortiladi. Buning natijasida atom yadrolari va valent elektronlarining markazi bir-biriga mos kelmaydi. Natijada xlor atomi nisbatan manfiy, uglerod atom esa nisbatan musbat zaryadga ega bo'ladi. Bu dipol momenti paydo bo'lishiga sabab bo'ladi va molekula qutblanadi:

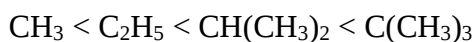


Molekuladagi bog'lardan birining qutblanishi qo'shni bog'larning holatiga ta'sir etadi. Lekin bu ta'sir miqdor jihatdan kichik bo'ladi. Bunga induksiya (ta'sir) effekti deyiladi. Induksiya effekti molekulaning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini ortishiga sabab bo'ladi.

Agar atom yoki atomlar o'ta elektormanfiylik xususiyatiga ega bo'lsa, ular qo'shni atomdan elektron juftini o'ziga tomon tortadilar, buning natijasida qo'shni bog'larda elektron bulutining zichligi kamayadi. Bu holda manfiy induksiya effekti (-Z) vujudga keladi deyiladi. Manfiy induksiya (ta'sir) effektini quyidagi atom va atomlar guruhi vujudga keltiradi, ularning ta'siri quyidagi tartibda o'zgaradi:

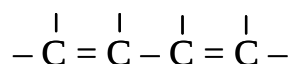


Agar atom yoki atomlar guruhi elektron juftini qo'shni bog' tomon itarsa, musbat induksiya effekti (+Z) vujudga keladi. Musbat induksiya effektini quyidagi guruhlar vujudga keltiradi va ularning ta'siri quyidagi tartibda o'zgaradi:



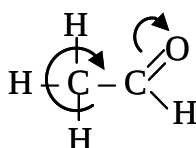
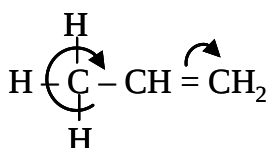
Vodorodning induksiya effektini nolga teng deb qabul qilingan. Molekulaning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini belgilovchi omillardan biri tutash va o'ta tutash elektron bulutini hosil bo'lishi hisoblanadi. Etilenning simmetrik tuzilgan gomologlari va hosilalarida $\text{C} = \text{C}$ bog'lanishning elektron buluti simmetriya tekisligiga ega bo'lib, ular δ -bog'lanish o'qiga tik joylashgan va uning o'rtasidan o'tadi. Etilenning nosimmetrik hosilalari va gomologlarida simmetriyaning yuqoridagi ko'rinishi mavjud bo'lmaydi. Elektron bulatining zichligi elektromanfiy guruh tomon siljigan bo'ladi. Bu dipol momenti vujudga kelishiga sabab bo'ladi.

Molekulada bir necha qo'sh bog'lar mavjud bo'lsa, bunday molekulaning xossalari shu qo'sh bog'larning o'zaro joylashuviga bog'liq bo'ladi. Qo'shbog' va oddiy bog'lar navbatma-navbat keladigan molekulalar o'ziga xos xususiyatlarga egadirlar:



Bunday birikmalarni tutash qo'shbog'li birikmalar deb atash qabul qilingan. Chunki bunda π -bog'larning buluti δ -bog'larning bulutini molekula bo'ylab to'la qoplaydi.

Agar qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomi elektrodonor guruh (masalan SN_3) bilan bog'langan bo'lsa: tutashishning o'ziga xos turi – o'ta tutashish vujudga keladi. Masalan:



Bunda metil guruhni C – H bog‘larning elektron bulutining zichligi qo‘shbog‘ tomon kuchli siljiydi. Buning natijasida molekulada elektron buluti zichligining siljishi yuqoridagi ko‘rinishga ega bo‘ladi. Bu molekulaning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini keskin ortishiga sabab bo‘ladi.

7. Organik birkmalarning sinflanishi

Organik birikmalar 3 ta katta guruhga bo‘linadilar. Uglerod zanjiri tuzilishiga qarab ochiq zanjirli (alifatik, alitsiklik yoki yog‘ qatori) birikmalar va yopiq zanjirli birikmalarga bo‘linadilar. Yopiq zanjirli birikmalar o‘z navbatida karbotsiklik (yopiq zanjir faqat uglerod atomlaridan hosil bo‘lgan) va geterotsiklik (yopiq zanjir hosil bo‘lishida boshqa elementlarning atomlari ham ishtirok etadi) birikmlarga bo‘linadi.

Karbotsiklik birikmalar o‘z navbatida alitsiklik va aromatik birikmalarga bo‘linadilar.

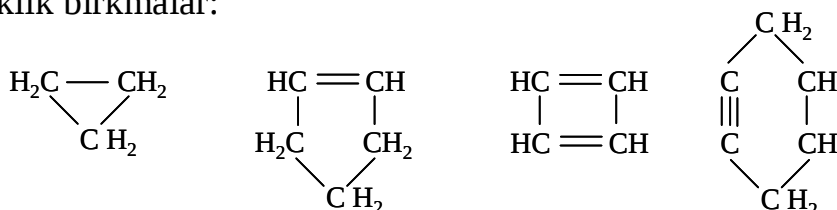
Quyida birikmalarning sinflariga misolar keltiramiz:

1. Ochiq zanjirli birikmalar:

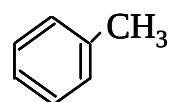
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ этан	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ пропилен	$\text{CH} \equiv \text{CH}$ ацетилен
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ этил спирти	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$ винил хлорид	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ сирка альдегид

2. Karbotsiklik birikmalar:

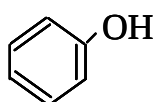
a) alitsiklik birkmalar:



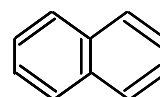
b) aromatik birikmalar



толуол

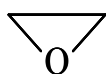


фенол



нафталин

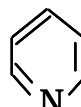
3. Geterotsiklik birikmalar:



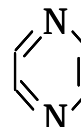
этилен оксид



тиофен



пиридин



пиразин

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

Ma'lum bir o'rinbosarli yoki funktsional guruh uglevodorodlar va ularning hosilalari gomologik qator hosil qiladi.

Gomologik qator deb tuzilishi va xossalari o'xshash, keyingi xadi oldingi xadidan $-SN_2-$ guruhga farq qiladigan birikmalar qatoriga aytiladi.

Organik birikmalarning muhim sinflariga quyidagilar kiradi:

1. Uglevodorodlar
2. Uglevodorodlarning galogenli hosilalari
3. Spirtlar
4. Oddiy va murakkab efirlar
5. Karbonilli birikmalar
6. Karbon kislotalar
7. Aminobirikmalar
8. Nitrobirikmalar

9. Sulfokislotalar

10. Metallorganik birikmalar

11. Aralash funktsiyali birikmalar

Quyida biz organik birikmalarning yuqorida keltirilgan muhim sinflari bilan tanishib chiqamiz.

Nazorat savollari

1. Radikallar nazariyasining ijobiy tomonlari va kamchiliklarini izohlab bering.
2. Organik moddalar tuzilishi haqidagi hozirgi zamon nazariyasining mohiyati nimalardan iborat?
3. Kimyoviy bog'lanishning qaysi turlarini bilasiz? Kovalent bog' tabiatini misollarda izohlang.
4. Uglerod atomining organik birikmalar hosil qilishidagi sp^3 , sp^2 , sp – gibridlanishning vujudga kelishi xaqida nimalarni bilasiz?
5. Organik moddalardagi izomeriya xodisasining qanday turlarini bilasiz? Misollarda izohlang.
6. Karbozanjir uzilmasdan boradigan reaksiya turlariga misollar keltiring.
7. Karbozanjir uzilishi bilan boradigan reaksiyalarga qaysi reaksiyalar kiradi?
8. Radikal va ionli reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi? Misollar keltiring.
9. Organik reaksiyalar noorganik reaksiyalardan nimalar bilan farq qiladi?
10. Organik birikmalar tuzilishi haqidagi tiplar nazariyasi nimadan iborat? Siz qaysi tiplarni bilasiz? Misollar keltiring.
- 11.

Mavzu: UGLEVODORODLAR

(alkanlar , parafinlar)

Uglevodorodlar deb uglerod va vodoroddan tashkil topgan organik birikmalarga aytiladi. Uglerod-uglerod orasidagi bog'lanishining xarakteri va uglerod bilan vodorodlar miqdoriy nisbatiga qarab ular to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarga bo'linadilar.

2.1. To'yingan uglevodorodlar (alkanlar)

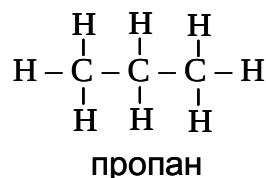
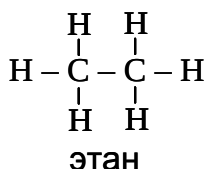
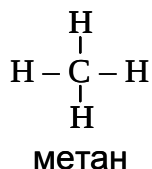
Ma'ruza rejasi

1. Alkanlarning nomlanishi va izomeriyasi
2. Alkanlarning olinish usullari
3. Kimyoviy xossalari
4. Alkanlarning ishlatilishi.
5. Ayrim vakillari

To'yingan uglevodorodlar deb uglerod qo'shni uglerod atomlari bilan bog'lanishga o'zining faqat bir valentligini sarflab, qolganlari vodorod atomlari bilan bog'langan birikmalarga aytiladi. Uglerodning hamma atomlari sp^3 -gibridlangan holatda bo'ladi.

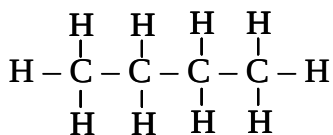
To'yingan uglevodorodlar S_nH_{2n+2} umumiy formulaga muvofiq keladigan gomologik qatorni hosil qiladilar. Bu yerda $n=1,2,3 \dots$ va x.o. butun son.

Izomeriyasi va nomlanishi. S_nH_{2n+2} formulada 1,2 va 3 ga teng bo'lgan uglevodorodlar uchun faqat bitta tuzilish formulalari mavjud.

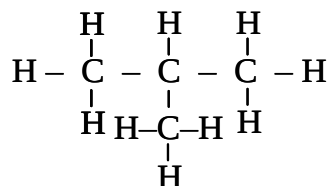


Bularning boshqa tuzilish formulalar yo'q.

Gomologik qatorning to'rtinchi vakilidan boshlab struktura izomeriyasi hodisasi boshlanadi. S_nH_{2n+2} ($n = 4$) tarkibli uglevodorodni ikki xil ko'rinishda yozish mumkin:



бутан



изобутан

n = 5 bo'lganda izomerlar soni 3 ta, n=6 bo'lganda izomerlar soni 5 ta bo'ladi. To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan ularning izomerlarining soni ham ortib boradi. Uglerod atomlari bilan izomerlar orasidagi bog'lanishni quyidagi jadval ko'rinishida ifodalash mumkin.

To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni	To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni
1-3	1	8	18
4	2	9	35
5	3	10	75
6	5	15	4347
7	9	30	4111846763

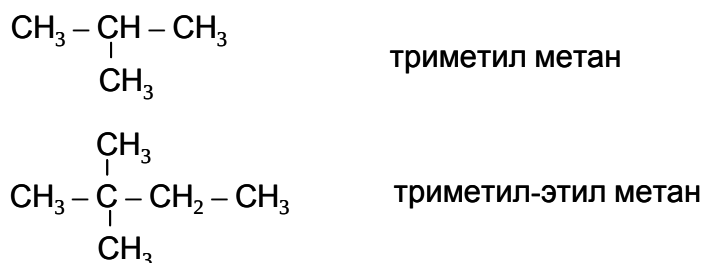
Izomerlarning bunchalik ko'p bo'lishligi ularning nomlashada aniq bir qoidaga amal qilishni taqazo etadi. Organik birimalarni nomlash – nomenklatura deb ataladi. Organik kimyoda uch xil – emperik (tarixiy, tasodifiy), ratsional hamda sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

Emperik nomenklatura. Organik birimalarni bu nomeklatura bo'yicha nomlashda ularning tabiiy birikmalardan nimalarda uchrashi, (limon kislotasi, vino spirt, sirka kislotasi, yog'och spirti va x.k.) asos qilib olingan. Ko'pchilik hollarda bu nomlar tasodifiy bo'lib, xech qanday ma'noga ega bo'lmasligi ham mumkin (metan, etan, aseton va x.k.).

Ratsional nomenklatura. Birikmalarni bu nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning tuzilishi hisobga olinadi. Organik birikmalarni bu nomenklatura bo'yicha

nomlaganda har bir sinf birikmalarining birinchi (aldegid va kislotalarda ikkinchi) vakili asos qilib olinadi. Qolganlari esa bu birinchi vakilining hosilasi deb qaraladi.

To'yingan uglevodorodlarning birinchi vakili metan bo'lganligi uchun qolganlari uning hosilasi deb qaraladi. Masalan:



Hozirgi vaqtda bu nomenklatura kam ishlatiladi. Ratsional nomenklatura nomlanayotgan moddaning tuzilishi haqida aniq tasavvur hosil qilish mumkin bo'lgandagina qo'llaniladi.

Organik birikmalarni nomlashda eng qulay, zamonaviy nomenklatura bu sistematik nomenklaturadir. Bu nomenklaturaning asosiy prinsiplari 1892 yilda Jenevada kimyogarlar s'ezdida qabul qilingan. Keyinchalik bu nomenklaturaga 1957 va 1965 yillarda amaliy va nazariy kimyo bo'yicha Halqaro kimyogarlar ittifoqining (IYuPAK) Parijda bo'lgan s'ezdlarida qo'shimchalar va o'zgartirishlar kiritildi.

To'yingan uglevodorodlarning dastlabki to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan vakillari – metan, etan, propan va butan – emperik nomenklatura bo'yicha nomlanadi. Uglevodorodlarning keyingi vakillarining nomi uglerod soniga to'g'ri keladigan raqamlarning grekcha va lotincha nomi oxiriga – an qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi.

SN ₄ – metan	SN ₄
S ₂ N ₆ – etan	SN ₃ – SN ₃
S ₃ N ₈ – propan	SN ₃ – SN ₂ – SN ₃
S ₄ N ₁₀ – butan	SN ₃ – SN ₂ – SN ₂ – SN ₃
S ₅ N ₁₂ - pentan	SN ₃ – SN ₂ – SN ₂ – SN ₂ – SN ₃
S ₆ N ₁₄ - geksan	SN ₃ – (SN ₂) ₄ – SN ₃

S_7N_{16} - heptan	$SN_3 - (SN_2)_5 - SN_3$
S_8N_{18} - oktan	$SN_3 - (SN_2)_6 - SN_3$
S_9N_{20} - nonan	$SN_3 - (SN_2)_7 - SN_3$
$S_{10}N_{22}$ - dekan	$SN_3 - (SN_2)_8 - SN_3$
$S_{11}N_{24}$ - undekan	$SN_3 - (SN_2)_9 - SN_3$
$S_{12}N_{26}$ - dodekan	$SN_3 - (SN_2)_{10} - SN_3$
$S_{15}N_{32}$ - pentadekan	va x.k.

Tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan to'yingan uglevodorodlarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlash uchun uglevodorod qoldiqlari, ya'ni ulardan bitta vodorodni tortib olish natijasida hosil bo'ladigan qoldiq – radikallar nomini bilish kerak.

Radikallar S_nH_{2n+1} umumiy formula bilan ifodalanadi va R harfi bilan belgilanadi. Radikallar nomini tegishli to'yingan uglerod nomi oxiridagi – an qo'shimchasini – il qo'shimchasi bilan almashtirib hosil qilinadi. Metan va etandan faqat bitta radikal hosil bo'ladi:

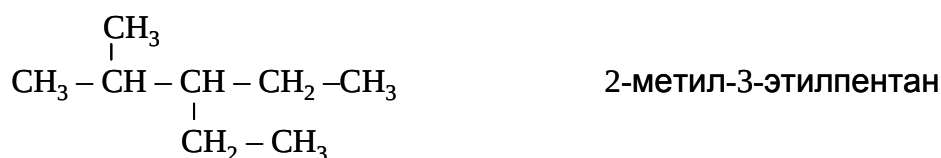
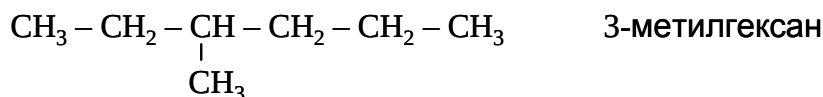
SN_4 – metan	- SN_3 – metil
S_2N_6 – etan	- S_2N_5 – etil

Propandan ikkita, butandan esa to'rtta radikal hosil bo'ladi:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	пропил
$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} -$	изопропил
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$	бутил
$CH_3 - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} -$	иккиламчи бутил
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - \\ \\ CH_3 \end{array}$	учламчи бутил

To'yingan uglevodorodlarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda dastlab uzun to'g'ri uglevodorod zanjiri tanlab olinadi. So'ngra kichik radikal yaqin turgan

tomondan boshlab bu zanjari raqamlar bilan raqamlanadi va radikallar holati, hamda nomi ko'rsatib to'g'ri zanjari o'qiladi. Masalan:

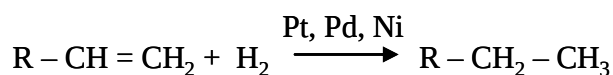


Uglevodorodlarning olinish usullari. To'yingan uglevodorodlarni olish usullarini uchga bo'lish mumkin:

a) Tabiiy birikmalardan ajratib olish.

To'yingan uglevodorodlarni $\text{S}_{11}\text{N}_{24}$ gacha bo'lganlari neftdan va uni qayta ishlash mahsulotlaridan, tabiiy gaz, tog' mumi, gazokondensatdan olinadi.

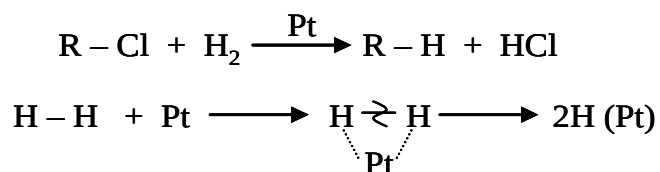
b) Sanoat usuli. Sanoatda to'yingan uglevodorodlarni SO va vodoroddan, neftni krekinlab, to'yinmagan uglevodorodlarga vodorod biriktirib olish mumkin.



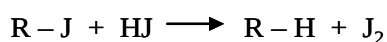
Katalizator sifatida SuO , Cr_2O_3 va boshqalar ishlatilganda vodorodni birikish jarayoni bosim ostida olib boriladi.

v) To'yingan uglevodorodlarni laboratoriya sharoitida olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan. Ularni to'yingan uglevodorodlarni galogenli hosilalarini vodorod bilan katalizator ishtirokida qaytarib olish mumkin.

Bunda vodorod Pd, Pt, yoki Ni metallari yuzasida yutilib qo'zg'algan (faol) holatga o'tadi.



To'yingan uglevodorodlarni yodli hosilalarini vodorod yodid bilan qaytarib ham olish mumkin:

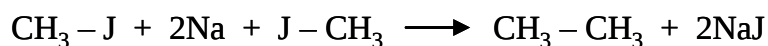


To'yingan uglevodorodlarni organik karbon kislotalarning natriyli yoki kaliyli tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qizdirish orqali ham olish mumkin (Kolbe reaksiyasi):

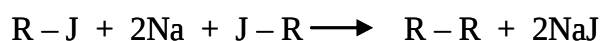


Bu reaksiya dekarboksillash reaksiyasi deyiladi.

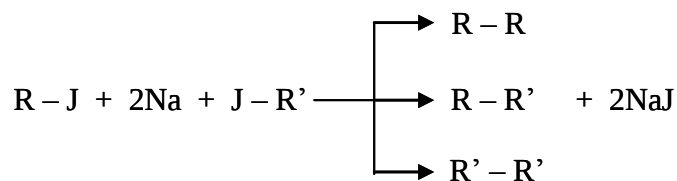
To'yingan uglevodorodlarni laboratoriyada olishda nemis olimi Vyurs kashf etgan usul katta ahamiyatga ega. Bu usul bilan uglevodorodlarni tuzilishini oldindan belgilangan holda hosil qilish mumkin. Bu reaksiya to'yingan uglevodorodlarning galogenli – yodli, bromli ayrim hollarda esa xlorli hosilalari (galoid alkillar)ga natriy metalli ta'sir ettirish orqali amalga oshiriladi.



Agar reaksiya uchun bir xil galoid alkil olinsa unda bitta uglevodorod hosil bo'ladi:

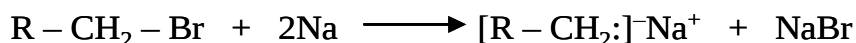


Agar reaksiya uchun har xil tuzilishga ega bo‘lgan galoid alkillar olinsa, uch xil uglevodorodlarning aralashmasi hosil bo‘ladi, ya’ni

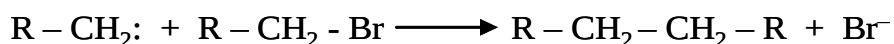


Bu reaksiyaning mexanizmini rus olimi P.P. Sharigin o‘rgangan bo‘lib, bunga ko‘ra reaksiya ikki bosqichda boradi:

Dastlab galoid alkil natriy metalli bilan oraliq mahsulot natriy organik birikmani hosil qiladi:



Oraliq mahsulot galoid alkilning ikkinchi molekulasiga bilan ta’sir etib to‘yingan uglevodorodlarni hosil qiladi:



Bu reaksiya birlamchi galoid alkillar bilan o‘tkazilganda yaxshi natija beradi. Ikkilamchi, uchlamchi galoid alkillardan foydalanilganda esa qo‘shimcha mahsulotlar hosil bo‘lishi hisobiga kerakli uglevodorodning hosil bo‘lish miqdori kamayib ketadi. Natriy metalli o‘rniga litiy, rux, magniy kabi metallardan ham foydalanish mumkin.

Bulardan tashqari to‘yingan uglevodorodlarni metall karbidlariga suv ta’sir ettirib, karbon kislotlar va ularning tuzlarini elektroliz qilib, metall organik birikmalardan ham olish mumkin.

To‘yingan uglevodorodlar neftni qayta ishlash vaqtida ko‘p miqdorda hosil bo‘lganligi va tabiatda tayyor holda mavjud bo‘lganligi sababli yuqoridagi usullar bilan deyarli olinmaydi.

Fizik xossalari. To‘yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari gazsimon, S_5N_{12} dan $S_{16}N_{34}$ gacha suyuqlik, $S_{16}N_{34}$ dan boshlab esa qattiq moddalardir. Ularning molekular massalari ortib borishi bilan qaynash va suyuqlanish haroratlari, zichligi, nur sindirish ko‘rsatkichi ortib boradi. To‘g‘ri zanjir hosil qilib tuzilgan uglevodorodlar tarmoqlangan zanjir hosil qilib tuzilgan izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar.

To‘yingan uglevodorodlar suvda juda kam eriydilar.

To‘yingan uglevodorodlardagi atomlar o‘zaro – S–S bog‘lanish hosil qilib birikkanlar. Ulardagi uglerod-uglerod orasidagi masofa $1,545 \text{ \AA}^0$ (0,154 nm) ga teng. Qisqa zanjir hosil qilib tuzilgan to‘yingan uglevodorodlarda – S–S bog‘lanish aylinish (S atomi atrofida) hususiyatiga ega. To‘yingan uglevodorodlar ultrabinafsha nurlanish to‘lqinlarini 200 nm dan kichik sohalarda yutadilar. Infraqizil spektrlarda ular uchun $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ da – S–N bog‘lanishning valent tebranishlari va $1380\text{--}1470 \text{ cm}^{-1}$ da esa deformatsiya tebranishi xarakterlidir.

YaMR-spektrlarida (yadro-magnit rezonansi) to‘yingan uglevodorod-lardagi turli protonlar 0,5-2,0 m.d. o‘rtasida yutilishni namoyon qiladilar.

To‘yingan uglevodorodlarning molekular massalari ortib borishi bilan ularning xossalari o‘zgarib borishi dialektikaning miqdor o‘zgarishlarining sifat o‘zgarishlariga olib kelishi haqidagi qonunning yorqin dalilidir.

Kimyoviy xossalari. To‘yingan uglevodorodlar kimyoviy jihatdan deyarli inert birikmalar bo‘lib, tegishli sharoit yaratilgandagina parchalanish va almashinish jarayonlariga kirisha oladilar.

S–S orasidagi δ -bog‘lanishni uzish uchun 3500 kJ/mol energiya talab qilinadi. S–N orasidagi bog‘ni uzish uchun esa nisbatan katta 413 kJ/mol energiya sarf etish talab etiladi. Lekin, shunga qarmay ko‘pchilik reaksiyalar S–N orasidagi bog‘lanishning uzilishi, ya’ni vodorodning boshqa atom yoki atom gruppalariga almashinishi hisobiga sodir bo‘ladi. S–S va S–N orasidagi bog‘lanishni uzish uchun katta energiya sarf etilishini talab etganligi uchun ularni oddiy sharoitda faqat katalizatorlar ishtirokidagina uzish mumkin. Oddiy sharoitda to‘yingan

uglevodorodlarga konsentrlangan menereal kislotalar va oksidlovchilar ta'sir etmaydi (HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4).

Almashinish uchlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlarda juda oson, ikkilamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlarda sekinroq, birlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlarda qiyinchilik bilan boradi. Chunki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodorodning uzilishi oson. Uning uzilishi uchun 372,6 kJ/mol energiya sarf etish kifoya. Buning natijasida nisbatan barqaror uglevodorod radikali hosil bo'ladi. Birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodoroni uzish uchun 423 kJ/mol energiya sarf etish kerak.

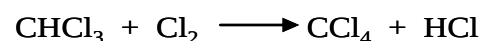
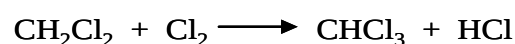
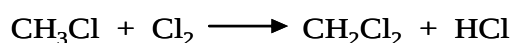
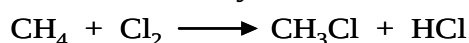
Almashinish reaksiyalari radikal yoki ion almashinish mexanizmi bilan sodir bo'lishi mumkin. To'yingan uglevodorodlarning muhim kimyoviy xossalriga misollar keltiramiz.

Galogenlash. To'yingan uglevodorodlar galogenlar bilan yorug'lik ta'sirida reaksiyaga kirishadilar. Reaksiya ftor bilan portlash (ayrim hollarda xlor bilan ham) orqali sodir bo'ladi.



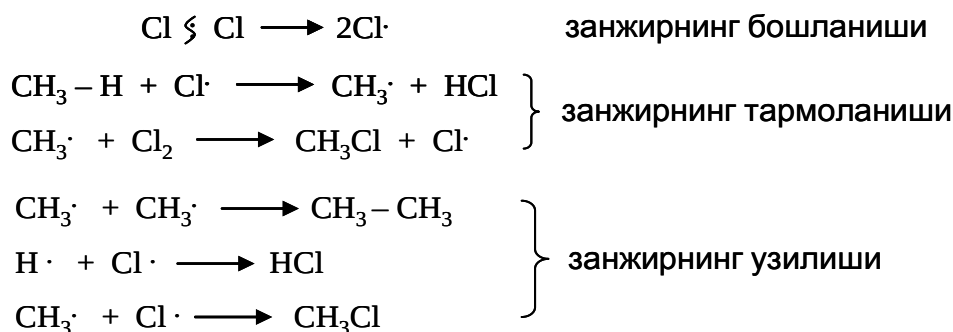
Shuning uchun bu reaksiya sanoatda deyarli qo'llanilmaydi. Ftorlash inert gazlar yoki erituvchilar ishtirokida olib borilganda uglevodorodlarning ko'p ftorli hosilalarini olish mumkin. Bunda reaksiyani xavfsiz o'tkazish imkoniyatiga ega bo'linadi. Xlor to'yingan uglevodorodlarga yorug'likda, 300⁰S haroratda ta'sir etadi. Bunda uglevodorodlardagi vodorodlar birin-ketin xlor atomlari bilan almashinadilar. Reaksiyani katalizatorlar (oltingugurt, yod, mis, qalay, surma xlorlari va boshqalar) ishtirokida past haroratda ham o'tkazish mumkin.

Masalan, metanni xlorlash reaksiyasi:

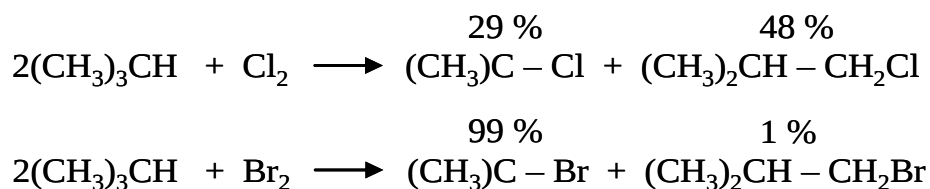


Xlorning metan bilan nur ta'siridagi reaksiyasi portlash bilan ketadi.

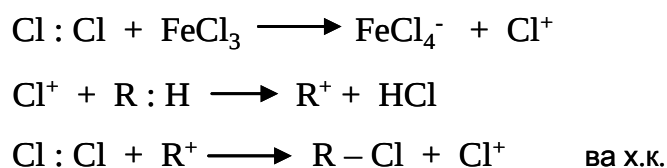
To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida (foto kimyoviy) xlorlash reaksiyasi radikal zanjirli mexanizm bilan borishi isbotlangan. N.N. Semenov metanni xlorlash reaksiyasi mexanizmi quyidagicha borishini tavsiya etgan:



Bromlash reaksiyasi xlorlashga qaraganda oson va maqsadga muvofiq yo'nalishda boradi. Masalan, 2-metilpropanni fotokimyoviy xlorlash va bromlash reaksiyalarini taqqoslaydigan bo'lsak:

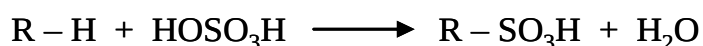


To'yingan uglevodorodlarni katalizatorlar – Lyuisning protonsiz kislotalari (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 va x.k.) ishtirokida xlorlash zanjirli ion mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi:



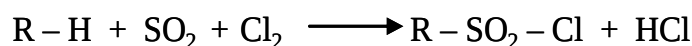
To'yingan uglevodorodlarning galogenli (ayniqsa, ftorlash va xlorlash) reaksiyasi natijasida arzon sanoat mahsulotlari – erituvchilar, organik sintez uchun xom ashyolar va boshqalar olinadi.

Sulfoxlorlash va sulfooksidlash. Konsentrlangan sulfat kislota to'yingan uglevodorodlarga oddiy sharoitda ta'sir etmaydi. Qizdirilganda esa ularni oksidlab yuboradi. Katta molekulr massaga ega bo'lgan alkanlar tutovchi sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishishlari mumkin:

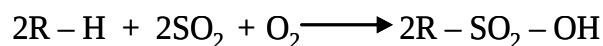


Alifatik sulfokislotalarning ahamiyati katta bo'lganligi sababli sulfokislotalarni olish usullari ishlab chiqarilgan. Bular sulfoxlorlash va sulfooksidlash reaksiyalaridir:

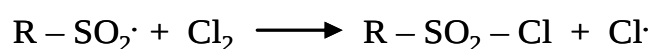
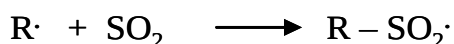
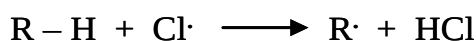
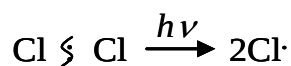
a) sulfoxlorlash



b) sulfooksidlash



Sulfoxlorlash reaksiyasi past haroratda va oson boradi. Reaksiya tarkibida ikkilamchi uglerod atomlari bo'lgan uglevodorodlar bilan oson, faqat birlamchi uglerod atomlarigina bo'lgan uglevodorodlar bilan qiyinroq boradi. Reaksiya radikal zanjirli mexanizm bilan sodir bo'lib, uni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



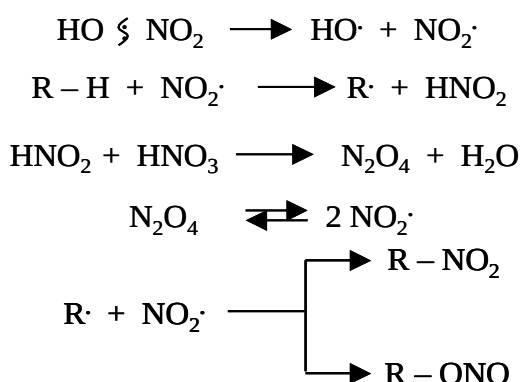
Alkansulfokislotalar va sulfoxloridlar sanoatda sintetik yuvuvchi vositalar, sirt aktiv moddalar olishda katta ahamiyatga ega.

Nitrolash. Konsentrlangan nitrat kislota alkanlarga past haroratda ta'sir etmaydi. Yuqori haroratda esa ularni oksidlab yuboradi. Alkanlarni nitrolash suyultirilgan (13-40% li) nitrat kislota bilan yuqori haroratda (175-550⁰S) olib boriladi (Konovalov M.I. reaksiyasi).

Alkanlarni suyuq fazada ham nitrolash mumkin. Lekin bunda nitrobirikmalarni hosil bo'lish miqdori juda kam bo'ladi. Reaksiya uchlamchi uglerod atomlari tutgan uglevodorodlar bilangina yaxshi natija beradi.

Bug' fazada nitrolanganda reaksiyani o'tkazish harorati uglevodorodning tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Uchlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlar past haroratda, birlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlar yuqori haroratda nitrolanadi. Nitrolash jarayonida nitrolovchi agent sifatida azot kislotasi o'rniga azot oksidlaridan ham foydalanish mumkin. Nitrolash reaksiyasi radikal-zanjirli mexanizm bilan boradi.



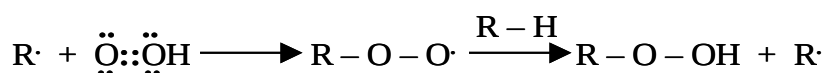
Alkanlarni nitrolash natijasida olinadigan nitrobirikmalardan erituvchilar, portlovchi moddalar va boshqalar sifatida foydalaniladi.

Oksidlash. Alkanlarga oksidlovchilar – havo kislorodi, kaliy permanganat, kaliy bixromat, kaliy xromat, nitrat kislota va boshqalar oddiy sharoitda ta'sir etmaydilar. Yuqori haroratda esa ular uglerod-(IV)-oksidgacha oksidlab yuboradi.

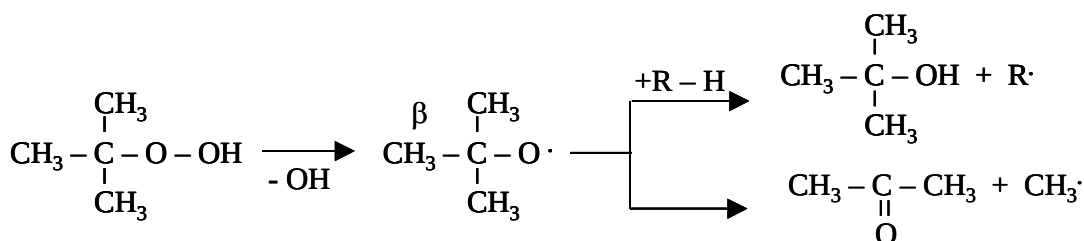
Hozirgi vaqtda alkanlarning oksidlanish jarayoni o'rganilgan. Neftdan olinadigan yuqori parafinlarni past haroratda yog' kislotalarigacha oksidlashning ahamiyati katta bo'lib, bu jarayon 150⁰S haroratda marganes birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida turli molekular

massaga ega bo'lgan kislota aralashmasi, oksikislotalar, ketokislotalar, murakkab efirlar hosil bo'ladi.

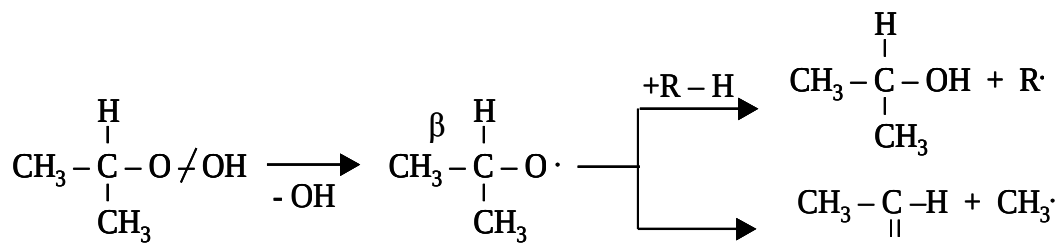
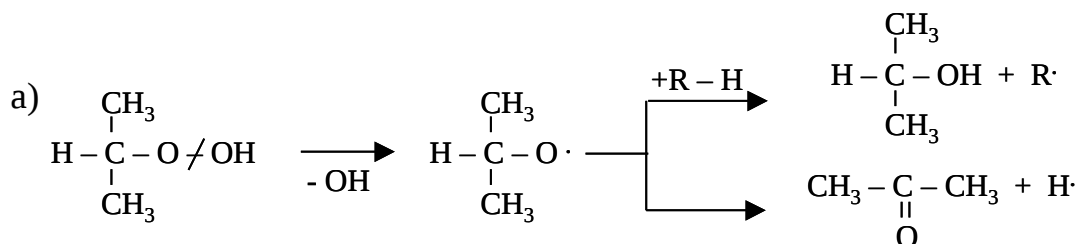
To'yingan uglevodorodlarni oksidlash vaqtida oraliq mahsulot sifatida gidroperoksidlar hosil bo'ladi. Bu gidroperoksidlar yuqori haroratda oksidlanayotgan uglevodorodlar bilan ta'sir etib, turli kislorodli birikmalarni hosil qiladi.



Peroksidlarning keyingi o'zgarishlari natijasida spirtlar, aldegidlar va ketonlar hosil bo'lishi mumkin. Qanday modda hosil bo'lishligi peroksiddagi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Uchlamchi alkilarning peroksidi quyidagicha parchalanishi mumkin:

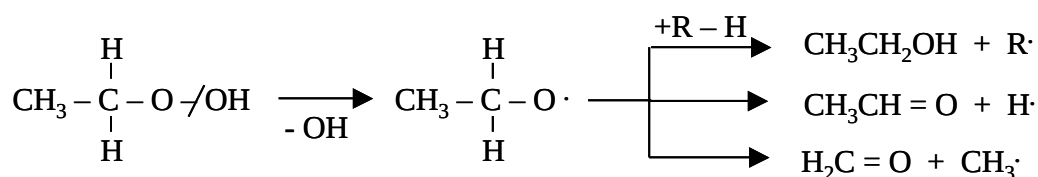


Ikkilamchi alkilarning peroksidlarni past haroratda (a) spirtlar va ketonlarga, yuqori haroratda (b) esa aldegidlar va spirtlarga parchalanadilar:



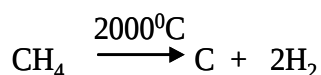
b)

Birlamchi alkillarning peroksidlari ham yuqoridagilarga o'xshash parchalanadi. Bunda β -holatdagi vodorod yoki radikal uziladi.

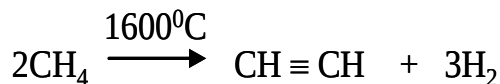


Aldegidlar yoki spirtlarning keyinchalik oksidlanishi natijasida kislotalar hosil bo'ladi.

Uglevodorodlarning yuqori haroratda parchalanishi. To'yingan uglevodorodlar harorat ta'siriga chidamli. Metan 2000°S dan keyingina uglerod bilan vodorodga parchalana boshlaydi:



Nisbatan past harortda (1600°S) metan asetilen va vodorodga parchalanadi:



Uglevodorodning molekular massasi ortib borishi bilan parchalanish harorati pasayib boradi.

Agar uglevodoroddagi uglerodlar soni toq bo'lsa, parchalanish natijasida kichik molekular massali etilen uglevodorodi, katta molekular massali to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi.

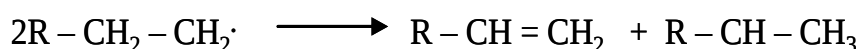


Parchalanish jarayonining mexanizmi murakkab bo'lib, u quyidagi bosqichlar orqali o'tadi deb faraz qilinadi.

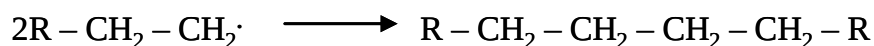
Misol uchun, $R - CH_2 - CH_3$ uglevodorodni parchalanishini ko'radigan bo'lsak, unda dastlab – SN_3 gruppadan vodorod ajralib chiqadi.

Bu jarayon vaqtida hosil bo'lgan oraliq mahsulot turli o'zgarishlarga uchrashi mumkin, masalan:

Radikallarni birikishi:

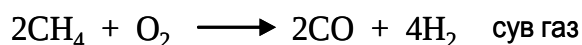
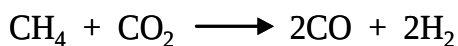


Qayta guruhlanish (disproporsiyalanish):



va x.k.

Uglevodorodlarning suv bug'i ta'sirida parchalanishi. Bu jarayon sanoatda juda katta ahamiyatga ega bo'lib, vodorod, sintez gaz, suv gazi va boshqalarni olishda ishlatiladi. Metan suv bug'i bilan 900⁰S, yuqori bosim (200 – 500⁰S atm) va nikel-xrom katalizatori ishtirokida quyidagicha parchalanadi va sintez gaz hosil bo'ladi:



SO bilan N_2 aralashmasidan foydalanib metil spirti, sirka kislotasi, chumoli aldegid va to'yingan uglevodorodlar olinadi.

To'yingan uglevodorodlarning ishlatilishi. To'yingan uglevodorodlar arzon sanoat xom ashyosi bo'lib, ular kimyo sanoatida turli birikmalarni olishda keng qo'llaniladi. Bular orasida metanning ahamiyati g'oyat kattadir. Etan, propan, butan va pentanlar sanoatda etilen va dien uglevodorodlarini olishda ishlatiladi. Suyuq uglevodorodlardan motor yoqilg'isi sifatida foydalaniladi. Bular orasida izooktan – 2,2,4-trimetilpentanning ahamiyati katta. Uning oktan soni 100 ga teng. Sanoatda izooktan izobutilenga izobutanni katalizator ishtirokida biriktirib olinadi. Katta molekular massaga ega bo'lgan alkanlar texnikada dizel yoqilg'isi sifatida, surkov moylari sifatida ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Uglevodorodlar qaysi belgilariga qarab sinflarga ajratiladi?
2. Parafinlardagi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi, to'rtlamchi uglerodlar saqlovchi birikmalarga misollar keltiring.
3. Geksanning barcha izomerlarini yozib rasmiy noenklaturada nomlang.
4. Alkanlarni olish usullarining qaysi turlarini bilasiz?
5. Vyurs reaksiyasining sodir bo'lish mexanizmi nimadan iborat?
6. Nima uchun va qaysi hollarda Vyurs reaksiyasi paytida aralashma holdagi uglevodorodlar hosil bo'ladi?
7. Dekarboksillash reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?
8. Molekula massasining ortib borishi bilan parafinlar suyuqlanish temperaturasi orasida qanday bog'lanish bor?
9. Parafinlardagi qaysi uglerodga birikkan vodorod eng faol hisoblanadi?
10. Qattiq yoqilg'idan suyuq yoqilg'i qanday usulda olinadi?
12. Motor yoqilg'ilari ularning oktan soni xaqida nimalarni bilasiz?

To'vinmagan uglevodorodlar

2.2. Etilen uglevodorodlari (alkenlar, olefinlar)

Ma'ruza rejasi:

1. *Izomeriyasi va nomlanishi*
2. *Olinish usullari*
3. *Fizik va kimyoviy xossalari*

4. Alkenlarning polimerlanish reaksiyalari

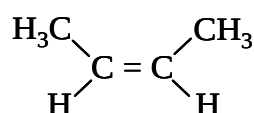
5. Ayrim vakillari

To'yinmagan uglevodorodlar deb uglerodlarning soni to'yingan uglevodorodlarnikiga teng bo'lib, vodorodlarning soni to'yingan uglevodorodlarnikidan 2,4,6 ... ga kam bo'lgan uglevodorodlarga aytiladi.

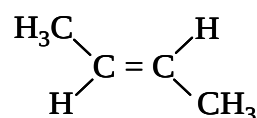
To'yinmagan uglevodorodlar asosan bitta qo'shbog'li – etilen, ikkita qo'shbog'li – dien va uch bog'li – asetilen uglevodorodlariga bo'linadilar.

Etilen uglevodorodlari S_nH_{2n} umumiy formulaga bo'ysunadigan gomologik qatorni hosil qiladilar. Bu yerda $n \leq 2$ shartni qoniqtirishi kerak. Ularning gomologik qatori etilendan boshlanadi.

Izomeriyasi va nomlanishi. Etilen uglevodorodlarining izomeriyasi uchunchi vakilidan boshlanadi. Ular izomerlarining soni tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda ko'p. Bunga sabab, ularda struktura izomeriyasidan tashqari fazoviy yoki geometrik (sis-trans) izomeriyaning mavjudligi hisoblanadi. Fazoviy izomeriya qo'shbog' bilan bog'langan ikki uglerod atomida bir xil funksional guruhlar bo'lgan birikmalarda yuzaga keladi. Bu funksional guruhlar qo'shbog'ga nisbatan fazoda bir tomonda joylashgan bo'lsalar sis-izomer, qarama-qarshi tomonda joylashgan bo'lsalar trans-izomer hosil bo'ladi.



цис-бутен-2



транс-бутен-2

Bu izomeriyaning mavjud bo'lishiga sabab shuki, qo'shbog' bilan bog'langan uglerod o'z o'qi atrofida aylana olmaydi. Shuning uchun funksional guruhlar fazoda uglerod – uglerod (S – S) bog'lanish atrofida erkin aylana olmaydilar. Natijada izomeriya vujudga keladi.

Etilen uglevodorodlarini ham uch xil nomenklaturada nomlash qabul qilingan.

Emperik nomenklatura bo'yicha nomlaganda to'yingan uglevodorodlar nomi oxiridagi –an qo'shimchasini –ilen qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:

$SN_2 = SN_2$ - etilen

$SN_3 - SN = SN_2$ - propilen

Ratsional nomenklatura bo'yicha etilenni asos qilib olinadi va uning gomologlari etilenning hosilalari deb qaraladi.

$SN_3 - SN = SN_2$ - metiletilen

Sistematik nomenklatura bo'yicha etilen uglevodorodlarining nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiridagi –an qo'shimchasini –yen qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi. Radikallarning nomi va holati raqamlar bilan ko'rsatiladi. Quyida etilen uglevodorodlarini yuqoridagi nomenklaturalar bo'yicha nomlashga misollar keltiramiz.

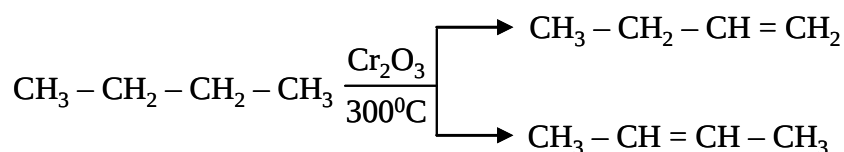
Алкенларнинг формуласи	Эмпирик номенклатурадаги номи	Рационал номенклатурадаги номи	Систематик номенклатурадаги номи
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этилен	этилен	этен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	пропилен	метилэтилен	пропен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	бутилен	этилэтилен	бутен-2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	псевдобутилен	сим-диметил этилен	бутен-1
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	изобутилен	носим-диметил этилен	2-метилпропен

Etildenan bitta vodorodni tortib olish natijasida hosil bo'lgan qoldiq $\text{SN}_2=\text{SN}-$ vinil, propilendan hosil bo'ladigan qoldiq $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{SN}_2$ – ni allil deb ataladi. Sistematik nomlash bo'yicha $\text{SN}_2 = \text{SN} -$ etinil, $\text{SN}_2 = \text{SN} - \text{SN}_2$ – 1-propenil, $\text{SN}_2 = \text{S} - \text{SN}_3$ – izopropenil deyiladi.

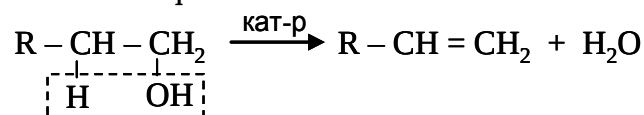
Olinish usullari. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan S_6N_{12} dan $\text{S}_{13}\text{N}_{26}$ gacha bo'lganlari ajratib olinadi.

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

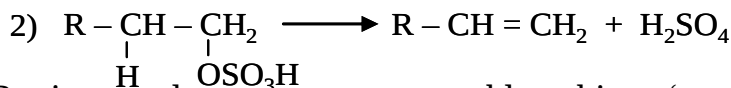
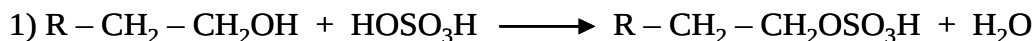
Sanoatda etilen uglevodorodlari asosan to'yingan uglevodorodlardan vodorodlarni tortib olish (degidrogenlash) orqali olinadi. Bu jarayonda katalizator sifatida xrom oksidi ishlatiladi:



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

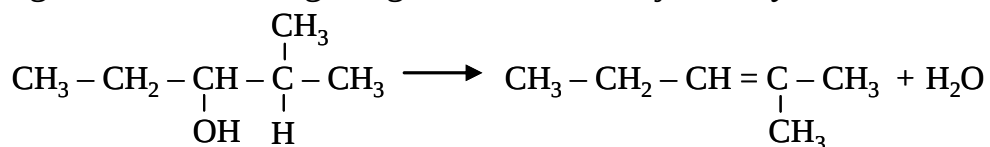


Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat va fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor-(V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug‘ fazada o‘tkaziladigan bo‘lsa, katalizator sifatida aluminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislota katalizatorligida o‘tkazilganda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



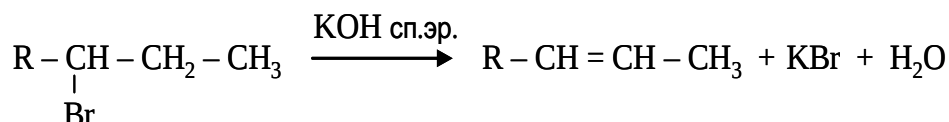
Bu jarayonda suv eng oson uchlamchi, so‘ngra ikkilamchi va birlamchi spirtlardan ajralib chiqadi. Uchlamchi spirtlardan suv sulfat kislota bilan qo‘shib haydalganda ham ajrala boshlaydi.

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

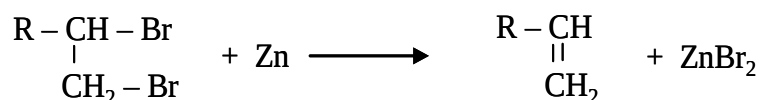


Spirtlardan suvni tortib olish jarayonida hosil bo‘ladigan etilen uglevodorodi izomerlanishi mumkin. Shuning uchun bu jarayonni o‘tkazilganda bitta uglevodorod emas, balki uglevodorodlar aralashmasi hosil bo‘ladi.

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

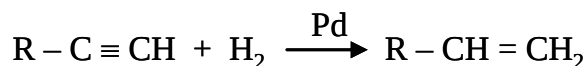


Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning ikki galogenli hosilalaridan ham olish mumkin:



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

Etilen uglevodorodlarini asetilenga palladiy katalizatorligida vodorod biriktirib olish mumkin:



Etilen uglevodorodlarini biz yuqorida ko‘rib chiqqan usullardan boshqa yana bir necha usullar bilan: sirka kislota efirlarini yuqori haroratda parchalab, karbon

kislota efirlaridan, Vittig reaksiyasi yordamida va boshqa usullar bilan olish mumkin.

Fizik xossalari. Gomologik qatorning dastlabki to‘rt vakili gazsimon S_5N_{10} dan to $S_{12}N_{24}$ gacha suyuqlik, qolganlari qattiq moddalardir.

To‘g‘ri zanjir hosil qilib tuzilgan olefinlar tarmoqlangan zanjirli izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar.

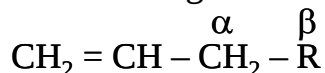
Sis-izomerlari trans-izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar.

Olefinlarning zichligi birdan kichik, lekin tegishli parafinlarnikidan katta. Olefinlar suvda oz eriydilar, lekin ularning eruvchanligi parafinlarnikiga qaraganda yuqori. Ular ayrim og‘ir metallar tuzlari eritmalarida (Su_2Cl_2 , Pt va x.o.) yaxshi eriydilar va ular bilan kompleks birikmalar hosil qiladilar. Ular uchun infraqizil spektrlar xarakterili bo‘lib, vinil guruhidagi qo‘shbog‘ning valent tebranishlari 1050 sm^{-1} da S – N – bog‘lanishning deformatsiya tebranishi 920 va 980 sm^{-1} da namoyon bo‘ladi.

Olefinlar ultrabinafsha nurlarni $190\text{--}200\text{ nm}$ li to‘lqin uzunligida yutadilar.

Yadro-magnit rezonansi spektrlari olefinlar uchun xarakteril bo‘lib, olefin protonlari $4,5\text{--}6,0\text{ m.u.}$ da xarakterli signal beradi (kimyoviy siljish signali).

Kimyoviy hususiyatlari. Etilen uglevodorodlarining tuzilishida qo‘shbog‘lar bo‘lganligi sababli ular uchun turli molekulalarni biriktirib olish jarayonlari xosdir. Birikish sp^2 -gibridlangan holadagi uglerod – uglerod orasidagi π -bog‘lanishning uzilishi hisobiga sodir bo‘ladi. Olefinlar almashinish reaksiyalariga ham kirisha oladilar. Almashinish qo‘shbog‘ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

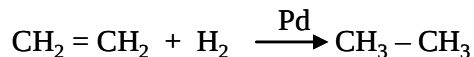


Birikish reaksiyalarida qo‘shbog‘ elektronlarining donori hisoblanganligi sababli, bu reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo‘yicha sodir bo‘ladi.

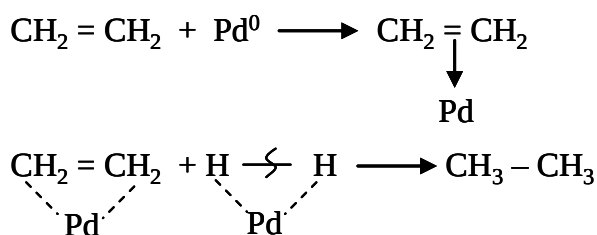
Etilen uglevodorodlarining muhim kimyoviy hususiyatlariga misollar keltiramiz.

Birikish reaksiyalari.

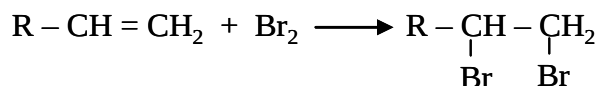
Vodorodning birikishi. Alkenlar vodorodni foqat Pt, Pd, Ni kabi katalizatorlar ishtirokida biriktirib oladilar:



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

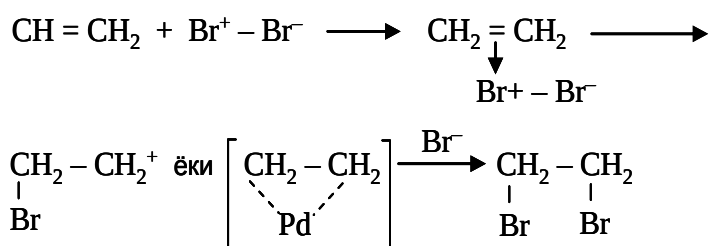


Galogenlash. Olefinlar galogenlarni oson biriktirib oladilar:

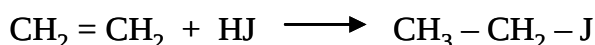


Etilen uglevodorodlariga galogenlarning birikish reaksiyasi qo‘shbog‘ borligini ko‘rsatuvchi sifat reaksiyasi bo‘lib xizmat qiladi.

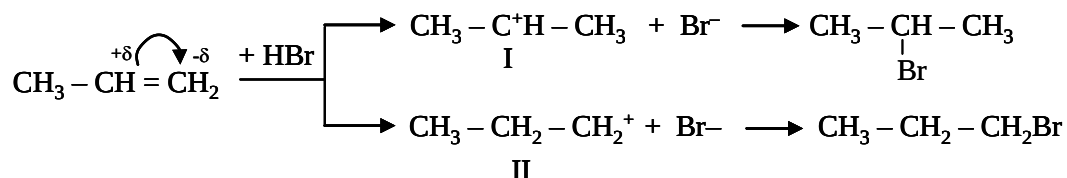
Dastlab etilen uglevodorodi elektrofil agent bilan π -kompleks hosil qiladi, soʻngra π -kompleks orqali mahsulot hosil boʻladi:



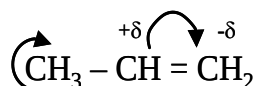
Gidrogalogenlash. (galoid vodorodlarning birikishi). Etilen uglevodorodlari galoid vodorodlarni biriktirib olib, galoid alkillarni hosil qiladilar. Reaksiya vodorod yodid bilan juda oson boradi.



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

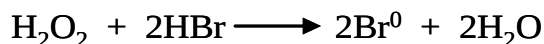


I kationning hosil bo'lishi II kationining hosil bo'lishiga qaraganda oson, chunki nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgan etilen uglevodorodlarida elektron bulutining zichligi quyidagi ko'rinishda siljigan bo'ladi:

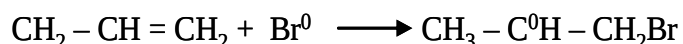


Shuning uchun dastlab vodorod kationlari elektron bulutiga nisbatan zich bo'lgan chekkadagi uglerod atomlariga borib birikadi.

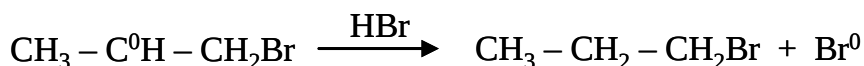
Agar reaksiya peroksidlar ishtirokida olib borilsa, birikish Markovnikov qoidasiga teskari tartibda boradi (Karashning peroksid effekti). Peroksid birikmalar ta'sirida galoid vodorodlardan galogenlarning radikallari hosil bo'ladi:



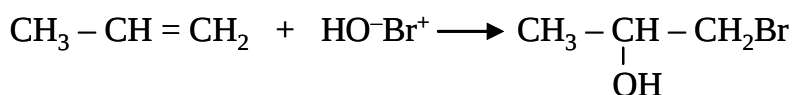
Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



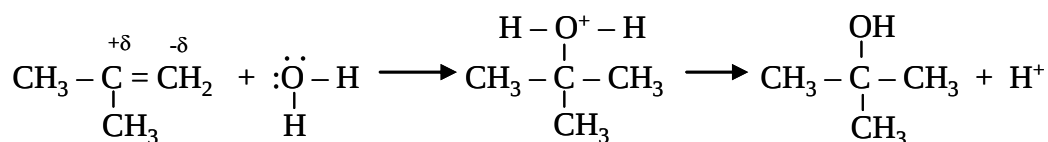
Bu oraliq modda reaksiyani davom ettirib oxirgi moddani hosil qiladi:



Gipogalogenlash. Olefinlarga gipogalogenlarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga nisbatan boradi:



Suvning birikishi. Olefinlar katalizator ishtirokida suvni biriktirib, bir atomli spirtlarni hosil qiladilar. Katalizator sifatida odatda konsentrlangan sulfat kislota ishlatilari. Bunda jarayon karbokationli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi, ya'ni



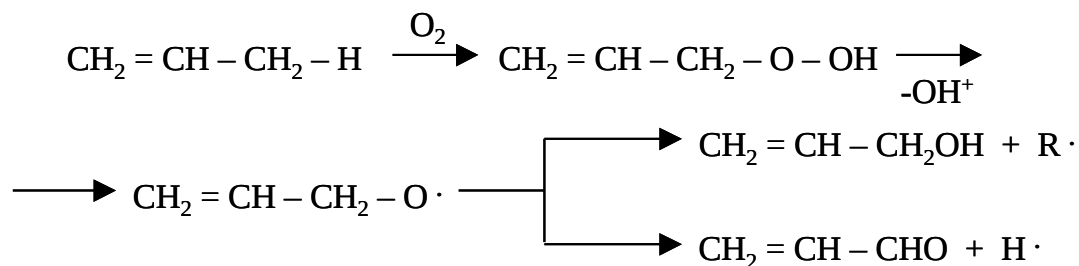
Olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, reaksiya shunchalik oson boradi va sulfat kislotaning konsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Masalan, etilenga suvni biriktirishda 96 – 98%-ni, propilenga suvni birikishida 75-80%-li sulfat kislota ishlatilsa, izobutilen suvni 34-50%-li sulfat kislota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

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

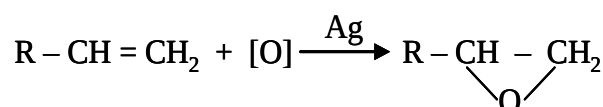
Oksidlanishi. Olefinlarning oksidlanishi natijasida reaksiya sharoiti va oksidlovchining tabiatiga qarab, oxirgi mahsulot sifatida turli xil kislorodli birikmalar hosil bo'ladi.

Olefinlar havo kislorodi bilan katalizatorlar (vismut, molibden, vanadiy oksidlari) ishtirokida yuqori harorat (380 – 450⁰S) da oksidlanishi natijasida

to'yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, propenning oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:

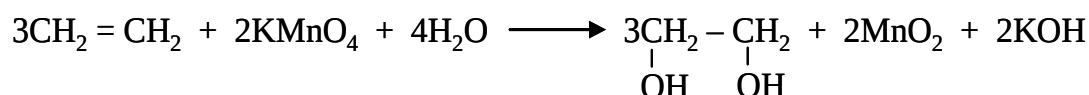


Oksidlanish kumush katalizatorligida havo kislorodi bilan olib borilganda epoksid birikmalar hosil bo'ladi:

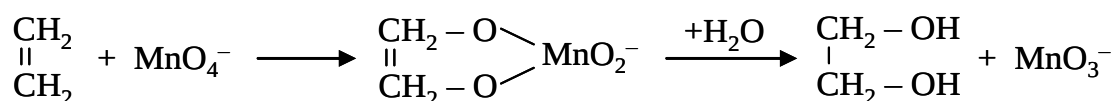


Bu yerda kumush katalizatori molekula holatidagi kislorodni atomar holatga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

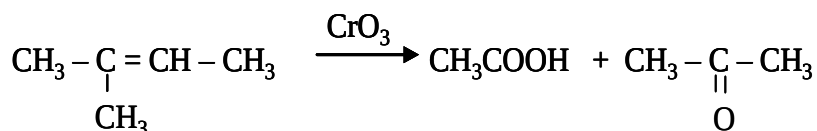
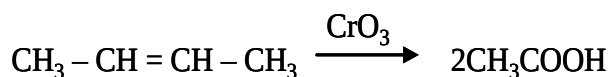
Kaliy permanganatning suvdagi eritmasi olefinlarni ikki atomli spirtlarga oksidlaydi:



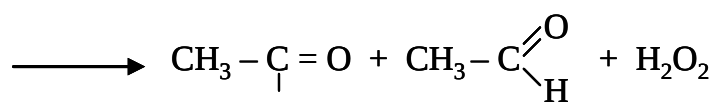
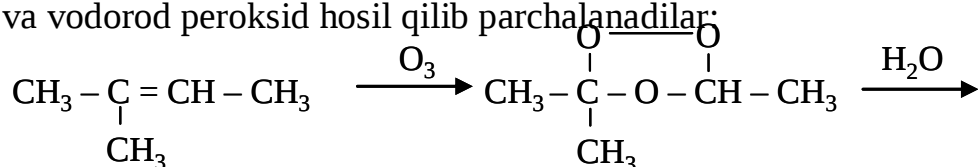
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



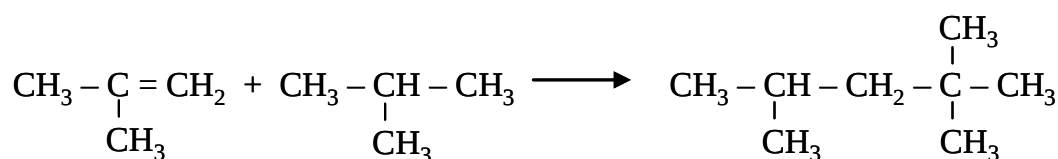
Ozonlash reaksiyasi. Bu reaksiya olefinlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega. Olefinlarga ozon bilan ta'sir etilganda ozon qo'shbog'ga borib birikib ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, salgina tashqi ta'sir etishi natijasida portlaydilar. Ularga suv bilan ta'sir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



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

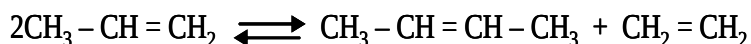
Alkillash. Turli organik birikmalar molekulalariga uglevodorod qoldiq (alkil)larini kiritish alkillash reaksiyasi deyiladi.

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



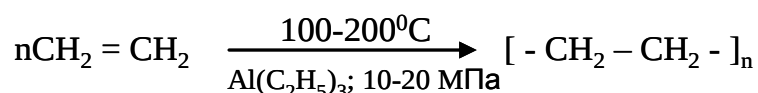
Qayta guruhlanish. Olefinlar katalizator ishtirokida qayta guruhlanish reaksiyalariga kirisha oladilar.

Masalan:

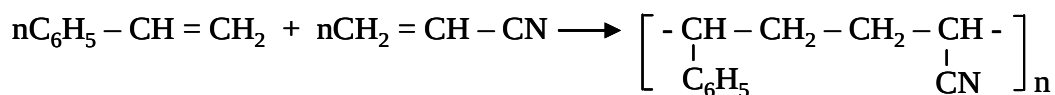


Polimerlanish. Oddiy molekulalarning o'zaro birikib, yuqori molekulali birikmalar hosil qilishiga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekulalar ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekulalar ishtirok etsa sopolimerlanish (kopolimerlanish),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

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



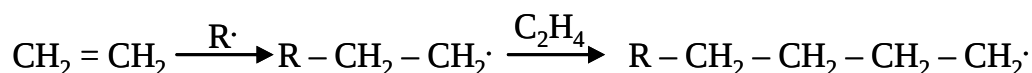
Sopolimerlanishga vinil benzol (stirol) bilan akrilonitrilni polimerlanishi misol bo'ladi.



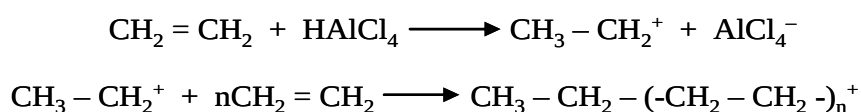
Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin.

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

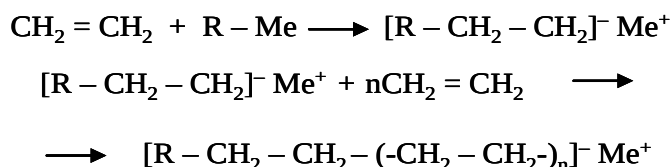
Hosil bo'ladigan radikallar oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



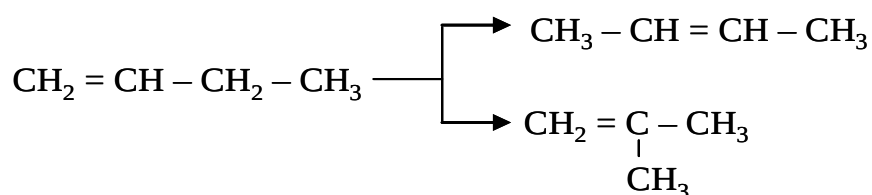
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilennig NSI va AlCl_3 ishtirokidagi polimerlanishni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



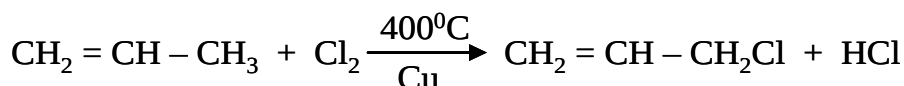
Ishqoriy metallar, metalloorganik birikmalar va boshqalar ishtirokida olefinlar anionli polimerlanadilar:



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

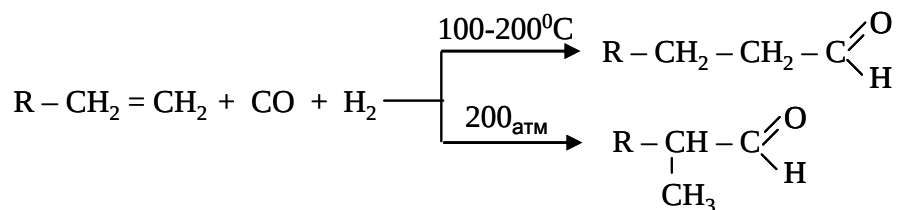


Almashinish reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekulalar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunda almashinish qo'shbog'ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

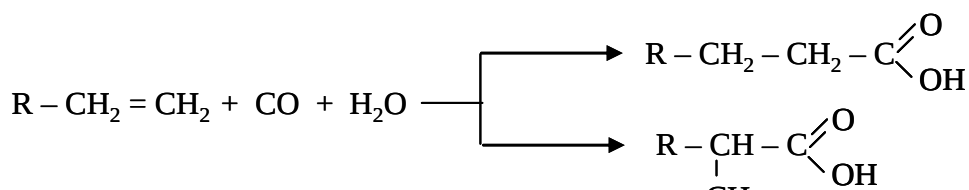


Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Oksosintez. Olefinlarning eng qimmatli xususiyatlaridan biri uglerod oksidi bilan vodorod, suv ishtirokida birika olishi hisoblanadi.



Bu reaksiyaga oksosintez deb ataladi. Reaksiya yuqori bosim (100 – 500 atm), harorat (100 – 500⁰S) va kobalt karbonili katalizatorligida boradi:



yoki

Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Olefinlar orasida katta ahamiyatga ega bo'lganlari etilen va propilen hisoblanadi. Etilen va propilenni katta masshtabda kreking mahsulotlari va koks gazidan ajratib olinadi. Ular orasida erituvchilar, polimerlar, spirtlar, aldegidlar, ketonlar va boshqalar olinadi.

Nazorat savollari

1. Alkenlardagi qo'shbog' uzunligi va uning tabiati haqida nimalarni bilasiz?
2. Nima sababdan bir xil sondagi uglerod saqllovchi alkenlarda izomerlar soni alkanlarga nisbatan ko'p? Misollar keltiring.
3. Alkenlarda *cis*-va *trans*- izomerlarning hosil bo'lishiga asosiy sabab nima?
4. Alkenlar kimyoviy xossalariidagi Markovnikov qoidasi va Harash effektini misollarda tushuntiring.
5. Spirtlarni degidratlash paytida qaysi hollarda alken va qaysi holda efir hosil bo'ladi?
6. Hidrogenlashda ishlatiladigan «Reney nikeli» katalizatori haqida nimalarni bilasiz?
7. Nima uchun Pt va Pd lar eng samarador gidrogenlash reaksiyasi katalizatori hisoblanadi?
8. Ozonlash reaksiyasi nima va uning qanday amaliy ahamiyati bor?
9. Alkenlarning polimerlanish reaksiyalari qaysi mexanizmlar bilan boradi? Misollar keltiring.
10. Polietilen qaysi usullar bilan olinadi? O'zbekistonda polietilen ishlab chiqarish haqida nimalarni bilasiz?

Tayanch so'z va iboralar

Stereoizomeriya yoki geometrik izomeriya, gidrohalogenlash, Markovnikov qoidasi, «pereoksid effekti», gidratatsiya, Vagner reaksiyasi, Prilejaev reaksiyasi, ozonid, polimerlanish reaksiyasi, monomerlar, radikal bosqichli polimerlanish, kation polimerlanish, karbokation, anion polimerlanish, sopolimerlanish, sopolimer, ingibitor, etilen, propilen, butilenlar.

2.3. Dien uglevodorodlari (alkadienlar)

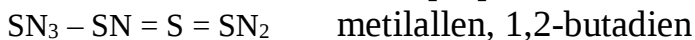
Ma'ruza rejasi:

1. Sinflanishi
2. Oddiy bog' bilan ajratilgan ikki qo'shbog'li (konyugatsion) dienlar
3. Tabiiy va sintetik kauchuklar
4. Ayrim vakillari

Dien uglevodorodlarining tuzilishida qo'shbog' ishtirok etadi. Ularning umumiy formulalari S_nH_{2n-2} bilan ifodalanib, $n \geq 3$ sharti qoniqtirilishi shart.

Qo'shbog'larning o'zaro joylashuviga qarab dien uglevodorodlari 3 guruhga bo'linadilar va quyidagicha nomalandilar:

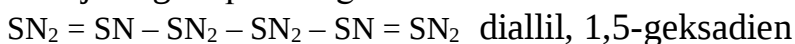
1. Qo'shbog'lari ketma-ket keladigan (qo'shbog'lari yig'ilgan) dienlar:



2. Tutash qo'shbog'li dienlar:

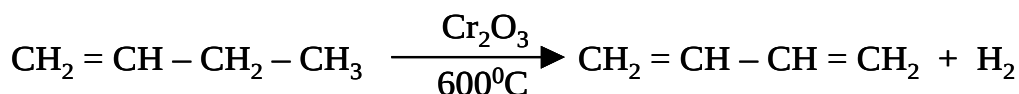
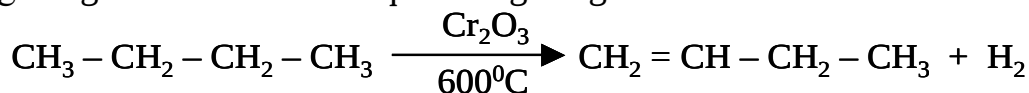


3. Ajratilgan qo'shbog'li dienlar:

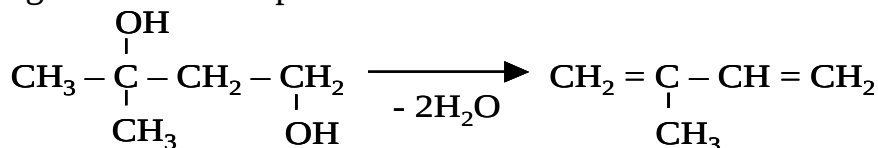


Dien uglevodorodlari orasida tutash qo'shbog'li dienlarning ahamiyati katta. Ular sintetik kauchuk va boshqa qimmatli birikmalar olishda ishlatiladi. Quyida biz tutash qo'shbog'li dienlarning olinish usullari, xossalari va ishlatilishi bilan tanishib chiqamiz.

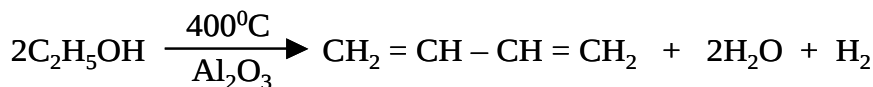
Olinish usullari. 1,3-Alkadienlar sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi. To'yingan uglevodorodlarni bosqichli degidrogenlash:



To'yingan ikki atomli spirtlardan suvni tortib olish:

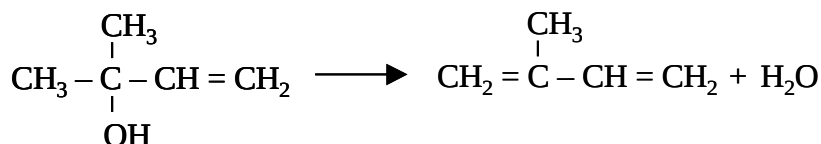
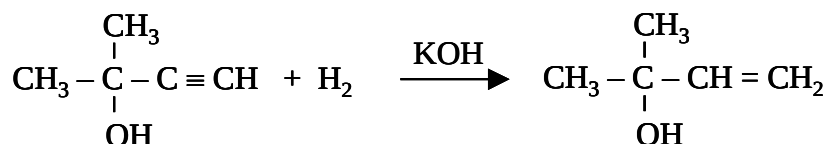
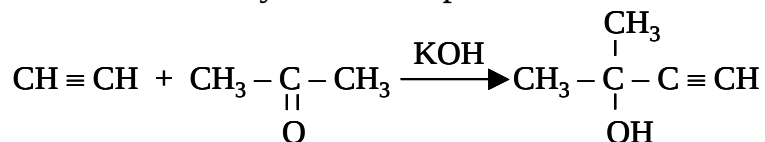


Etil spirtidan olish:



Bu usul rus olimi S.V. Lebedev tomonidan kashf etilgan bo'lib, dunyoda birinchi marotaba (1929-1931 yillarda) sintetik kauchuk ishlab chiqarilgan.

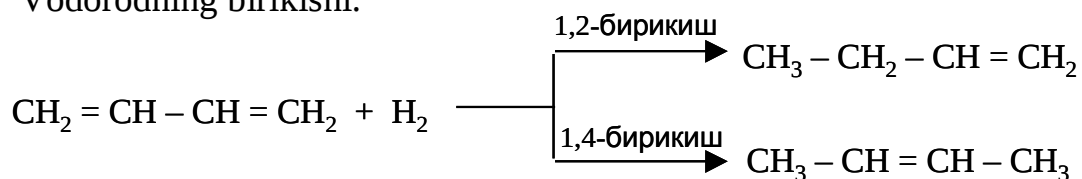
Asetilen va asetondan foydalanib izoprenni olish:



Fizik xossalari. Divinil oddiy sharoitda gazsimon, qolgan dienlar suyuqlik holatda bo‘ladi. Uglevodorodlar uchun xos bo‘lgan qonuniyatlar dien uglevodorodlari uchun ham taaluqlidir.

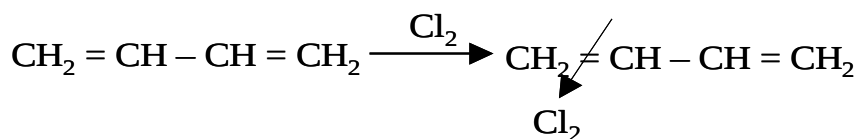
Kimyoviy xossalari. Bularning tuzilishida ikkita qo‘shbog‘ bo‘lganligi uchun ular birikish jarayonlariga etilen ugevodorodlariga qaraganda oson kirishadilar. Turli molekulalar 1,2-uglerod atomlariga (bunda qo‘shbog‘lardan biri uzulmaydi) yoki 1,4-uglerod atomlariga (bunda qo‘shbog‘lardan biri o‘rtaga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

Vodorodning birikishi.

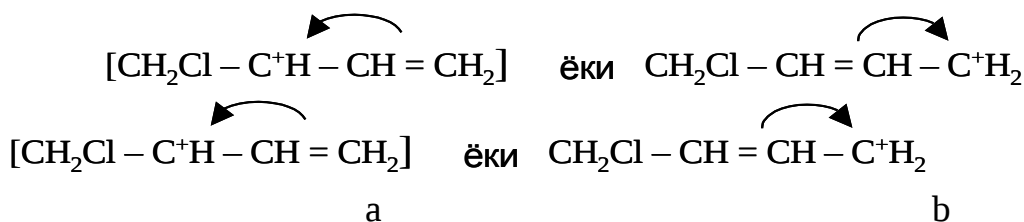


Galogenlarning birikishi. Etilen ugevodorodlarining galogenlash reaksiyasiga o‘xshash bunda ham reaksiya ionli yoki radikal zanjirli mexanizm bilan borishi mumkin.

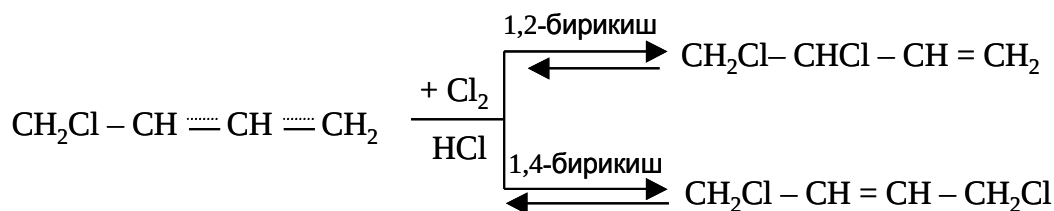
Ionli mexanizm bilan borganda birinchi bosqich π -kompleksni hosil bo‘lishi hisoblanadi:



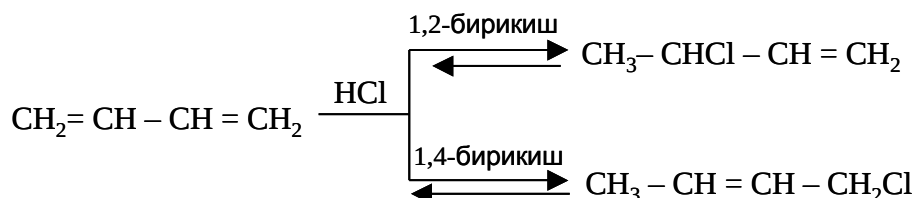
Bu kompleks tezda karbokationni hosil qiladi. Karbokation quyidagi tuzilishlarga ega bo‘lishi mumkin:



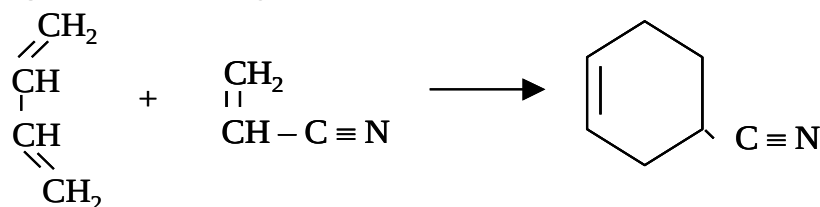
(a) va (b) karbokationlar quyidagi oraliq holatlarda bo‘lishi mumkin. Xlor anioni bu oraliq holatdagi karbokationga birikkanda quyidagi mahsulotlar hosil bo‘ladi:



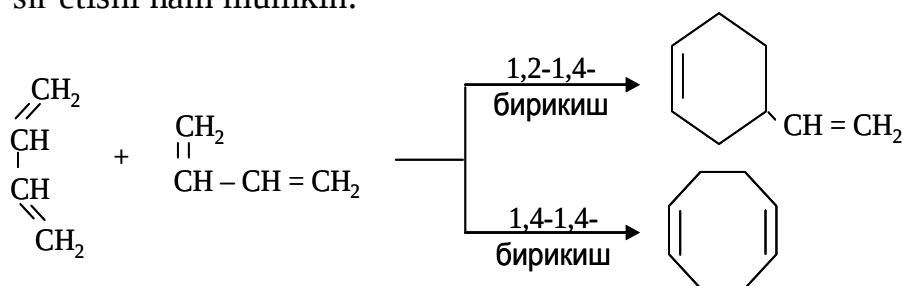
Gidrogalogenlash. Dien uglevodorodlariga gidrogalogenlarning birikishi ham yuqorida eslatib o‘tilgan qonuniyatlarga muvofiq boradi:



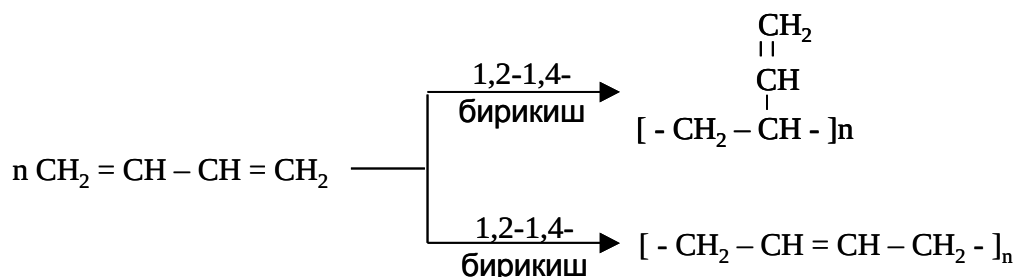
Dien sintezi. Dienlar tuzilishida kamida bitta qo'shbog' tutgan birikmalar (dienofillar) bilan o'zaro birikib, yopiq zanjirli birikmalarni hosil qiladilar. Bu reaksiyani Dils va Alder reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyaning ahamiyati katta bo'lganligi uchun reaksiyani kashf etgan va o'rgangan olimlar ikki marta Nobel mukofoti olishga sazovor bo'lganlar.



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



Polimerlanish. Dien uglevodorodlari ishqoriy metallar metalloorganik birikmalar ishtirokida polimerlanib yuqori molekulali birikmalar – kauchuk hosil qiladilar. Polimerlanish ham 1,2-1,4 va 1,4-1,4-ko'rinishlarda borishi mumkin:



Dien uglevodorodlarining polimerlanishi natijasida hosil bo'ladigan birikmalar kauchuk deyiladi. Kauchuklar 2 turga – tabiiy va sintetik kauchuklarga bo'linadilar. Tabiiy kauchuk issiq iqlimli mamlakatlar – Braziliya, Lotin Amerikasi, Vetnam va boshqa joylarda o'sadigan kauchuk daraxtidan ajratib olinadi. kauchuk degan so'z xindcha so'z bo'lib, «kaocho» – daraxtning ko'z yoshi degan ma'noni anglatadi.

Sintetik kauchuk asosan neftni qayta ishlash mahsuotlari asosida olinadi.

Kauchuk mexanik jihatdan mustahkam bo'lmaganligi uchun uni vulkanlanadi, ya'ni oltingugurt birikmalari bilan qayta ishlab, rezinaga aylatiriladi.

Rezinaning tarkibi murakkab bo'lib, uning tarkibida 50% gacha qorakuya, talk, qo'rg'oshin oksidi va boshqalar bor.

Hozirgi kunda dunyo miqyosida 250 milliondan ortiq avtomobil mavjud bo'lib, har bir avtomobil uchun o'rtacha 250 kg rezina kerak. Bu miqdordagi rezina asosan sintetik usulda ishlab chiqarilayotganligi sababli dien uglevodorodlari katta ahamiyatga egadir. Kimyo sanoatimizda butadienstirol; butadien–akrilonitril, izobutilen-divinil yoki izobutilenizopren kauchuklarini ishlab chiqarish keng yo'lga qo'yilgan.

Nazorat savollari

1. Dien uglevodorodlardagi qo'shbog'lar o'rni ularning kimyoviy xossalariga ta'sir qiladimi?
2. Neft gazlaridan 1,3-dienlarni qaysi usul bilan olinadi?
3. Konyugatsion dienlardagi qo'shbog'larning o'zaro ta'sirlashuvi nimadan iborat?
4. 1,3-dienlarning tuzilishini qaysi reaksiya yordamida aniqlash mumkin?
5. Sintetik kauchik birinchi marta nimadan, qanday qilib sintez qilingan?
6. Sintetik kauchuklar faqat uglevodorodlardan olinadimi? Tegishli misollar keltiring.
7. Kauchukni vulkanlash jarayoni nimadan iborat?
8. Sintetik kauchuk sifatini yaxshilash uchun nimalardan foydalaniladi?
9. Kauchukning «qarishi» sabablari nimada va unga qarshi nimalar qilinadi?
10. Ikki molekula asetonni kondensatsiya yo'li bilan qaysi dienni sintez qilish mumkin? Tegishli reaksiya tenglamalari keltirilsin.

Tayanch so'z va iboralar

Zich qo'shbog'li, uzviy bog'li, ayrim qo'shbog'li, kumulyatsion, izolyatsion dien, butadien-1,3, izopren, pinakon, xloropren, 1,3-dienlar, 1,4-birikish, Dils-Alder reaksiyasi, «Dien sintez», bog' tartibi, dinamik effekt, ingibitorlik, elastik, kauchukni vulkanlash, polixloropren, 2-metilbutadien, dimetilbutadien.

2.4. Asetilen uglevodorodlari (Alkinlar)

Ma'ruza rejas:

1. Izomeriyasi, nomlinishi va olinish usullari.
2. Fizik va kimyoviy xossalari.
3. Muhim vakillari.

Asetilen uglevodorodlarining umumiy formulasi S_nH_{2n-2} bo'lib, ularning tuzilishida – $S \equiv S$ – bog'lanish mavjud bo'ladi. Bunda uglerod-uglerod orasidagi bog'lanishga sarf bo'lgan elektronlar sp-gibridlangan holatda bo'ladilar. Asetilen uglevodorodlarining dastlabki vakili asetilen $SN \equiv SN$ dir.

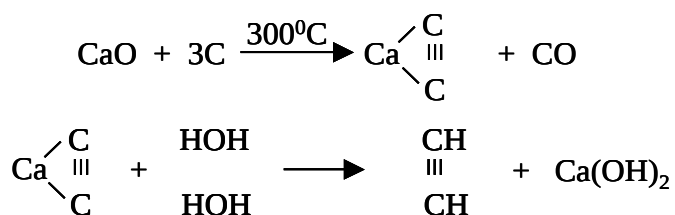
Izomeriyasi va nomenklaturasi. Asetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi S_4N_6 dan boshlanadi. Asetilen uglevodorodlari izomerlarining soni etilen uglevodorodlarinikiga nisbatan kam, to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan esa ko'p. Masalan, uglerodlari soni 8 ga teng bo'lgan to'yingan

uglevodorodlar izomerlarining soni 18 ga, etilen uglevodorodlarinig soni 66 ga, asetilen uglevodorodlari izomerlari soni esa 32 ga teng. Buning sababi asetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi mavjud va ularda uchbog‘ning joylashuviga nisbatan ham izomerlar hosil bo‘ladi. Shuning uchun ular izomerlarining soni teng uglerod saqllovchi to‘yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan ko‘p. Ammo ularda fazoviy izomeriya mavjud emas.

Asetilen uglevodorodlari asosan ratsional va sistematik nomenklaturalar asosida nomlanadi. Sistematik nomenklatura bo‘yicha nomlashda ularning nomi asetilen uglevodorodlariga mos keladigan (ya‘ni uglerod atomlarining soni teng bo‘lgan) to‘yingan uglevodorod ioni oxiridagi –an qo‘shimchasi –in qo‘shimchasi bilan almashtiriladi. Uchbog‘ va radikallarning holati raqamlar bilan ko‘rsatiladi.

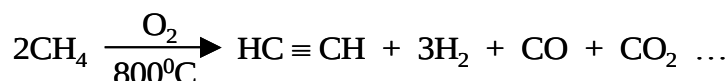
No	Asetilen uglevodorodining tuzilishi	Ratsional nomenklatura bo‘yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo‘yicha nomi
1.	$H-C \equiv C-H$	Asetilen	Etin
2.	$CH_3-C \equiv CH$	Metilasetilen	Propin
3.	$CH_3-CH_2-C \equiv CH$	Etilasetilen	Butin-1
4.	$CH_3-C \equiv C-CH_3$	Dimetilasetilen	Butin-2
5.	$CH_3-CH_2-CH_2-C \equiv CH$	Propilasetilen	Pentin-1
6.	$ \begin{array}{c} CH_3-CH-C \equiv CH \\ \\ CH_3 \end{array} $	Izopropilasetilen	3-metil-butin-1

Olinish usullari. Sanoatda asetilen kalsiy karbidga suv ta‘sir ettirib yoki metanni chala yondirib olinadi. Kalsiy karbiddidan asetilen quyidagicha olinadi:



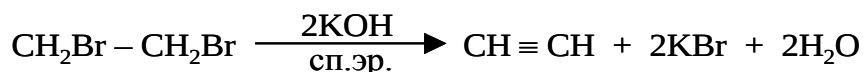
Bunda kalsiy karbidini olish uchun katta energiya talab qilinadi. Ammo kalsiy karbididan toza asetilen olinadi. Bir killogramm kalsiy karbiddan o‘tracha 420 litr asetilen olish mumkin.

Metandan asetilen olish uchun metan 800⁰S da kam miqdordagi kislorod ishtirokida yondiriladi:

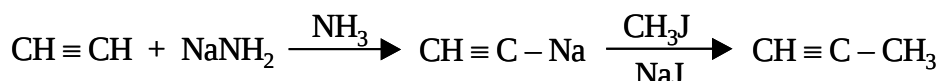


Bu jarayonni oksidlovchi ishtirokidagi piroliz qilish deb ataladi. Respublikamizda bu jarayon «Navoiyazot» ishlab chiqarish birlashmasida joriy qilingan.

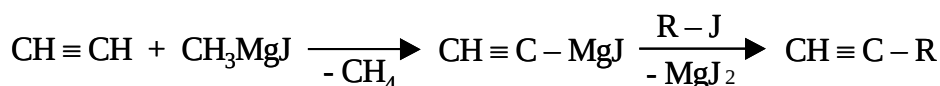
Laboratoriya sharoitida asetilen va uning gamologlarini uglevodorodlarning ikki galogenli hosilalaridan galoid vodorodni tortib olish va asetilenni alkillash orqali hosil qilinadi:



Asetilenni alkillash natriy asetilenidi yoki magniygalogenasetilen orqali olib boriladi. Birinchi holda asetilenga suyuq ammiak ishtirokida natriy amidi bilan ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan natriy asetilenidga galoid alkil bilan ta'sir ettirilganda asetilenning gomologi hosil bo'ladi:



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



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

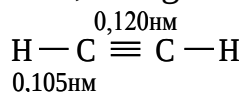
Fizik xossalari. Asetilen, metil va etilasetilenlar oddiy sharoitda gazsimon, dimetilasetilendan boshlab esa suyuq holatda bo'ladi. Asetilen havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Yonganda harorat 3000⁰S gacha yetadi. Shuning uchun asetilen metallarni qiriqish va payvandlashda ishlatiladi.

Asetilen uglevodorodlarining fizik xossalari uchbog'ning joylashuviga bog'liq bo'ladi. Asetilen uglevodorodlarining zichligi hamda nur sindirish ko'rsatkichlari tegishli olefinlarga va parafinlarnikiga qaraganda katta.

Infraqizil spektrlarda 2100-2300 sm⁻¹ oralig'ida uchbog'ning valent tebranishlari uchun xarakterli yutilish chiziqlari bo'ladi.

YaMR-spektrlarda – S ≡ SN guruhining protonlari qo'shbog'ning protonlariga nisbatan kuchli maydonda signalga ega bo'ladi.

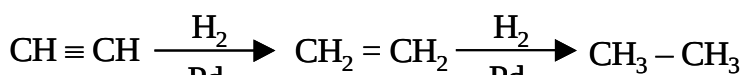
Kimyoviy xossalari. Asetilen uglevodorodlarida uglerod-uglerod orasidagi uchbog'ning uzunligi 0,120 nm yoki 1,2 Å⁰ ga teng, ya'ni



Ular uchun asosan biriktirib olish reaksiyalari xarakterlidir.

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

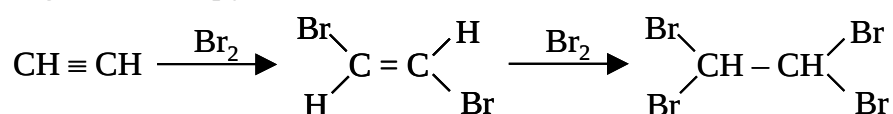
Vodorodning birikishi. Asetilenga Ni, Pd, Pt kabi metallar ishtirokida vodorod bilan ta'sir ettilganda, u bir molekula vodorodni biriktirib olib, etilenga aylanadi. Bu jarayonning qimmatli xususiyati shundaki, reaksiyani etilen hosil



bo'lish bosqichida to'xtatib qolish mumkin. Shuning uchun bu jarayondan toza etilen olishda foydalaniladi:

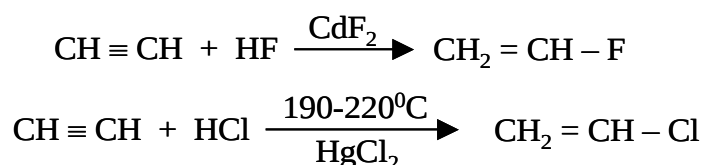
Bunda asetilen va vodorod katalizator bilan oraliq kompleksni hosil qiladi. Natijada asetilenda π -bog'lanishning, vodorod molekulasida esa N–N orasidagi bog'lanishning uzilishi kuzatiladi. Bu reaksiyadan foydalanib asetilen uglevodorodlaridan sis- yoki trans- olefinlarni hosil qilish mumkin.

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



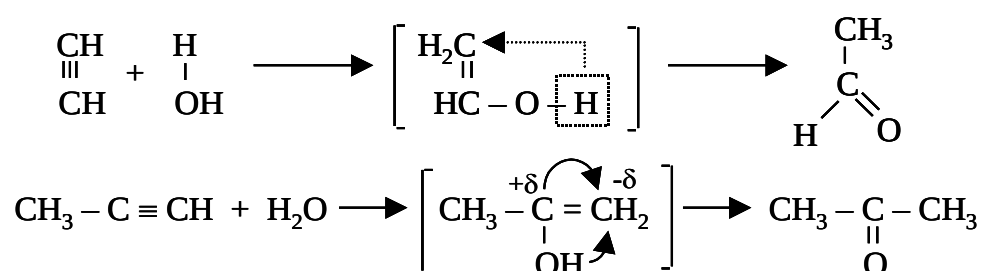
Reaksiya xlor bilan olib boriladigan bo'lsa, erituvchi ishtirokida olib boriladi. Buning sababi, asetilen xlor bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

Galoidvodorodlarning birikishi. Asetilen uglevodorodlariga galoid vodorodlar, asosan NCl va HF, HgCl₂, CdF₂ kabi katalizatorlar ishtirokida birika oladilar.



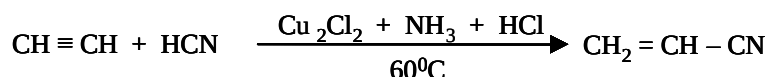
Hosil bo'lgan vinilxlorid sun'iy charm olish uchun xom ashyo hisoblanadi. Uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Vinil ftorid esa ftorli polimerlar olishda ishlatiladi.

Suvning birikishi. Asetilenga suvning birikishi natijasida sirka aldegid, uning gomologlariga suvning birikishi natijasida esa tegishli ketonlar hosil bo'ladi. Asetilenga suvning birikishi reaksiyasini Kucherov kashf etgan bo'lib, bu reaksiya uning nomi bilan ataladi. Bu reaksiyada katalizator bo'lib simob sulfatning kislotadagi eritmasi xizmat qiladi. Hozirgi kunda kimyo korxonalarida bu reaksiya kadmiy va kalsiy fosfatlari ishtirokida 300-429⁰S haroratda olib borilmoqda:



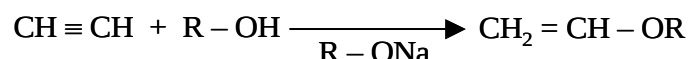
Bunda hosil bo'ladigan orliq moddalar-vinil spirti va metil-vinil-spirtining beqarorlik sababini Etekov qoidasi bilan tushuntiriladi. Bu qoidaga ko'ra, qo'shbog' tutgan uglerod atomi gidroksil guruhini ushlab tura olmaydi. Buning natijasida qayta guruhlanish yuzaga keladi.

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

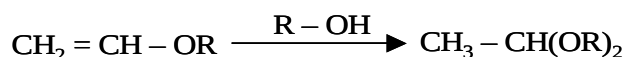


Akilonitrilni polimerlab olingan tola nitron deb ataladi. Bu tola o'z xossalariga ko'ra tabiiy junga juda yaqin turadi.

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

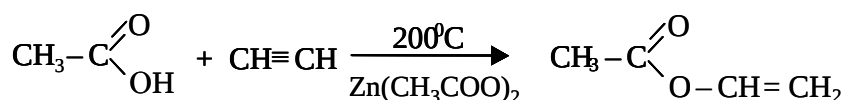


Hosil bo'lgan vinil efirlari yana spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, asetallarni hlosil qilishi mumkin:



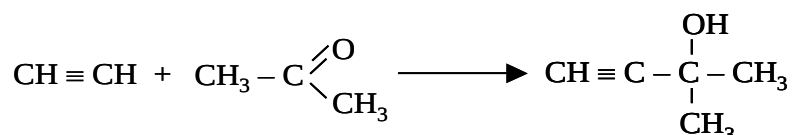
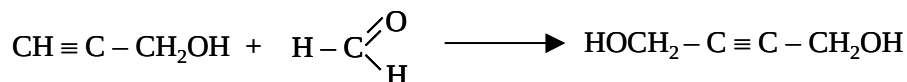
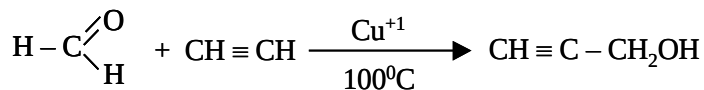
Butil spirtining asetilen bilan hosil qilgan efiri – vinil butilefiri Shastakovskiy balzami nomi bilan mashxur bo'lib, o'n ikki barmoqli ichakni davolashda ishlatiladi.

Organik kislotalarning birikishi. Organik kislotalar asetilen bilan birikib, murakkab vinil efirlarini hosil qiladi. Masalan, sirka kislota 200⁰S da rux asetati ishtirokida asetilen bilan birikib vinilasetatni hosil qiladi:

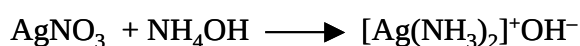


Vinilasetat yelimlar olishda, organik shisha tayyorlashda ishlatiladi.

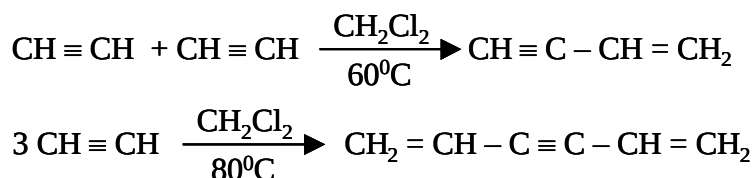
Aldegid va ketonlarning birikishi. Asetilen aldegid va ketonlar bilan birikib, asetilen qator spirtlarni hosil qiladi:



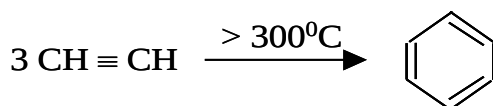
Almashinish reaksiyalari. Asetilen uglevodorodlari, agar ular terminal tuzilishga (uchbog' chekkadagi uglerod atomida joylashgan bo'lsa) ega bo'lsalar metallar, galogenlar va boshqalar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Agar asetilenni kumush nitratning ammiakdagi eritmasidan o'tkazilsa oq cho'kma – kumush asetilenidi hosil bo'ladi:



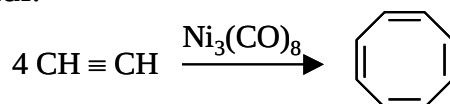
O‘zaro birikish. Asetilenni bir valentli mis tuzlari bo‘lgan eritma (Pyulend katalizatori) dan o‘tkazilsa, uning ikki yoki uch molekulasini o‘zaro birikib vinil yoki divinilasetilenni hosil qiladi:



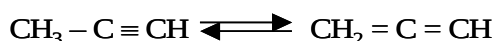
Agar asetilen yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o‘tkazilsa, unda benzol hosil bo‘ladi:



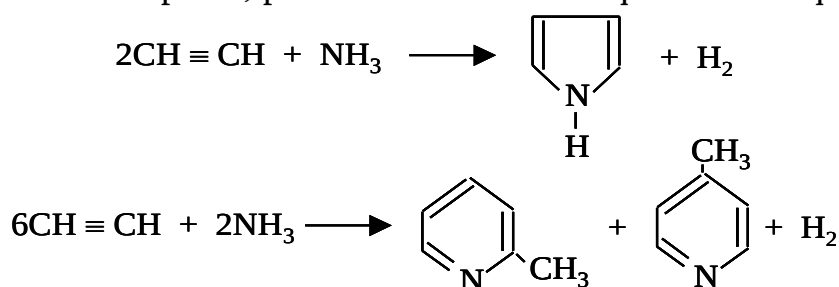
Asetilen nikel yoki kobalt karbonillari ishtirokida o‘zaro birikib, siklooktatetraenni hosil qiladi:



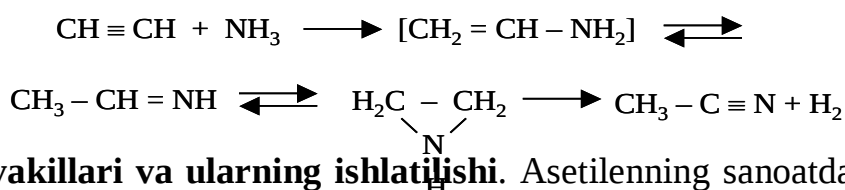
Izomerlanishi: rus olimi A.Ye. Favorskiy metil asetilenni allenga izomerlanishi va bu jarayonning muvozanatda bo‘lishini aniqlagan:



Asetilenning ammiak bilan o‘zaro yopiq zanjir hosil qilib birikishi. Asetilen ammiak bilan yuqori haroratda va maxsus katalizatorlar ishtirokida o‘zaro birikib geterosiklik birikmalar –pirrol, piridin asoslari va boshqalarni hosil qiladi:



Katalizatorlar tabiati hamda reaksiya sharoitiga qarab bunda asosiy mahsulot sifatida azotli getreosiklik birikmalar yoki asetonitril hosil bo‘lishi mumkin:



Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Asetilenning sanoatda olinishi va ular asosidagi sintezlarni yuqorida ko‘rib chiqdik. Asetilen sanoatning ko‘p ming tonnalik mahsuloti bo‘lib, hozirgi kunda sobiq ittifoqda bo‘yicha yiliga 230 ming

tonna asetilen ishlab chiqarilmoqda. Uning hosilalari orasida vinilasetilen, asetilen spirtlari va boshqalarning ahamiyati g'oyat katta.

Vinilasetilen +5⁰S da qaynaydigan gaz. Asetilenni metandan olishda qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Uni asetilendan ham olish mumkin. Vinilasetilenga vodorod hlorid biriktirib sanoatda xloropren (2-xlorbutadien-1,3) olinadi. Xloropren yonmaydigan kauchuk va rezinalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Asetilendan foydalanib yuqori molekulali birikmalar, sun'iy qon, monomerlar va boshqalar olinadi.

Nazorat savollari

1. Alkinlarda uglerod atomi qaysi gibridlanish holatida bo'ladi?
2. Tarkibida beshta uglerod saqllovchi alkinning barcha izomerlarini yozib rasmiy nom bilan nomlang.
3. Sanoatda asetilen nimadan, qanday usul orqali olinadi?
4. Respublikamizda asetilendan foydalanib qaysi moddalar, qaysi joyda ishlab chiqariladi?
5. Nima sababli asetilen havoda tutab yonadi?
6. Asetilen asosida qanday reaksiyalar yordamida sintetik kauchuk olish mumkin?
7. Asetilen gomologlarida qaysi vodorod kislotalik xossasiga ega?
8. Uchbog' hisobiga polimerlanish reaksiyalari boradimi? Misollar keltiring.
9. Qanday tuzilishga ega bo'lgan alkinlarni Grinyar reaktivi yordamida miqdoriy analiz qilish mumkin?
10. Vinil asetilenning amaliy ahamiyatiga tegishli misollar keltiring.

Tayanch so'z va iboralar

Alkin, Xarash effekti, Kucherov reaksiyasi, vinillash reaksiyasi, Reppe usuli, alkinol sintez, almashinish reaksiyasi, to'yinish, asetilen, vinil asetilen, nairit.

2.5. Sikloalkanlar

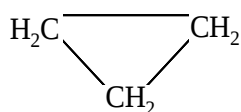
Ma'ruza rejasi:

1. Sinflanishi va nomlanishi
2. Izomeriyasi
3. Olinish usullari
4. Sikloalkanlar tuzilishi nazariyasi
5. Fizik va kimyoviy xossalari

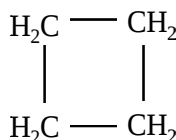
Sikloalkanlar kabosiklik birikmalar sinfiga mansub bo'lib, S_nH_{2n} umumiy formula bilan ifodalanadilar. Bu yerda $n \geq 3$ bo'lishi shart. Sikloalkanlarni sikloparafinlar yoki naftenlar deb ham ataladi.

Tuzilishi. Izomeriyasi. Sikloalkanlarning tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oldiga siklo- old qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi.

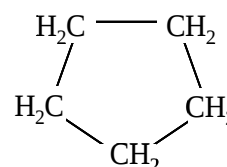
Masalan:



Siklopropan



Siklobutan



Siklopentar.

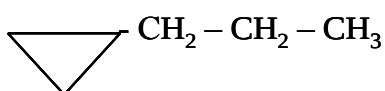
Sikloalkanlar izomerlarining soni tegishli teng uglerod atomlari tutgan alkanlar izomerlari sonidan bir necha marta ko'p. Bunga sabab, ularda struktura

(tuzilish) izomeriyasi bilan bir qatorda izomeriyaning boshqa turlarini ham mavjudligidadir.

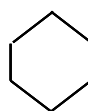
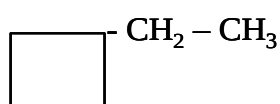
Masalan: S_6N_{14} tarkibli alkanlar uchun beshta izomer mavjud bo'lsa, S_6N_{12} tarkibli sikloalkanlar uchun mavjud bo'ladigan izomerlarning soni 10dan ortiqdir.

Halqadagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:

propilsiklopropan



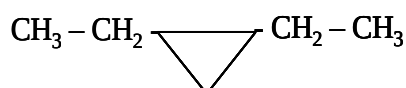
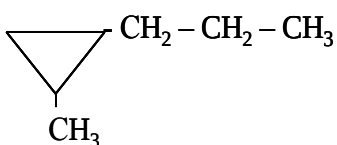
etilsiklobutan



metilsiklopentan

siklogeksan

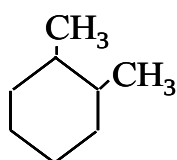
O'rinbosarlardagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



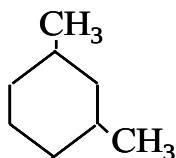
metilpropilsiklopropan

dietilsiklopropan

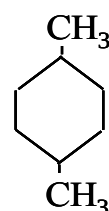
O'rinbosarlarning halqada tutgan o'rniga nisbatan izomeriya:



1,2-dimetil-
siklogeksan



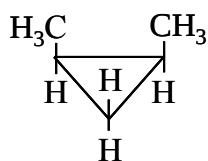
1,3-dimetil-
siklogeksan



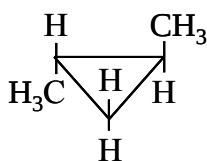
1,4-dimetil-
siklogeksan

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

Masalan, buni 1,2-dimetil siklopropan misolida ko‘radigan bo‘lsak:



sis-1,2-dimetilsiklopropan

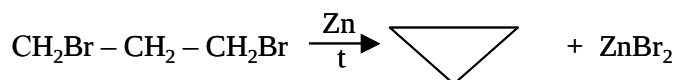


trans-1,2-dimetilsiklopropan

Ikki almashgan barcha sikloalkanlar uchun (geminal tuzilishga ega bo‘lganlaridan tashqari) geometrik izomeriya mavjud bo‘ladi.

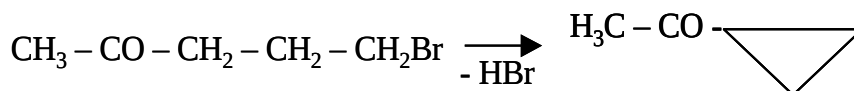
Olinish usullari. Sikloalkanlar neft tarkibida bo‘ladi. Ularni sintetik usullar yordamida ham olish mumkin:

Digalogenalkanlardan galogen atomlarini rux metalli yordamida tortib olinganda sikloalkanlar hosil bo‘ladi:

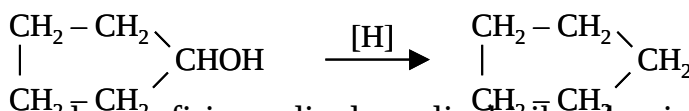
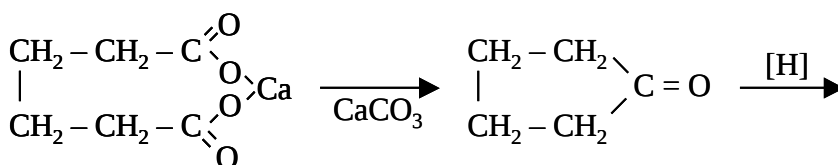


Bu usulda uch atomli sikloalkanlar oson hosil bo‘ladi.

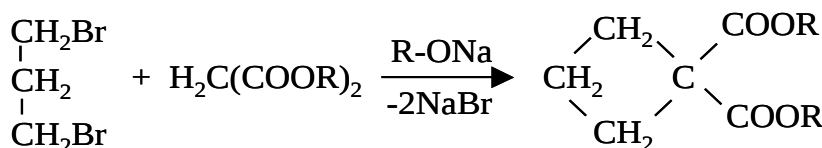
Galogenkarbonilli birikmalardan galogenvodorodni tortib olish orqali sikloalkanlar olinadi:



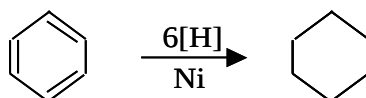
Ikki asosli karbon kislotalar kalsiyli yoki bariyli tuzlarini quruq haydash va hosil bo‘lgan siklik ketonni qaytarish orqali sikloalkanlar olinadi.



Natriy malon²efiriga digalogenli birikmalarni ta’sir ettirish orqali sikloalkanlar olinadi:

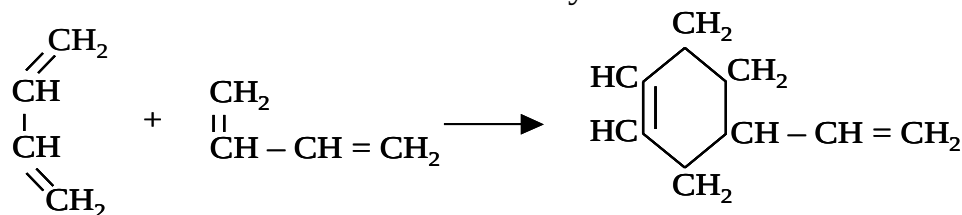


Sikloalkanlar sanoatda asosan aromatik uglevodorodlarni katalitik qaytarish, asetilen yoki dien uglevodorodlaridan olinadi:

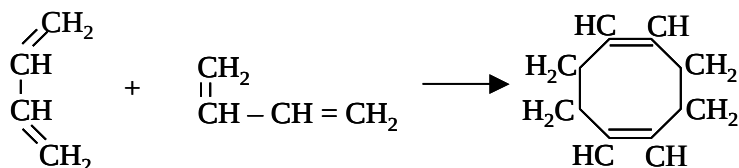


Aromatik uglevodorodlarni qaytarib sikloalkanlar olish jarayoni 200-300 atm bosimi ostida boradi.

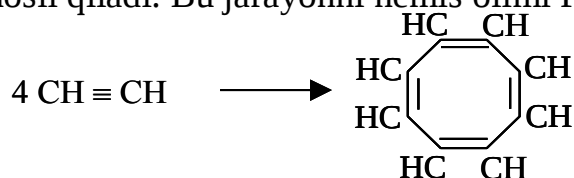
Dien uglevodorodlaridan foydalanib 6 va 8 a'zoli sikloalkanlarni olish mumkin. 6 a'zoli siklik birikmalar dien sintezi yordamida olinadi:



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



Asetilen nikel va kobalt karbonillari katalizatorligida o'zaro birikib siklooktatetraenni hosil qiladi. Bu jarayonni nemis olimi Reppe o'rgangan.



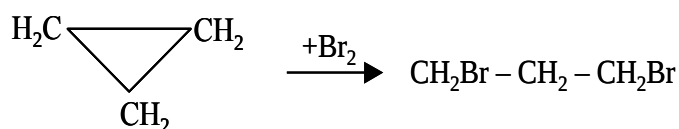
Keyingi yillarda polshalik olimi Rujechka ikki asosli karbon kislotalarning toriyli tuzlarini quruq xaydash orkali halqasida 30 va undan ortiq uglerod atomi saqlagan yopiq zanjirli birikmalarni sintez qilib oldi.

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

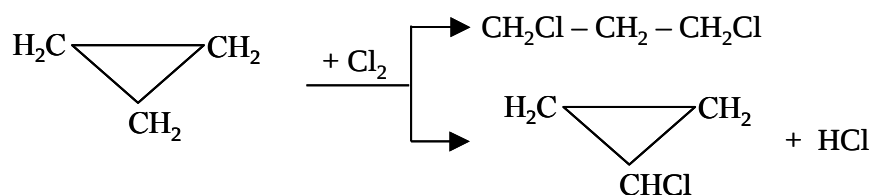
Nomi	Suyuqlanish harorati, °S	Qaynash harorati, °S	Zichligi, g/l
Siklopropan	-126,9	-33	0,698
Siklobutan	-80,0	13	0,7038
Metilsiklopropan	-177,2	0,7	0,6912
Siklopentan	-94,4	49,9	0,7490
Etilsiklopropan	-149,4	34,5	0,677
Siklogeksan	-6,5	80,7	0,7781
Metilsiklopentan	-142,2	71,9	0,7488

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

Galogenlash. Siklopropanga brom bilan ta'sir etilganda 1,3-dibrom propan hosil bo'ladi:

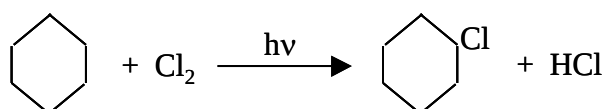


Siklopropanni xlorlash reaksiyasida 1,3-dixlorpropan bilan birga xlor siklopropan ham hosil bo‘ladi:

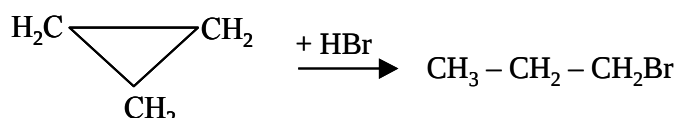


Siklobutan va uning gomologlari brom bilan qiyinchilik bilan yuqori haroratda reaksiyaga kirishadilar.

Siklopentan va siklogeksanga galogenlar bilan ta’sir etilganda, halqa ochilmaydi va almashinish reaksiyasi sodir bo‘ladi.

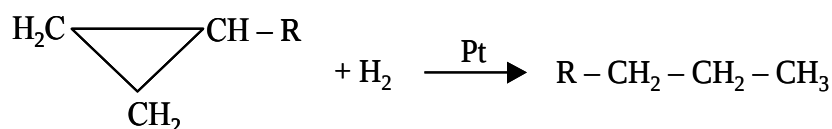


Galoidvodorodlar ta’siri. Siklopropan va siklobutanga galoidvodorodlar, ayniqsa vodorod bilan ta’sir etilganda birikish reaksiyasi sodir bo‘ladi va halqa ochiladi:



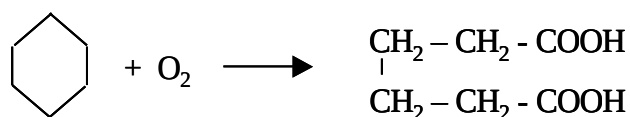
Yuqori a’zoli sikllar galoid vodorodlar bilan reaksiyaga kirishmaydilar.

Vodorodning ta’siri. Vodorod siklopropan va uning gomologlariga etilen uglevodorodlariga qaraganda qiyinchilik bilan birikadi. Bu reaksiya yuqori haroratda platina, palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida boradi. Reaksiya natijasida to‘yingan uglevodorodlar hosil bo‘ladi:



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

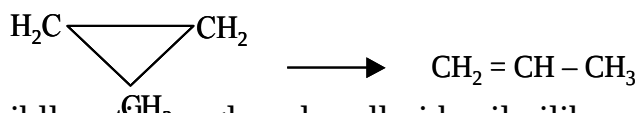
Oksidlovchilar ta’siri. Oksidlash reaksiyasi yordamida sikloparafinlarni tegishli etilen uglevodorodlaridan farqlash mumkin. Siklopropan va uning gomologlari odatdagi haroratda ishqoriy muhitda kaliypermanganat ishtirokida juda sekin oksidlanadilar. Siklobutan va yuqori sikllar kaliypermanganat ishtirokida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



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

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

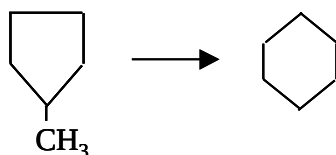
Izomerlanish va disproporsiyalanish reaksiyalari. Uch a'zoli sikloalkanlar yuqori harorat ta'sirida etilen uglevodorodlariga izomerlanadi:



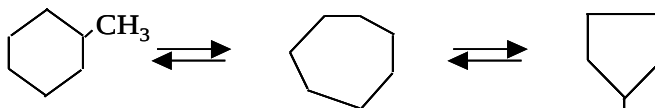
To'rt a'zoli sikllar etilen uglevodorodlari hosil qilib parchalanadilar:

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

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



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



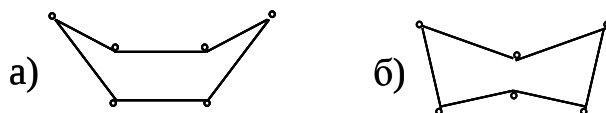
Uch va to'rt a'zoli halqalarning beqarorlik, besh, olti va yuqori a'zoli halqalarning barqarorlik sabablarini Bayyor o'zining kuchlanishlar nazariyasida quyidagicha tushuntiradi. Halqa qanchalik kichik bo'lsa, sikl yuqori kuchlanish ostida mavjud bo'ladi. Halqa kattalashishi bilan kuchlanish kamayib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

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

Bayerning kuchlanishlar nazariyasi katta halqalarning mavjud bo'lishligini inkor qiladi. Lekin hozirgi kunda tuzilishida 30 dan ortiq uglerod bo'lgan yopiq

zanjirli birikmalar sintez qilib olingan va ular o'ta barqaror birikmalar ekanligi aniqlangan.

Yuqori a'zoli sikllarning barqarorlik sababini Saks va Mor ularning molekulasini har xil tekislikda joylashganligida deb tushuntiradilar. Masalan, siklogeksan molekulasini ikki xil – «qayiq» va «kreslo» ko'rinishida mavjud bo'lishi mumkin.



Siklogeksan molekulasining konformatsion modeli.

a) «qayiq» konformatsiyasi; b) «kreslo» konformatsiyasi

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

2.6. Aromatik uglevodorodlar

Ma'ruza rejasi:

1. Aromatlik halqada tushuncha.
2. Benzol qatori uglevodorodlari, tuzilishi, nomlanishi
3. Aromatik uglevodorodlarning olinish usullari
4. Fizik va kimyoviy xossalari
5. Muhim vakillari
6. Ko'pyadroli aromatik birikmalar

Aromatlik halqada tushuncha. Aromatik birikmalar deganda o'ta to'yinmagan bo'lishiga qaramasdan, birikish reaksiyalariga qiyinchilik bilan, almashinish reaksiyalariga osonlik bilan kirisha oladigan, tuzilishida benzol halqasi bo'lgan birikmalar tushuniladi. Bundan tashqari aromatik birikmalar jumlasiga juda ko'p besh va olti a'zoli geterosiklik birikmalar, ferrotsen, siklopropenil ioni va boshqalar mansubdir.

Aromatik birikmalar uchun juda ko'p reaksiyalarning oson borishi, oksidoluvchilar ta'siriga chidamliligi, qo'shbog' uzilishi hisobiga boradigan reaksiyalarning qiyin, vodorodni turli elektrofil agentlarga oson almashinishi kabi hususiyatlar xosdir.

Organik birikmalar aromatik bo'lishlari uchun Xyukkel qoidasi $4n+2$ ($n=0,1,2,3\dots$) ni qoniqtirishi shart, ya'ni molekuladagi π -elektronlar soni 2,6,10 va xokoza bo'lganda molekula aromatik bo'lishi mumkin.

Aromatik birikmalarning sinflanishi. Aromatik birikmalar asosan ikki guruhga – bir benzol halqali va ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadi. Aromatik birikmalar ham aromatik halqadagi vodorodni galogen, gidrosil va boshqa funksional guruhlarga almashganligiga qarab funksional almashgan birikmalarga bo'linadilar. Ko'p benzol halqali aromatik birikmalar ham o'z navbatida, jipslashgan va jipslashmagan ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadilar.

Aromatik birikmalarning manbalari. Aromatik birikmalarning manbalari bo'lib neft, gazkondensati, toshko'mir qatroni va boshqalar xizmat qiladi.

Toshko'mir havosiz, yuqori haroratda ($1000-1200^{\circ}\text{S}$) da qizdirilganda toshko'mirga nisbatan o'rtacha 3 foiz atrofida koks gazi hosil bo'ladi. Bu gaz suyuqlantirilganda hosil bo'ladigan qatron (smola) tarkibida 200 dan ortiq organik birikmalar bo'ladi. Ularning ko'pchiligini aromatik birikmalar tashkil etadi.

Toshko'mir qatroni asosan besh bo'lakka ajratiladi:

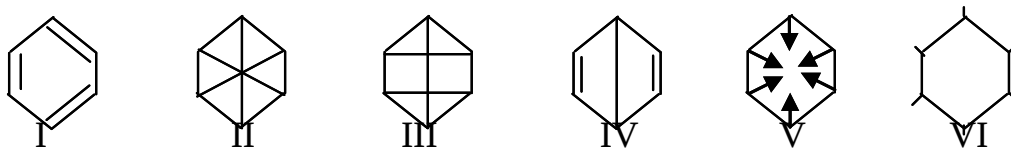
1. 170°S gacha qaynaydigan birikmalar. Bular asosan uglevodorodlardan tashkil topgan bo'ladi va ularni yengil moy deyiladi.
2. $170-230^{\circ}\text{S}$ gacha qaynaydigan bo'lak (o'rtacha moy) – asosan fenol va uning gamologlaridan tashkil topgan.
3. $230-270^{\circ}\text{S}$ orasida qaynaydigan moy (og'ir moy) – asosan naftalin va uning gamologlaridan tashkil topgan.
4. $270-340^{\circ}\text{S}$ – antrasenli moy.
5. Qoldiq.

Bu bo'laklarning har birini dastlab ishqor, so'ngra kislota bilan ishlab qo'shimchalardan tozalanadi.

Aromatik birikmalarning muhim manbai bo'lib neft xizmat qiladi. Neft tarkibida 50, xatto undan ortiq aromatik uglevodorodlar bo'lishi mumkin. Undan tashqari, neft tarkibida sikloalkanlar va alkanlar neftni qayta ishlash vaqtida aromatik uglevodorodlarga oson aylanadilar.

Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi. Aromatik uglevodorodlar $\text{S}_n\text{H}_{2n-6}$, bu yerda $n \geq 6$, umumiy formula bilan ifodalanadi. Aromatik uglevodorodlarning gomologik qatori benzol (benzen) dan boshlanadi.

Benzolning tuzilishi. Benzolni XIX asrning boshlarida Faradey yorituvchi gaz tarkibida borligini aniqlagan. Benzolning tarkibi aniqlangandan so'ng u uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule (I), Klaus (II), Ladenburg (III), Dyurar (IV), Armstrong-Bayer (V), Tile (VI) benzol molekulasini uchun turlicha tuzilish formulalarini taklif etganlar.

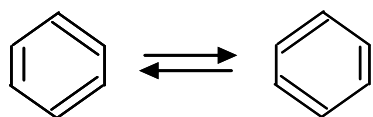


Yuqorida keltirilgan barcha formulalar alohida kamchiliklarga ega. Kekule formulasi bo'yicha benzol halqasidagi barcha uglerodlar orasidagi masofa teng bo'lmasligi kerak. Chunki $\text{C}=\text{C}$ – bog'ning uzunligi $1,34 \text{ \AA}$ ga, $\text{C}-\text{C}$ – bog'ning uzunligi esa $1,54 \text{ \AA}$ ga teng. Benzolning hosil bo'lish issiqligi siklogeksatrien (I) nikiga qaraganda katta.

Kekule taklif etgan formulaga muvofiq benzol oddiy sharoitda bromni biriktirib olmaydi, kaliypermanganatni rangsizlantirmaydi, ya'ni qo'sh bog'li birikmalarning xossalari qaytarmaydi. Kekule formulasi bo'yicha benzolning ikki almashgan hosilalari izomerlarining soni ko'p bo'lishi kerak edi. Kekule ularni izomer deb hisoblaydi:



Lekin bunday izomerlarni xech qachon ajratib olib bo'lmagan. Buning sababini Kekule benzol halqasidagi bog'larning gipotetik assillyatsiyasida deb tushuntiradi, ya'ni



benzolni oksidlovchilar ta'siriga chidamliligi, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qo'shbog'larning borligini inkor etadi. Yuqori bosim, harorat, katalizatorlar ishtirokida vodorod, galogenlar va ozonni biriktirib olishi esa uning tuzilishida 3 ta π -bog'lar mavjudligini isbotlaydi.

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

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

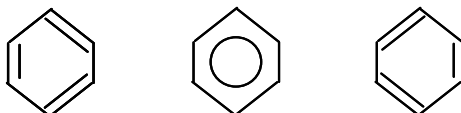
Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» 1,67 ga, ya'ni ($S = S$ bog' tartibi 1 ga teng, $S-S$ da 2 ga, $S = S$ da 3 ga teng) oddiy qo'shbog' va uchbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

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

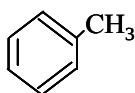
$150,7 \text{ kJ/mol}$ issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

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

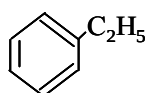
Hozirgi kunda benzol molekulasini ifodalash uchun quyidagi formulalardan shartli ravishda foydalanish mumkin:



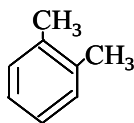
Benzolning bar almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. S_7N_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, S_8N_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



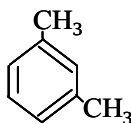
метилбензол



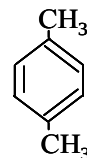
этилбензол



1,2-диметилбензол
орто-ксилол

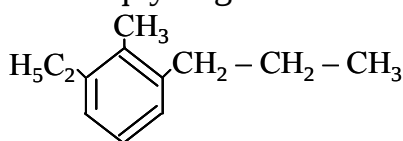


1,3-диметилбензол
мета-ксилол

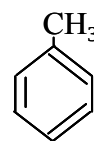


1,4-диметилбензол
пара-ксилол

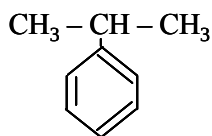
Agar benzol halqasida bir necha radikallar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan joydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



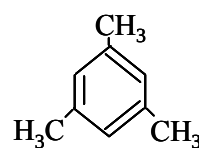
1-metil-2-etil-
5-propilbenzol



1-metil-4-izopropil
benzol, simol

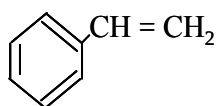


izopropilbenzol
kumol

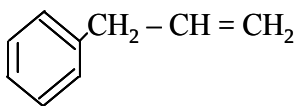


1,3,5-trimetilbenzol
mezitilen

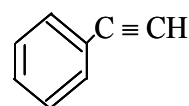
Agar benzol halqasida to'yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa, unday birikmalar quyidagicha nomlanadi:



vinilbenzol
stirol

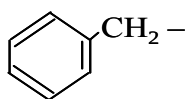


allilbenzol

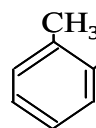


etinilbenzol
fenilasetilen

Benzol – S_6N_6 dan hosil bo'ladigan qoldiqqa – S_6N_5 fenil radikali deyiladi. S_7N_8 dan hosil bo'lgan qoldiq benzil yoki o, m, p-tolillar deyiladi:



benzil



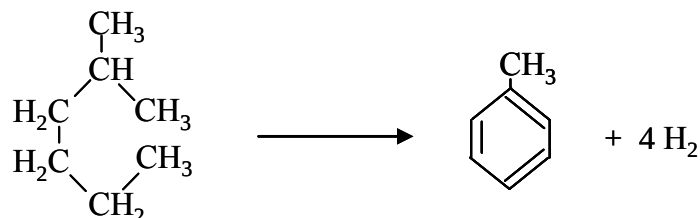
o-tolil

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

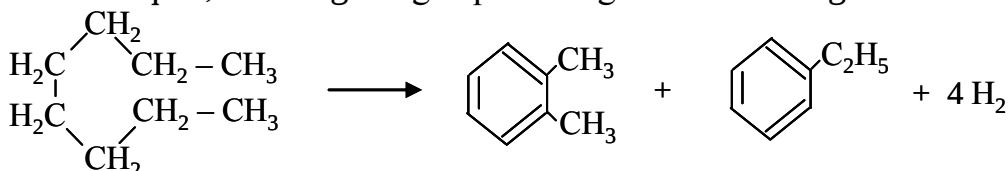
Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

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

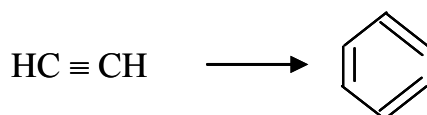
Geksan va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda 4 molekula vodorodni yo'qotib, aromatik uglevodorodlarga aylanadilar:



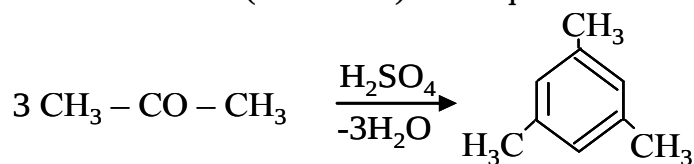
Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochilgan.



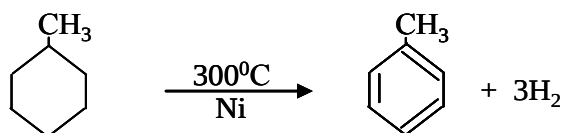
Asetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.



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

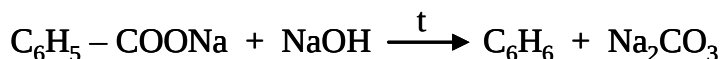


Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:

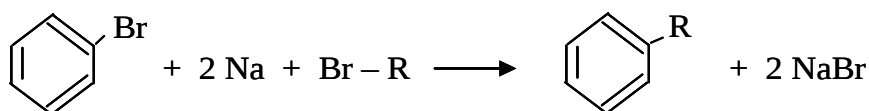


Bu jarayonni rus kimyog'ari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

2-guruh. Aromatik uglevodorodlardan olish. Aromatik karbon kislotalar natriyli tuzlarini quruq o'yuvchi natriy bilan qo'shib qizdirilganda aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi:

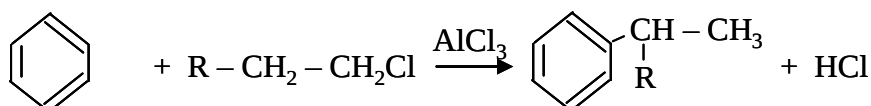


Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

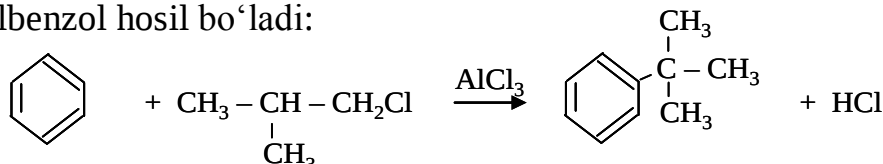


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurs reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

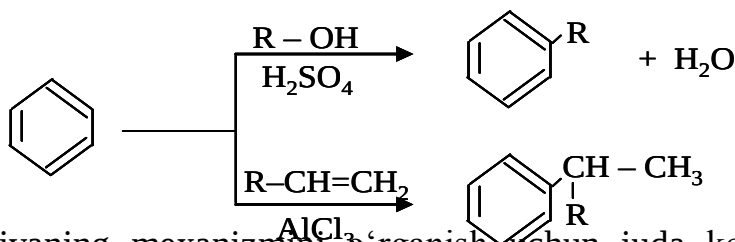
Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1977 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan aluminiy xlorid, aluminiy ftorid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar ta'sir ettirishga asoslangan:



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



Bu reaksiyada alkillovchi agent sifatida spirtlar va olefinlardan foydalanish mumkin. Bunda katalizator sifatida aluminiy xloriddan tashqari konsentrlangan sulfat, ortofosfat, polifosfor, ftorid kislotalardan foydalanish mumkin:



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

Aromatik uglevodorodlar olishning yana bir necha usullari mavjud. Sanoatdagi ahamiyati kam bo'lganligi sababli bu usullar ustida to'xtalib o'tirmaymiz.

Fizik xususiyatlari. Aromatik uglevodorodlar asosan suyuqliklar bo'lib, kam holatlarda qattiq holda mavjud bo'ladilar. O'tkir xidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori. Masalan, benzol 80,1⁰S da, geksan esa 68,8⁰S qaynaydi.

Bir xil radikalli izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekular massasining har bir –SN₂-guruhiga ortishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30⁰S ga ortishiga sabab bo'ladi.

Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichlari asiklik va alisiklik birikmalarnikiga nisbatan katta.

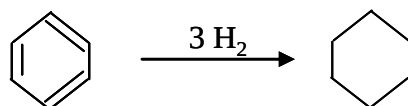
Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

Aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari

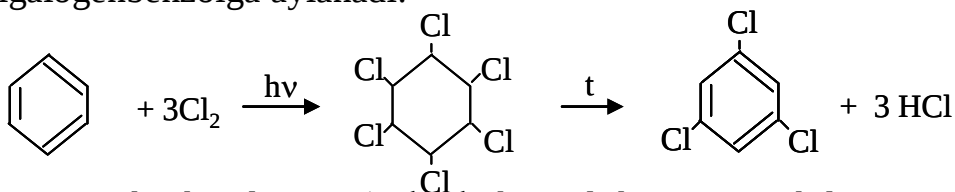
Aromatik uglevodorodlar	Suyuqlanish harorati, °S	Qaynash haroratlari, °S	Zichligi
Benzol	+5,4	80,1	0,8790
Metilbenzol	-92	110,5	0,8669
1,2-Dimetilbenzol	-28	144,4	0,8802
1,3-Dimetilbenzol	-53	139,1	0,8642
1,4-Dimetilbenzol	+13	138,4	0,8610
Etilbenzol	-95	136,1	0,8669
1,2,3-Trimetilbenzol	-25,4	176,1	0,944
Propilbenzol	-99,5	159,0	0,9618
1-Metil-4-izopropilbenzol	-67,2	177,2	0,8579

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

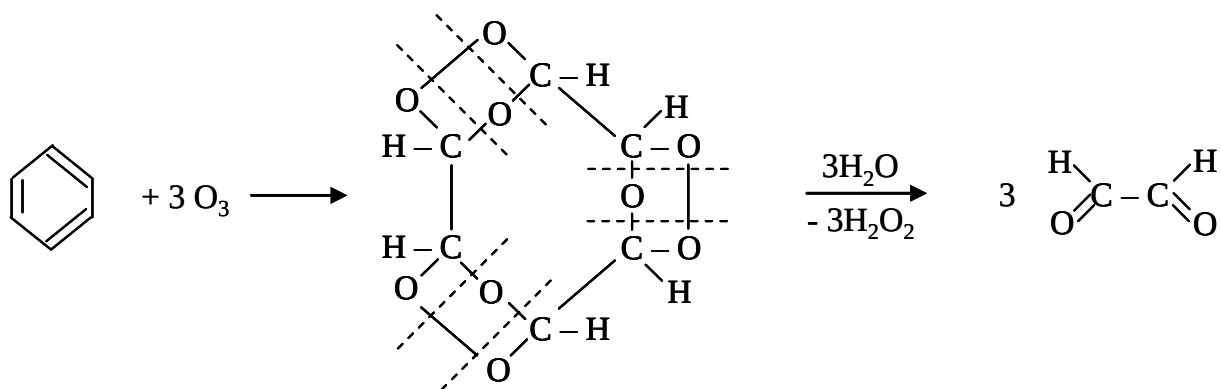
Birikish reaksiyalari. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°S), bosim (200-300 atm) va Ni, Pt, yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



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



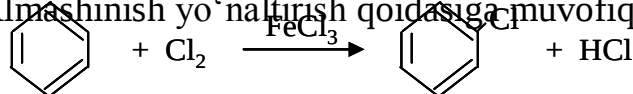
To'yinmagan birikmalarga o'xshash benzol ham ozon bilan ozonidlarni hosil qiladi. Hosil bo'lgan triozonidga suv bilan ta'sir etirilganda 3 molekula glioksalga parchalanadi:



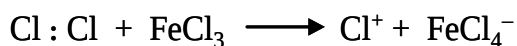
Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'yinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

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

Galogenlash. Benzolga temir-(III)-xlorid katalizatori ishtirokida xlor yoki brom bilan ta'sir etilganda benzoldagi vodorodlar ketma-ket galogen atomiga almashina boradi. Almashinish yo'naltirish qoidasiga muvofiq boradi.

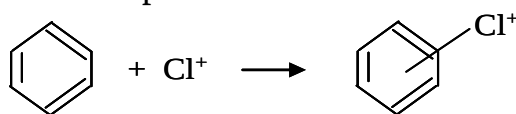


Temir xlorid ishtirokida xlor geterolitik parchalanishga uchraydi:

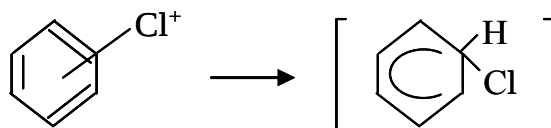


So'ngra reaksiya uch bosqichda sodir bo'ladi.

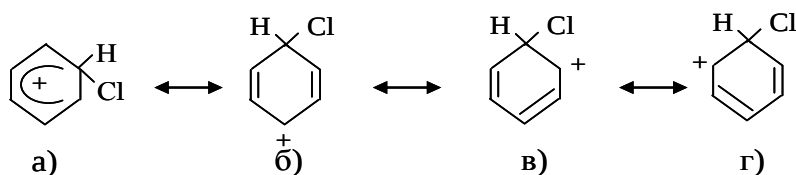
a) π -Kompleks hosil bo'lishi. Cl^+ - ioni benzol halqasidagi π -elektronlar bilan o'zaro ta'sir etadi. Natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



b) δ -Kompleksning hosil bo'lishi. δ -Kompleks elektrofil agent benzoldagi birorta uglerod atomiga hujum qiladi va oraliq δ -kompleks (karbokation) hosil qiladi:

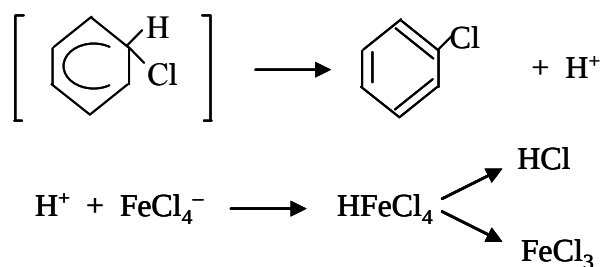


δ -kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

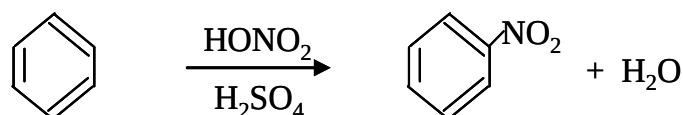


π -Kompeksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ -Kompleks aromatik hususiyatga ega emas.

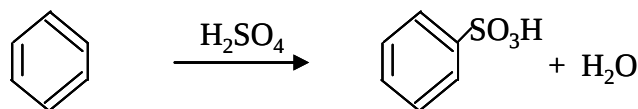
Oxirgi bosqichda δ -kompleksdan proton H^+ ko'rinishida ajralib chiqadi va oxirgi mahsulot hosil bo'ladi:



Nitrolash. Benzol va uning gomologlariga 50-60°C da konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan ta'sir etilganda aromatik nitrobirikmlar hosil bo'ladi:

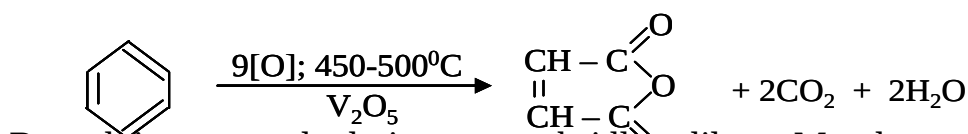


Sulfolash reaksiyasi. Aromatik uglevodorodlarga massa ulushi 65% dan yuqori bo'lgan sulfat kislota bilan ta'sir etilganda tegishli sulfokislotalar hosil bo'ladi:

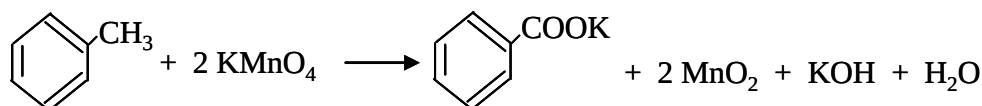


Yuqoridagi uchta reaksiya aromatik uglevodorodlarning qolgan sinf birikmalaridan farqlaydi.

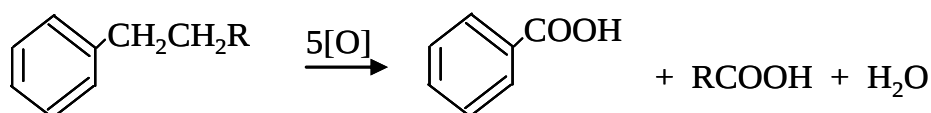
Oksidlanish reaksiyasi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Oddiy sharoitda benzolga kaliypermanganat, vodorod peroksid, xrom aralashmasi kabi oksidlovchilar ta'sir etmaydi. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein angidridini hosil qiladi:



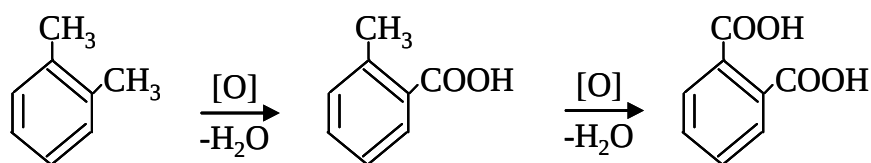
Benzolning gomologlari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislota hosil qiladi:



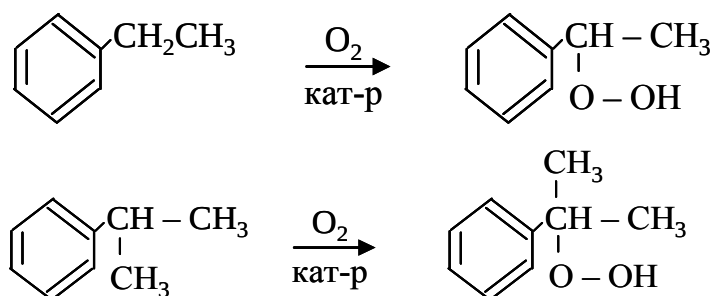
Agar benzol halqasida normal tuzilishga ega bo'lgan uzun radikal bo'lsa, bunday moddani oksidlash natijasida oxirgi mahsulot sifatida faqat benzoy kislota hosil bo'ladi:



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



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



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

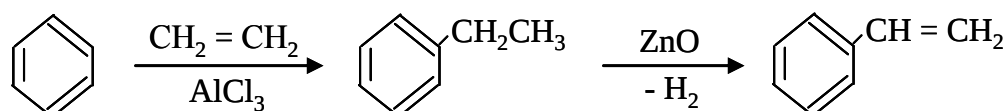
Aromatik uglevodorodlarning alohida vakillari. Benzol $-80,1^\circ\text{S}$ da qaynaydigan, $5,4^\circ\text{S}$ suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik, suv bilan azeotrop hosil qiladi. Sanoatda malein angidridi, xlorbenzol, nirtobenzol, sintetik yuvuvchi vositalar, bo'yoqlar va boshqa qimmatbaho birikmalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Toluol $-110,5^\circ\text{S}$ da qaynaydigan, -92°S suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik. Sanoatda asosan benzoy kislota, trinitrotoluol, benzolxlorid va boshqalar olishda ishlatiladi.

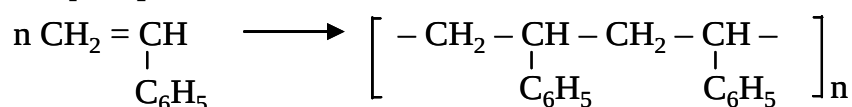
Ksilollar. Ksilollar asosan neft tarkibidan ajratib olinadi. Ftal kislotalar va ular asosida lak-bo'yoqlar, sintetik tolalar (lavsan) olishda ishlatiladi.

Etilbenzol $136,1^\circ\text{S}$ da qaynaydigan suyuqlik. Sanoatda benzolni suvli aluminiy xlorid ishtirokida etilen bilan alkillab olinadi va asosan vinilbenzol (stirol) olish uchun ishlatiladi.

Yon zanjirda to'yinmagan radikal tutgan aromatik uglevodorodlar. Yon zanjirda to'yinmagan radikal tutgan aromatik uglevodorodlarning eng oddiy vakili vinilbenzol (stirol)dir. Stirol 146°S da qaynaydigan suyuqlik. Sanoatda stirolni asosan quyidagi sxema bo'yicha olinadi:



Stirol uzoq saqlanganda yoki katalizatorlar ta'sirida qattiq shaffof massa (polistirol) hosil qilib polimerlanadi.



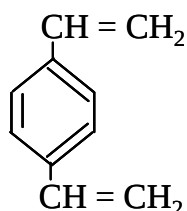
n-ning miqdori 5000 gacha bo'ladi.

Stirolga turli molekularlar Markovnikov qoidasiga muvofiq ravishda birikadi:



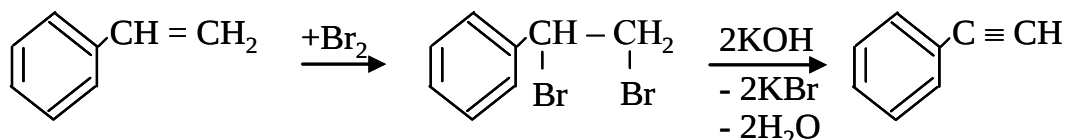
Fenil guruhi ta'sirida qo'shbog'ning nukleofil hususiyati ortadi. Shuning uchun stirolga spirtlar va boshqa molekularlar alkenlarga qaraganda oson birikadi.

Stirol sanoatda asosan plastik massalar, kauchuk va boshqalar olishda ishlatiladi.



n-divinilbenzol qimmatli monomer bo'lib, undan olinadigan to'rsimon polimerlar ion almashtiruvchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Fenilasetilen $\text{S}_6\text{N}_5 - \text{S} \equiv \text{SN}$, o'ziga xos hidga ega bo'lgan suyuqlik stirolga brom biriktirib, so'ng degidrobromlash orqali hosil qilinadi:



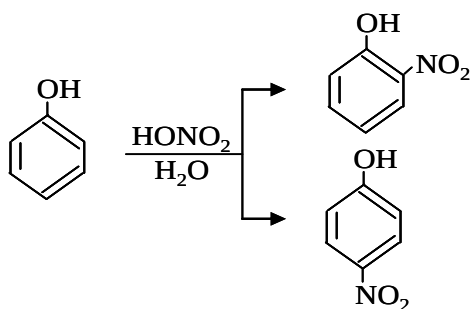
Fenilasetilen asetilen birikmalar uchun xos deyarli barcha hususiyatlarni takrorlaydi.

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

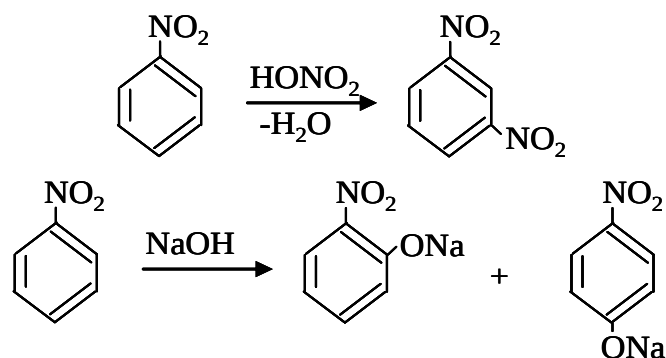
Agar, benzol halqasidagi vodorodlardan biri, biror-bir funksional guruh bilan almashgan bo'lsa, keyingi ta'sir etayotgan reagentning qaysi vodorod bilan almashinishi uch xil omilga bog'lik bo'ladi:

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

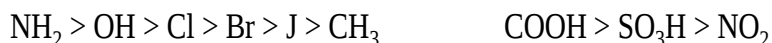
Agar benzol halqasida elektrodonor guruhlar $-\text{NH}_2$; $-\text{ON}$; $-\text{F}$; $-\text{Br}$; $-\text{J}$; $-\text{CH}_3$ (bularni birinchi tur o'rinbosari deyiladi) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda almashinish o- va p-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:



Agar benzol halqasida elektroakseptor guruhlar $-\text{SOON}$; $-\text{SO}_3\text{N}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{NO}$ (ikkinchi tur oʻrinbosarlari) boʻlsa, taʼsir etayotgan reagent elektrofil agent boʻlsa, almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga; taʼsir etayotgan reagent nukleofil agent boʻlsa, almashinish o- va n-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.



Beylshteyn va Gollemanlar tajribalar natijasida oʻrinbosarlarning yoʻnaltirish taʼsirini oʻrganib, quyidagi xulosaga keldilar. Oʻrinbosarlarning yoʻnaltirish qobiliyati quyidagicha oʻzgaradi:

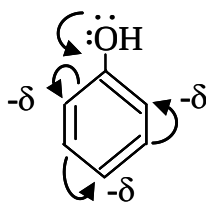


Yoʻnaltirish qoidasi muhim xarakterga ega emas. Birinchi tur oʻrinbosarlari taʼsirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomer ham hosil bulishi yoki, aksincha, ikkinchi tur oʻrinbosarlari taʼsirida m-izomer bilan bir qatorda o- va p-izomerlar ham hosil boʻlishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda kam boʻladi. Shuning uchun reaksiyaning bosh yoʻnalishini asos qilib olinadi. Masalan, toluolni nitrolashda 62% orto-, 33,5% para va 4,5 meta-nitrotoluol hosil boʻladi. Meta-nitrotoluolning miqdori o- va p-nitrotoluolnikiga qaraganda juda kam boʻlganligi sababli u hisobga olinmaydi.

3. Reaksiya sharoitining taʼsiri. Reaksiya sharoitini ozgina oʻzgarishi yoʻnaltirishga katta taʼsir etmaydi. Lekin hosil boʻlayotgan izomerlarning nisbatiga taʼsir etish mumkin. Yoʻnaltirishga haroratning taʼsiri katta boʻladi. Masalan, toluolni oddiy sharoitda bromlashda asosan – bromtoluol hosil boʻladi. Uni 400⁰S da bromlashda 20% orto-, 57% para- va 23% meta-bromtoluol hosil boʻladi. 630⁰S da esa izometriyalarning nisbati-18,8; 21,2 va 59,9% boʻladi.

Yoʻnaltirishga katalizator ham katta taʼsir etmaydi.

Xozirgi zamon elektron nazariyasi nuqtai nazaridan yoʻnaltirish qoidasini quyidagicha tushuntirish mumkin. Birinchi tur oʻrinbosarlari taʼsirida benzol



halqasida elektron buluti ning zichligi quyidagicha oʻzgaradi. Masalan, benzol halqasida $-ON$ guruh boʻlsa:

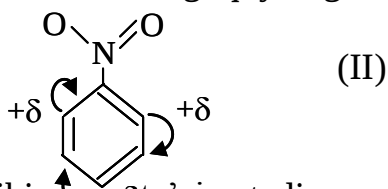
(I)

I-shakldan koʻrinib turibdiki, $-ON$ guruh taʼsirida benzol halqasidagi o- va p-hoʻlatlarda elektron bulutining zichligi ortadi, m-holatda esa kamayadi. Shuning uchun taʼsir etayotgan reagent elektrofil agent boʻlsa, u o- va p-hoʻlatlarga xujum qiladi va π va δ -komplekslar orqali u yerdagi vodorod bilan oson almashadi.

Agar taʼsir etayotgan reagent nukleofil agent boʻlsa, m-holatdagi vodorod bilan almashinishi kerak edi. Lekin birinchi tur oʻrinbosarlari taʼsirida benzol halqasidagi meta-holat vodorodlari almashinadigan jarayonlar mavjud emas.

Benzol halqasida birinchi tur oʻrinbosarlari boʻlsa, ular benzol halqasining umumiy faolligini oshiradilar va elektrofil almashinish reaksiyalarini yengillashtiradilar.

Agar benzol halqasida ikkinchi tur oʻrinbosarlari (masalan, $-NO_2$ guruh) boʻlsa, u holda halqadagi elektron buluti zichligi quyidagicha oʻzgaradi:



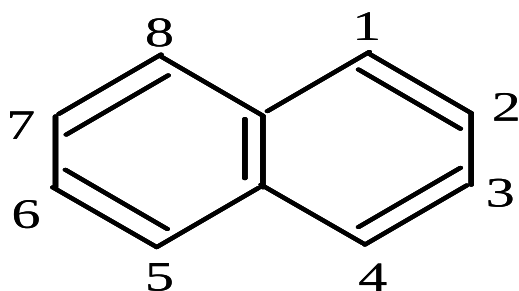
(II)

II-shakldan koʻrinib turibdiki, agar taʼsir etadigan reagent elektrofil agent boʻlsa, almashinish meta-holatga, nukleofil agent boʻlsa, orta- va para-hoʻlatlardagi vodorodlar hisobiga boradi.

Jipslashgan koʻp yadroli aromatik uglevodorodlar

Jipslashgan koʻp yadroli aromatik uglevodorodlarga naftalin va antrasen misol boʻladi. Naftalin va uning hosilalari toshkoʻmir smolasining 230-270⁰S da qaynaydigan boʻlagidan ajratib olinadi. Naftalinning tarkibi 1838-yilda A.A. Voskresenskiy tomonidan, tuzilishi esa 1866 yilda Erlenmeyer tomonidan aniqlangan.

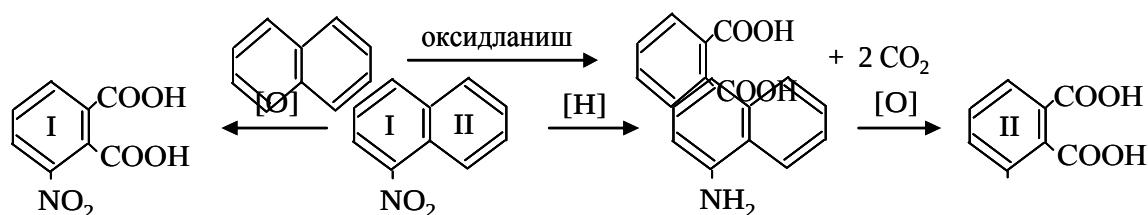
Naftalinning tuzilishi. Naftalinning ikki benzol halqasidan tashkil topgan. Naftalin halqasi quyidagicha ifodalanadi:



1,4,5,8- α ; 2,3,6,7-holatlar β -holat deyiladi

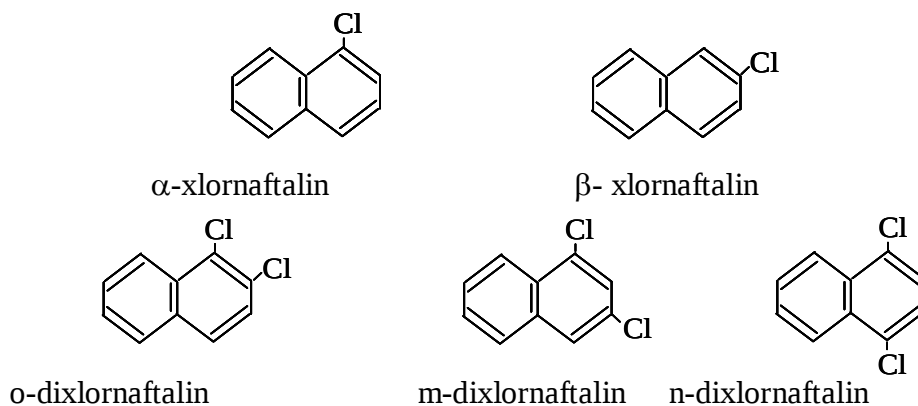
Naftalinni tuzilishi quyidagicha aniqlanilgan. Naftalinni oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi. Bu naftalindagi bitta halqa benzol halqasi ekanligini ko'rsatadi. Naftalinni nitrolab, so'ngra oksidlaganda esa 3-nitroftal kislota hosil bo'ladi.

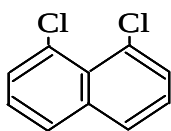
Nitronaftalinni qaytarilganda naftilamin hosil bo'ladi. Naftilamin oksidlanganda ftal kislota aylanadi. Bunda nitroguruh bo'lgan benzol halqasi oksidlanadi va nitroguruh bo'lmagan benzol halqasi oksidlanmay qoladi. Bu reaksiyalar naftalinni ikkita benzol halqasidan tashkil topganligini ko'rsatadi:



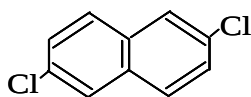
1,5- va 2,6-ikki almashgan naftalinlarning dipol momentlarining mavjud emasligi naftalindagi ikkala benzol halqasini ham bir tekislikda yotishligini ko'rsatadi.

Naftalinning bir almashgan hosilasining 2 ta izomeri, 2-almashgan hosilasining esa 5 ta izomeri bor, masalan:





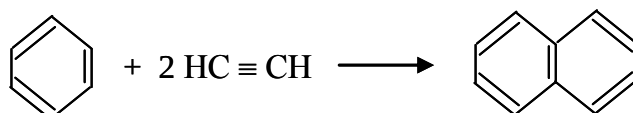
peridi-
dixlornaftalin



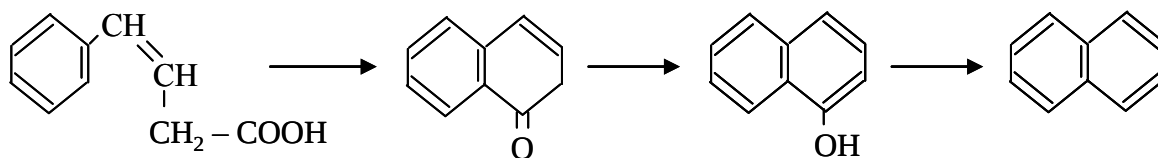
amfidixlornaftalin

Olinish usullari. Naftalin asosan toshko‘mir smolasidan ajratib olinadi. Uni laboratoriya sharoitida quyidagi usullar bilan olish mumkin.

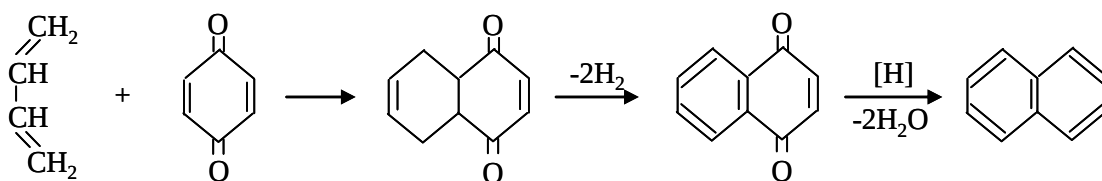
1. Benzol bilan asetilen aralashmasini yuqori haroratda katalizator ustidan o‘tkazilganda naftalin hosil bo‘ladi:



2. Fenilizokroton kislota qizdirilganda naftal hosil bo‘ladi, Naftalni qaytarib esa naftalin olinadi:



3. Divinil bilan xinonni biriktirib, so‘ngra degidrogenlab va qaytarilganda ham naftalin hosil bo‘ladi:

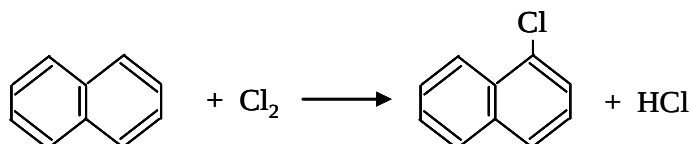


Fizik xossalari. Naftalin 80⁰S da suyuqlanadigan kristall modda, uchuvchan.

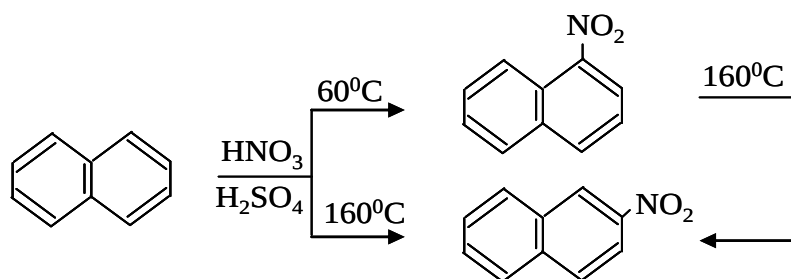
Kimyoviy xossalari. Naftalin benzol kabi almashinish va birikish reaksiyalariga kirishadi.

Almashish reaksiyalari. Naftalin almashish reaksiyalariga birikish reaksiyalariga qaraganda oson kirishadi. Past haroratda (60-80⁰S) α-holatdagi, yuqori haroratda (160-180⁰S) esa β-holatdagi vodorodlar almashinadi.

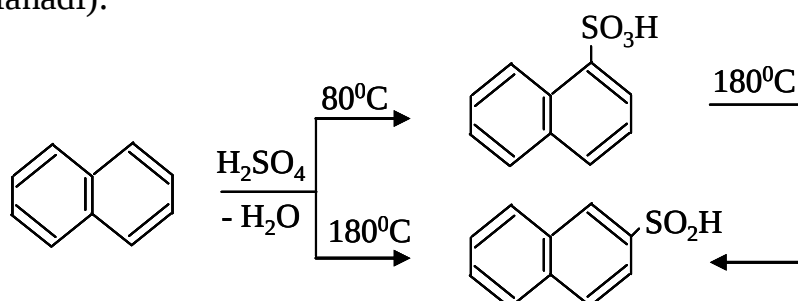
1. Naftalinga galogenlar bilan ta’sir ettirilganda α-galogennaftalin hosil bo‘ladi. Bunda 5% atrofida β-izomer hosil bo‘ladi:



2. Naftalin 80⁰S nitrolanganda α-nitronaftalin, 160⁰S da β-nitronaftalin hosil bo‘ladi:

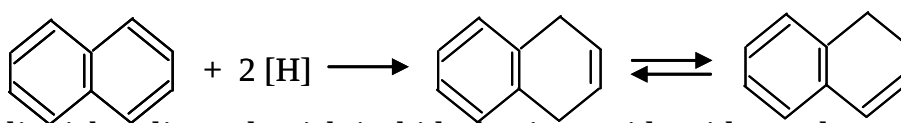


3. Naftalinga sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 80°S da α -naftalin sulfokislota, 180°S da esa β -naftalin sulfokislota hosil bo'ladi. α -Naftalin sulfokislota 160°S da qizdirilganda sulfoguruh α -holatdan β -holatga ko'chadi (nigratsiyalanadi):

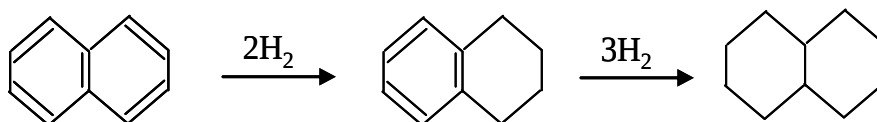


Naftalin sulfokislota muhim buyoqlar olish uchun qimmatli xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

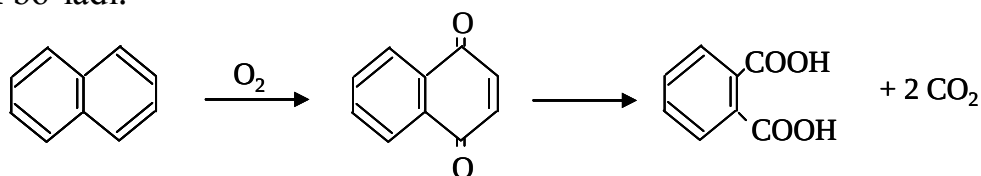
Birikish reaksiyalari. Naftalin benzolga qaraganda kam to'ynmagan birikmadir. Uni benzoldan farqli vodorod bilan ajralib chiqish vaqtida gidrogenlash mumkin. Naftalinga amil spirti va natriy bilan ta'sir ettirilganda, dastlab 1,4-digidronaftalin hosil bo'ladi, hosil bo'lgan 1,4-digidronaftalin juda oson 1,2-digidronaftalinga izomerlanadi:



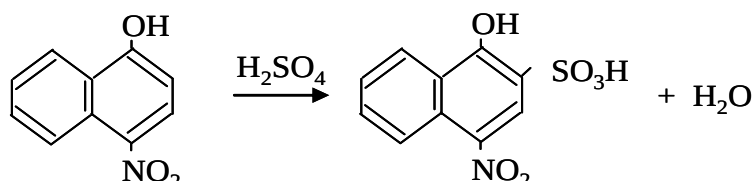
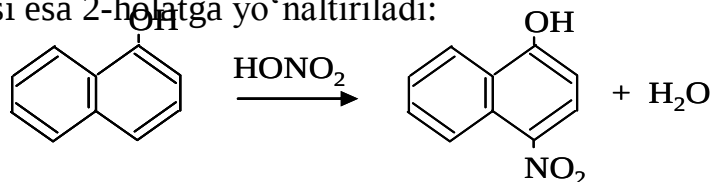
Naftalinni katalizatorlar ishtirokida bosim ostida gidrogenlanganda tetralin va dekalin hosil bo'ladi:



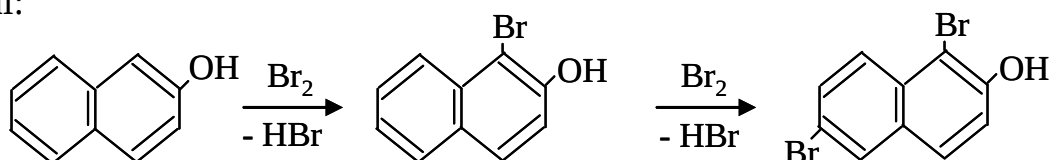
Oksidlanishi. Naftalinni sekin astalik bilan oksidlanganda 1,4-naftaxinon, katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi.



Naftalin halqasida yo‘naltirish qoidasi. 1. Agar naftalin halqasida α -holatda birinchi tur o‘rinbosarlari (galogenlardan tashkari) bo‘lsa va ta’sir etayotgan reagent elektrofil agent bo‘lsa, u holda yangi ta’sir etayotgan reagent 4-holatga, keyingisi esa 2-holatga yo‘naltiriladi:



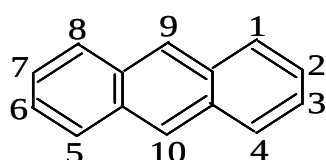
2. Agar β -holatda birinchi tur o‘rinbosari va ta’sir etayotgan reagent galogen bo‘lsa, almashinish dastlab birinchi, so‘ngra 6-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:



3. Agar naftalindagi bitta benzol halqasidagi α - va β -holatlarda ikkinchi tur o‘rinbosarlari yoki galogen bo‘lsa, yangi ta’sir etayotgan o‘rinbosar ikkinchi halqadagi α -holatdagi vodorod bilan almashinadi:

Antrasen

Antrasenning tuzilishida 3 t benzol halqasi ishtirok etadi.



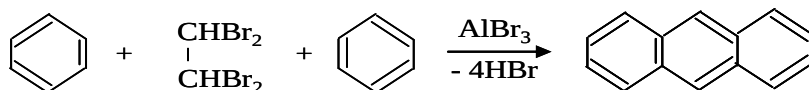
1,4,5,8-holatlar α -holat

2,3,6,7-holatlar β -holat

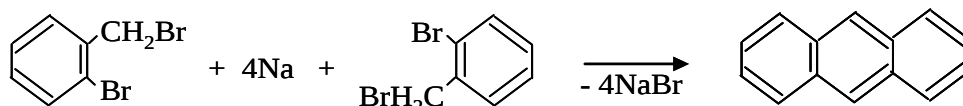
va 9,10-holatlar γ -(mezo)-holat deb ataladi.

Olinish usullari. Antrasen texnikada toshkumir smolasining 300-350⁰S da qaynaydigan bo‘lagidan ajratib olinadi. Toshko‘mir smolasi tarkibida 0,25-1,0% antrasen bo‘ladi.

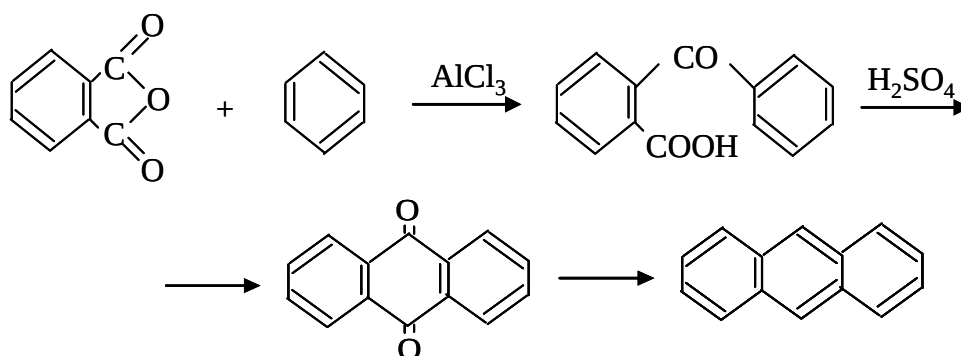
Antrasen sintetik usulda 1,1,2,2-tetrabrometan va benzoldan Fridel - Krafts reaksiyasi yordamida olish mumkin:



Ikki molekula o-brombenzilbromiddan Fittig reaksiyasi yordamida hosil qilish mumkin:

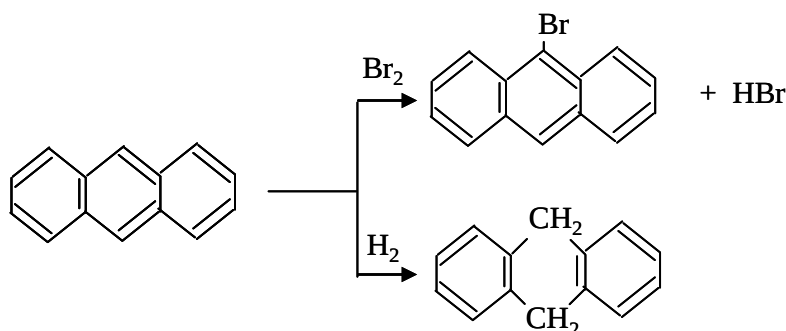


Bulardan tashkari, antretsenie ftal angidridiga benzol ta'sir ettirib ham hosil qilish mumkin:

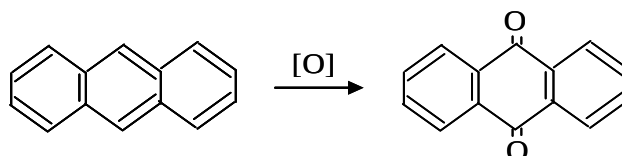


Fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari. Antrasen 2130S da suyuqlanadigan kristall modda. Uning molekulasidagi 3 ta benzol halqasi bir tekislikda yotadi.

Antrasen naftalinga nisbatan ham to'yinmagan, kimyoviy jarayonlarga osongina kirisha oladi. γ -Holatdagi vodorodlar brom, nitro-, sulfoguruhlar bilan osongina almashina oladi. Unga vodorod bilan ta'sir etilganda 9,10-digidroantrasenni hosil qiladi. Malein angidridi bilan dien sintezi reaksiyasiga kirishadi:



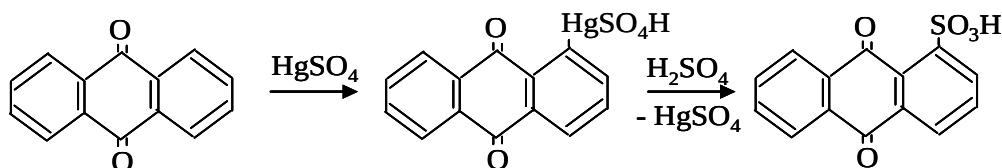
Antrasen oksidlovchilar ta'sirida antraxinonni hosil qiladi:



Antraxinon 285⁰S da suyuqlanadigan sariq kristall modda. Elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinlik bilan kirishadi. Unga sulfat kislota xatto 259⁰S da ham qiyin ta'sir etadi. 25-40% li oleum bilan 140⁰S da ta'sir etilganda β -antraxinon sulfokislotani hosil qiladi.

Antraxinonga simob ishtirokida sulfat kislota bilan ta'sir etilganda antraxinon 1-sulfokislota va 1,5- 1,8-disulfokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.

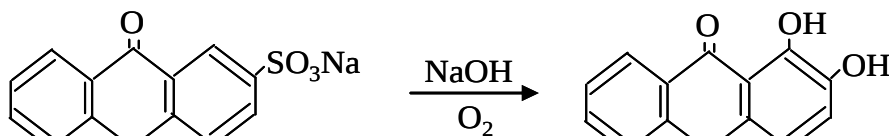
Antraxinon ishqorlar ishtirokida benzoy kislota hosil qilib parchalaydi:



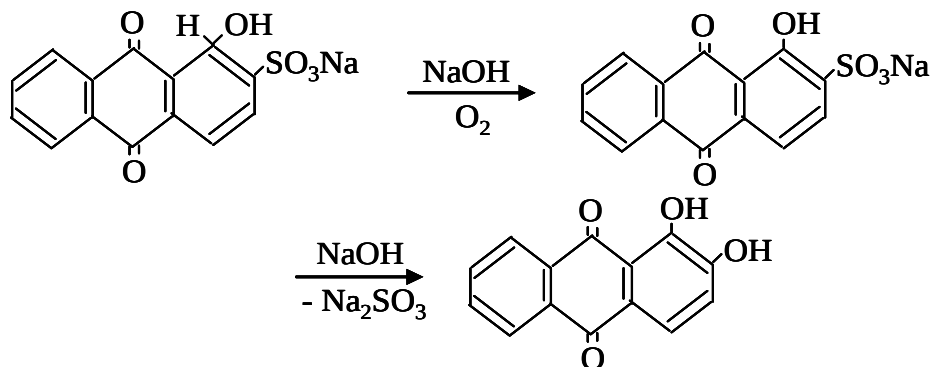
O'simliklar, zamburg'lar xashoratlarda antraxinonning ellikdan ortiq hosilalari borligi aniqlangan. Ularning barchasi ranglidir.

Antroxinon hosilalari orasida alizarin katta ahamiyatga ega.

Alizarin 1,2-dioksiantraxinon antraxinon 2-sulfokislotani ishqor bilan suyuqlantirib olinadi:



Bu reaksiyada antroxinon sulfonatni ishqor bilan suyuqlantirilishi bilan birga vodorodning gidroksil guruhi bilan almashinishi ham sodir bo'radi.



Bu reaksiyada oksidlovchi sifatida natriy nitrat yoki natriy xlorat ishlatiladi.

Alizarin qovoq sariq tusli kristall modda. U gazmollarni aluminiy birikmalari ishtirokida to'q qizil, temir birikmalari ishtirokida esa qizil ranga buyaydi.

Alizarinni toshkumir smolasi asosida sintetik usulda olishning yaratilishi kimyo texnologiyasida qilingan yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi.

Nazorat savollari

1. Aromatik hossa nimalardan iborat?
2. Aromatik birikmalarning qaysi tabiiy man'balarini bilasiz?
3. Benzol halqasini tuzilishida yopiq zanjir va qo'shbo'g'lari borligi qanday isbotlanishi mumkin? Misollar keltiring.
4. Sikllash va aromatlash reaksiyalari nima? Misollar keltiring.
5. Benzol gomologlari bir-biridan qaysi tuzilishlari bilan farq qiladi? Misollarda isbotlang.
6. Benzol halqasidagi yo'naltirish qoidasi nimalardan iborat va u nimalarga bog'liq? Misollar keltiring.
7. Benzol halqasidagi birinchi va ikkinchi tur yo'naltiruvchilar nima? Misollar keltiring.
8. Aromatik birikmalar qaysi maqsadlar uchun ishlatiladi? Misollar keltiring.
9. Ko'p yadroli aromatik birikmalar qanday tuzilishlarga ega bo'lishi mumkin?
10. Qaysi konserogen moddalarni bilasiz?
11. Trifenilmetan guruhi bo'yagichlari deb qanday moddalarga aytiladi?

Tayanch so'z va iboralar

Benzol, antiaromatik, aromatiklik, orto-, meta-, para, assilyatsion gipoteza, delokallashgan, ekvivalent, alkil benzollar, yadroviy izomeriya, holat izomeriyasi, fenil, arillar, yengil moy, o'rtacha moy, og'ir moy, anterasen moy, kuyindi, neftni

aromatlash, degidrosiklizatsiya, degidrosikllash, Klemenson usuli, toluol, ksilollar, lavsan, etilbenzol, stirol, izopropilbenzol, delokollashgan, yo‘naltirish qoidasi, birinchi tur o‘rinbosarlar, ikkinchi tur o‘rinbosalar, elektrofil, nukleofil, mos orientatsiya, moslashmagan orietatsiya, induksion va izomer-uzviy bog‘liqlik, difenil, trifenilmetan, naftalin, peri, amfi, antrasen, fenantren, alizarin.

III-bob UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomini galogen atomlariga almashinishidan hosil bo‘lgan birikmalarga uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi. Shuning uchun ular to‘yingan va to‘yinmagan, bir va ko‘p galogenli hosilalarga bo‘linadilar.

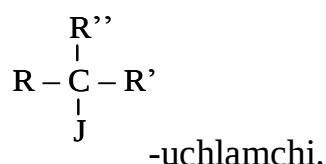
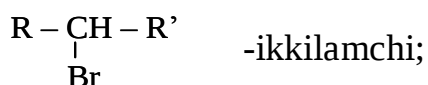
3.1. To‘yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalari

Ma‘ruza rejası:

1. *To‘yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari (galogenalkanlar)*
2. *Fizik va kimyoviy xossalari*
3. *Ayrim vakillari*
4. *Digalogenli hosilalar*
5. *Poligalogenli hosilalar*
6. *To‘yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari*
7. *Aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari*

To‘yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalarini galogen alkillar deb ataladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi $S_nH_{2n+1}X$.

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



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

Galogen alkillarning nomlanishi

Галоген алкиллар- нинг формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
CH_3Cl	Метил хлорид	Хлор метан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	Этил бромид	Бром этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$	Пропил йодид	1-йод пропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{J} \end{array}$	Изопропил йодид	2-йод пропан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	Бутил фторид	1-фтор бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Иккиламчи бутил хлорид	2-хлор бутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Учламчи бутил бромид	2-метил-2-бром пропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{J} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Бирламчи изобутил йодид	2-метил-1-йод пропан

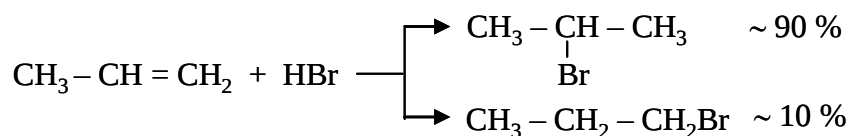
Олиnish usullari. Galogen alkillarni to‘yingan va to‘yinmagan uglevodorodlardan, to‘yingan bir atomli spirtlardan olish mumkin.

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



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

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



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

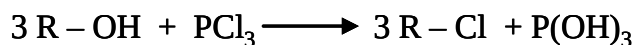
a) galoid vodorodlar ta'siri:



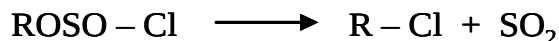
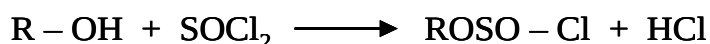
yoki



b) fosforning galogenli hosilalarning ta'siri:



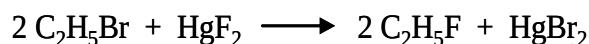
v) spirtlardan galogen alkillar olishda eng qulay usul ularga tionil xlorid bilan ta'sir etish hisoblanadi:



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

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

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



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

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

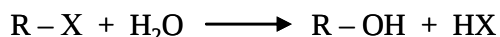
Infraqizil spektrlarda S-F bog'lanishi $1000-1350\text{cm}^{-1}$, S-S bog'lanishi esa $600-800\text{cm}^{-1}$ to'lqin uzunligiga mos xarakterli chiziqlik hosil qiladilar.

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

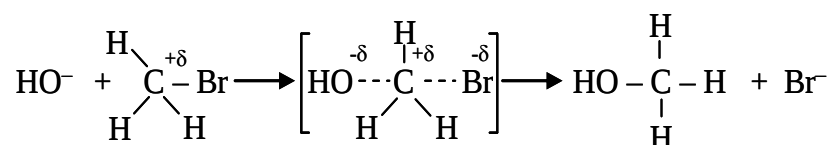
Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Galogen alkillarning gidrolizi.

Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



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

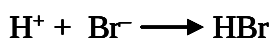
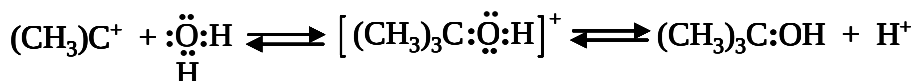
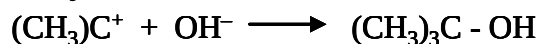


Bunda reaksiyaning tezligi gidroskil ionlari, galogen ionlar va galogen alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni



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

Dissotsialanish monomolekulyar jarayon bo'lib, juda sekin boradi. Buning natijasida karboniy ioni (SN_3) S^+ hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan karboniy ioni erituvchi molekulasi bilan juda tez ta'sirlashadi:

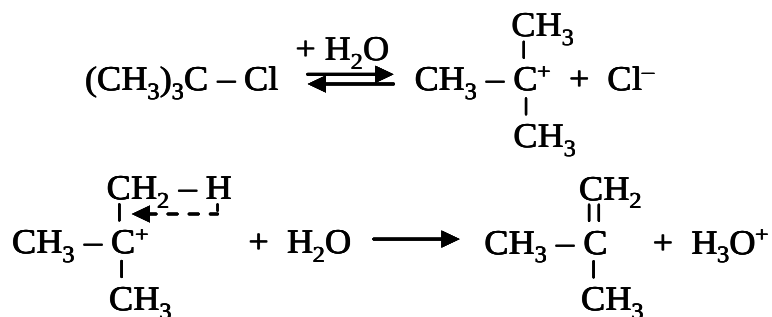


Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi va faqat galogenli alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni



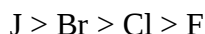
Galogenalkillarning gidrolizi yuqorida ko'rib chiqilganidan boshqacha yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunda jarayon galogen alkillardan galogen vodorodlar ajralib chiqishi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayonlar Y_e1 (monomolekular elimirlash, ya'ni ajralib chiqish) yoki Y_e2 (biomolekular) mexanizm orqali sodir bo'ladi.

Jarayon Y_e1 mexanizm bo'yicha sodir bo'lganda qandaydir reagent (ta'sir etuvchi) bo'lishi talab etilmaydi, ammo unda ion hosil qiluvchi erituvchi bo'lishi shart. Jarayonni quyidagi tenglamalar ko'rinishida ifodalash mumkin:



Ye₁ mexanizm bo'yicha galoidvodorod ajraladigan jarayonlar ko'pincha S_{N1} mexanizm bilan boruvchi nukleofil almashinish jarayonlar bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Alkil guruhining tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lishi, olefin hosil bo'lish unumining ortishiga sabab bo'ladi.

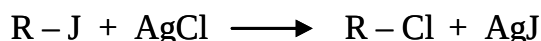
Nukleofil almashinish jarayonida galoidlarning almashinish faolligi quyidagi tartibda o'zgaradi:



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

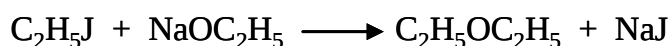


3. Tegishli sharoit yaratilgan taqdirda (erituvchi, harorat va boshqalar) galogen alkillardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomi bilan almashtirish mumkin:



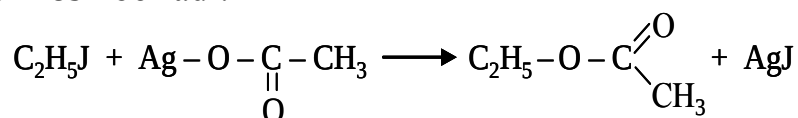
Bunda dastlabki galogen alkil hamda ularga ta'sir etayotgan tuzlar va jarayon natijasida hosil bo'layotgan moddalarning eruvchanligi hisobga olinadi.

4. Galogen alkillarga alkogolyatlar bilan t'sir etilganda oddiy efirlar hosil bo'ladi:

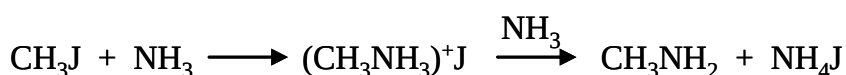


Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorodlar hosil bo'ladi.

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

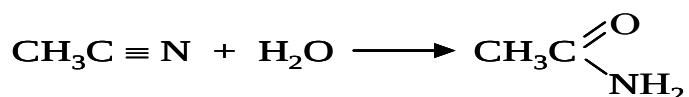
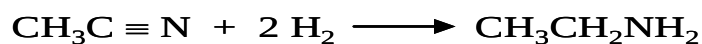
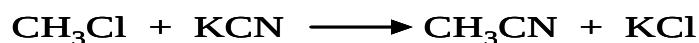


6. Galogen alkillar ammiak va uning hosilalari bilan o'zaro ta'sir etib, aminobirikmalarni hosil qiladilar:

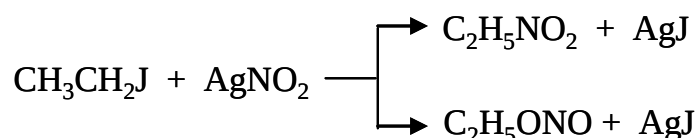


Qo'shimcha mahsulot sifatida bu holda ikkilamchi, uchlamchi aminlar, to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi.

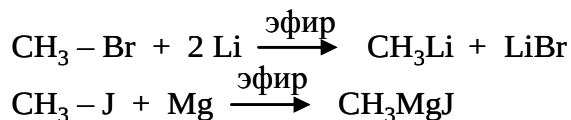
7. Galogen alkillarning sianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siri natijasida nitril va izonitrillar hosil bo'ladi. Nitril va izonitrillar aminobirikmalar, kislota amidlari va kislotalar olishda xom ashyo bo'lganligi sababli jarayon katta ahamiyat kasb etadi:



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



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

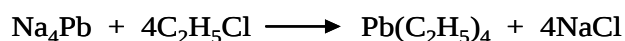


Keyingi jarayoni Grinyar kashf etgan bo‘lib, u shu jarayonni kashf etib o‘rgangani uchun halqaro Nobel mukofotiga sazovor bo‘lgan. SN_3MgJ – Grinyar reaktivi deb yuritiladi.

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



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



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

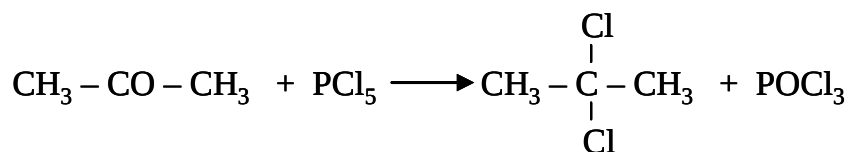
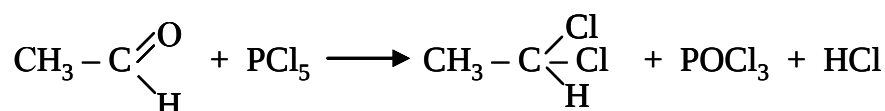
3.2. To‘yingan uglevodorodlarning ikki va ko‘p galogenli hosilalari

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

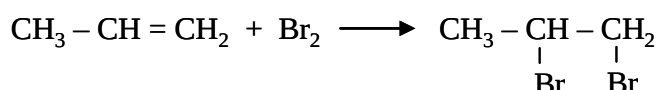
Формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
CH ₂ Cl ₂	Метилен хлорид	Дихлор метан
CHCl ₃	Хлороформ	Трихлор метан
CCl ₄	Туртхлор углерод	Тетрахлор метан
CH ₃ – CHBr ₂	Этилиден бромид	1,1-дибром этан
CH ₂ Cl – CH ₂ Cl	Этилен хлорид	1,2-трихлор этан

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

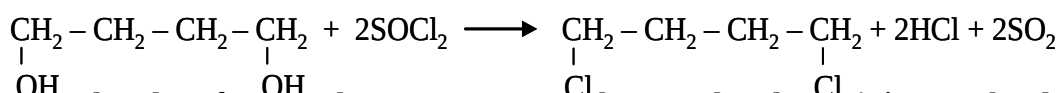
Geminal ikki galogenli hosilalar aldegid va ketonlarga RSl₅ ta’sir ettirib olinadi:



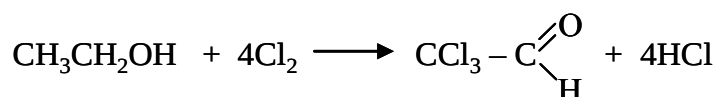
Vitsinal ikki galogenli hosilalar etilen uglevodorodlariga galogenlar ta’sir ettirib olinadi:



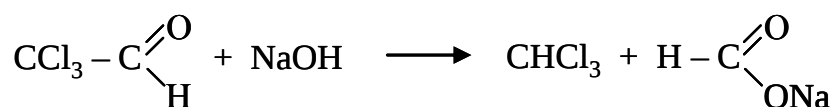
Ikki va ko‘p galogenli hosilalarni ko‘p atomli spirtlardan olish mumkin:



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



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



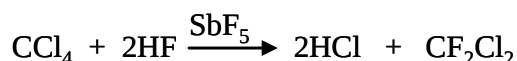
To‘yingan uglevodorodlarning ko‘p galogenli hosilalari orasida bir vaqtning o‘zida xlor hamda fluor saqllovchi birikmalarning ahamiyati kattadir. Ularni freonlar deb ataladi.



CHFCI – freon-22, F-22

CClF₂ – CF₂Cl – freon-114, F-114

Freon-12 ni SSl₄ ga NF ta'sir ettirib olinadi:

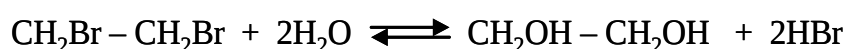


Freonlar sovutuvchi vosita sifatida, ayrimlari narkoz sifatida zaharli ximikatlarni olishda ishlatiladi.

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

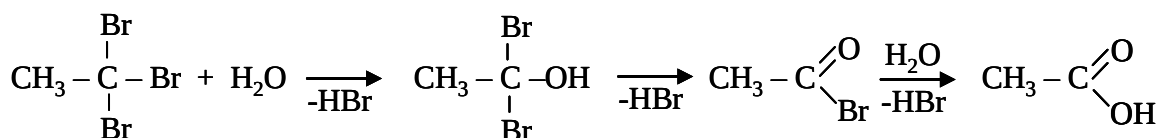
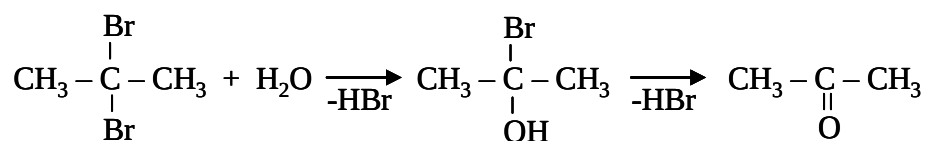
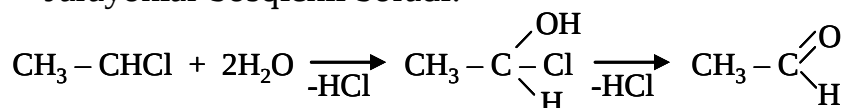
Ular kimyoviy xususiyatlari bo'yicha bir galogenli alkallarning xossalari takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Ikki va ko'p galogenli hosilalarning kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

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



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

Jarayonlar bosqichli boradi:



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

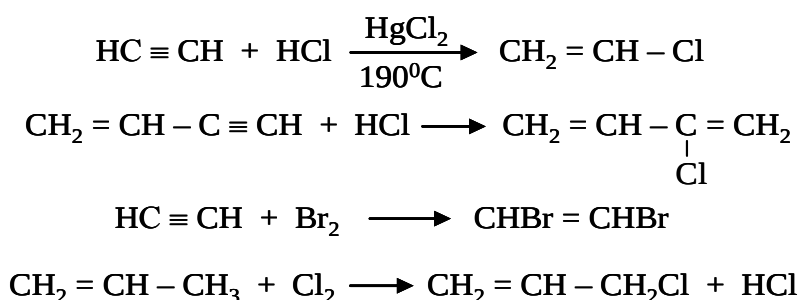
3.3. To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

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

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

Формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}_2$	Винилхлорид	Хлор этен
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	Винилиден хлорид	1,1-дихлор этен
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$		1,2-дихлор этен
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$		1-хлор-1-пропен
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Аллил хлорид	3-хлор-1-пропен

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

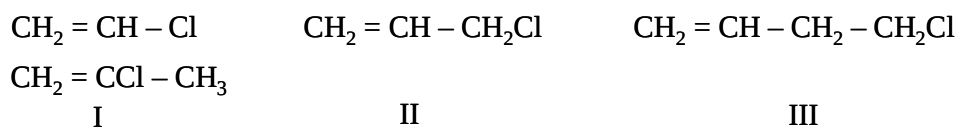


Bu jarayonlarning borish sharoitlari yuqorida to'liq keltirilganligi uchun bu haqda to'xtab o'tirmaymiz.

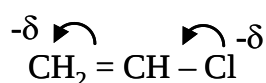
Fizik va kimyoviy xossalari. Bularning fizik xossalarida umumiy qonuniyatlar kuzatiladi.

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

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



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



Shuning uchun ularga turli molekullarning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



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

Vinilxlorid $13,8^{\circ}\text{S}$ da suyuqlanadigan gaz bo'lib, sanoatda asosan asetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi. Vinilxloridning polimerlari sun'iy charm, linoneum va boshqalar tayyorlashda ishlatiladi.

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

Tetraftoretillen. $76,3^{\circ}\text{S}$ da qaynaydigan gaz. Sanoatda freon-22 ni piroliz qilib olinadi.

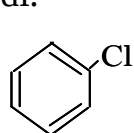
Tetraftoretillenning polimerlari teflon deb ataladi. Ular -70 dan 250°S gacha bo'lgan oraliqda organik erituvchilar, mineral kislotalar va ishqorlar ta'siriga chidamli bo'lganligi uchun metallarni agressiv vositalar ta'siridan himoya qilishda ishlatiladi.

3.4. Aromatik galogenli hosilalar

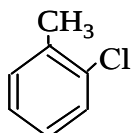
Aromatik galogenli hosilalar tuzilishiga ko'ra, 2 guruhga bo'linadilar: a) galogen halqada va b) galogen yon zanjirda joylashgan birikmalarga bo'linadilar.

Benzoldagi bitta vodorodni galogenga almashinishidan bitta, ikkita vodorodni galogenga almashinishidan esa 3 ta galogenli birikma hosil bo'ladi.

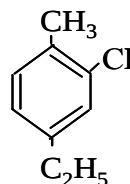
Aromatik galogenli birikmalarni nomlashda aromatik uglevodorod asos qilib olinadi.



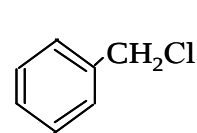
xlorbenzol



1-metil-2-xlor-
benzol, o-xlortoluol



1-metil-4-etil-
2-xlorbezol

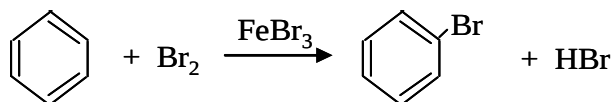


benzilxlorid

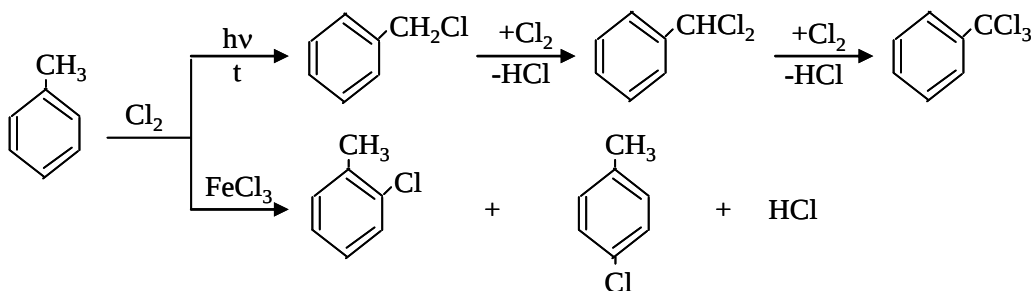
Olinish usullari. Aromatik uglevodorodlarga galogenlar bevosita ta'sir ettirilganda reaksiya sharoitiga qarab galogen turlicha ta'sir etishi mumkin.

a) Galogen harorat va ultrabinafsha nur ta'sirida benzol halqasiga birikishi mumkin (aromatik uglevodorodlar bobiga karang)

b) Katalizatorlar ishtirokida galogen benzol halqasidagi vodorodlar bilan almashinishi mumkin:

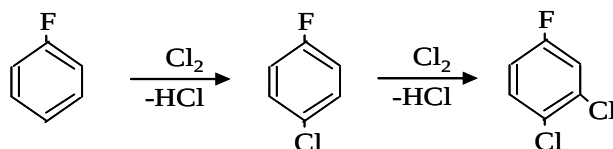


v) Yon zanjiradagi vodorodlar bilan almashinishi mumkin:



Galogenlar birinchi tur o'rinbosarlari bo'lganligi tufayli benzolni galogenlash reaksiyasida ikkinchi galogen atomi asosan para-holatdagi vodorod bilan almashinadi. Lekin galogenlar boshqa birinchi tur o'rinbosarlaridan farqli almashinish reaksiyalarini qiyinlashtiradilar.

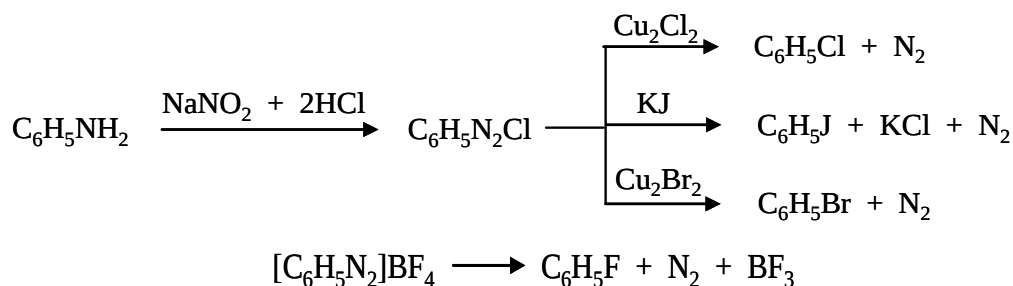
p-Ftorbenzol xlorlanganda uchinchi galogen atomi xlorga nisbatan orto-holatga yo'naladi.



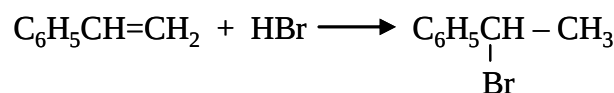
Buning sababi ftorning manfiy induktiv effekti xlornikidan kattaligidir: $J_F > -J_{Cl}$

Shuning uchun ftorga nisbatan o-holatda uglerod atomida elektron bulutning zichligi kichik bo'ladi.

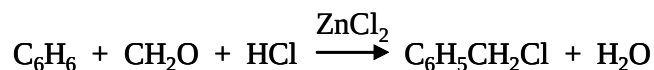
1. Galoid arillarni aromatik aminobirikmalardan diazobirikmalar orqali hosil qilish mumkin. Bu usul bilan boshqa usullar yordamida olib bo'lmaydigan yodli va ftorli birikmalarni olish mumkin:



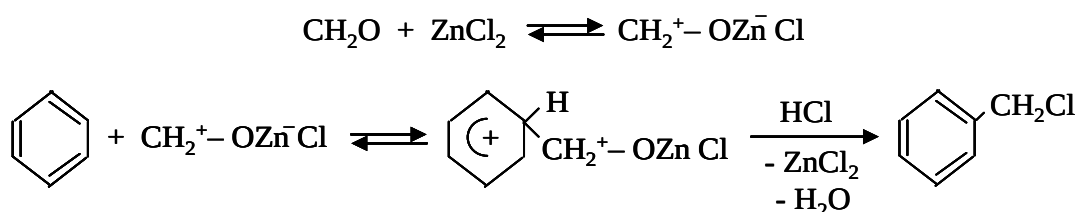
2. Galogeni yon zanjirada joylashgan aromatik galogenli hosilalarni olish uchun galogenalkanlarni olishdagi barcha usullardan foydalanish mumkin, masalan:



Bulardan tashqari aromatik galogenli birikmalarni olishda xlormetillash reaksiyasidan keng foydalaniladi:



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



Fizik xossalari. Benzol va uning gomologlarining galogenli hosilalari suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, ftorli hosilalar past, yodli hosilalar esa yuqori haroratda qaynaydilar.

Masalan:

$\text{S}_6\text{N}_5\text{F} - 85^\circ\text{C};$

$\text{S}_6\text{N}_5\text{Cl} - 132^\circ\text{C}$

$\text{S}_6\text{N}_5\text{Br} - 156^\circ\text{C};$

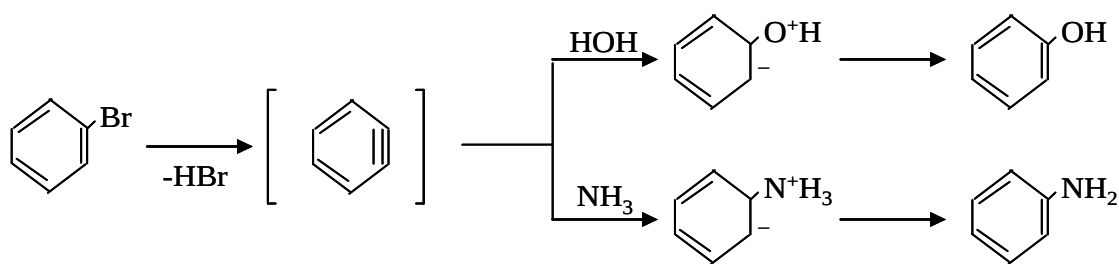
$\text{S}_6\text{N}_5\text{J} - 188^\circ\text{C}$

Ularning zichliklari 1 dan yuqori. Suvda erimaydilar. Ko'p organik erituvchilarda yaxshi eriydilar.

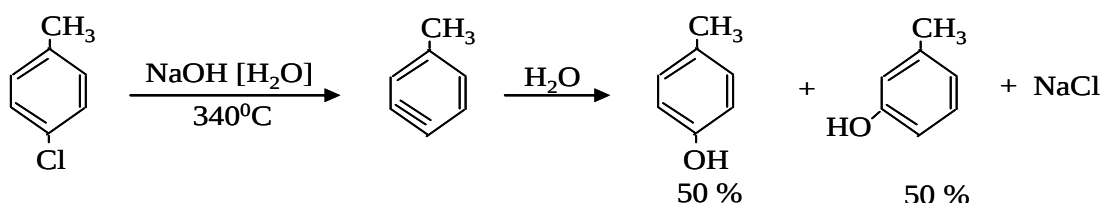
Kimyoviy hususiyatlari. Galogenarillar galogenalkanlardan farqli ularoq, nukleofil reagentlar bilan deyarli reaksiyalarga kirishmaydilar. Ular ishqor, kumush tuzlari, sianidlar, ammiak va boshqalar bilan oddiy sharoitda reaksiyaga kirishmaydilar.

Xlor va brombenzol o'yuvchi ishqorlar bilan 300°S da, ammiak bilan mis yoki ularning tuzlari ishtirokida $180\text{-}200^\circ\text{S}$ dagina reaksiyaga kirisha oladilar. Ular bu hususiyatlari bilan galogeni qo'shbog'ning yonida joylashgan yog' qator galogenli hosilalarni eslatadilar. Bu galogen arillarni oraliq karbanoli hosil bo'lishligining qiyinchiligi tufaylidir. Halqada joylashgan galogen atomi halqa bilan o'ta mustaxkam bog' hosil qiladi.

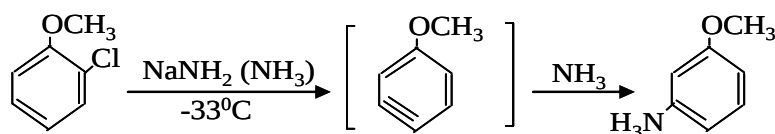
Aromatik halqadagi galogeni nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishishi yog' qator galogenli birikmalarnikidan farq qiladi va bosqichli boradi. Bu juda ko'p tajribalar yordamida isbotlangan. Kuchli nukleofil reagentlar yordamida galogenarillardan galogenvodorodlar ajralib chiqib, reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati juda yuqori bo'lgan degidrobzenol hosil bo'ladi. Degidrobzenol so'ng reaksiya zonasidagi nukleofil agent, masalan, suv yoki ammiak bilan juda tez reaksiyaga kirishadi va oxirgi mahsulotni hosil qiladi, masalan:



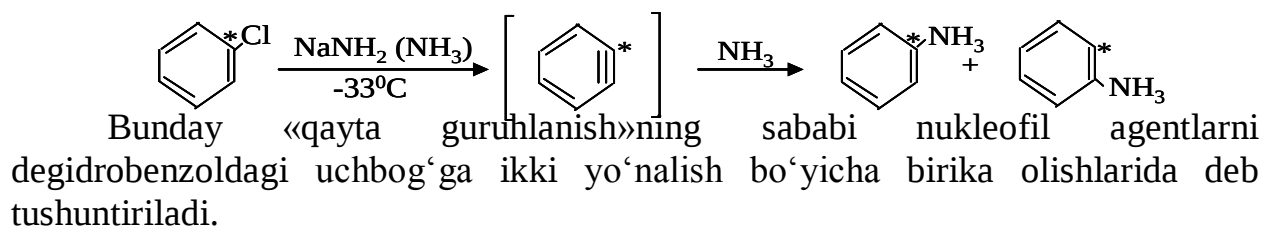
Yuqoridagi reaksiyaning mexanizmi shu bilan isbotlanadiki, almashinayotgan guruh hamma vaqt ham galogen o'rniga birikmaydi. Masalan, p-xlortoluol gidrolizlanganda p- va m-krezollarning teng miqdordagi aralashmasi hosil bo'ladi:



o-Xloramizolga ammiak bilan ta'sir etilganda faqat m-aminianizol hosil bo'ladi.

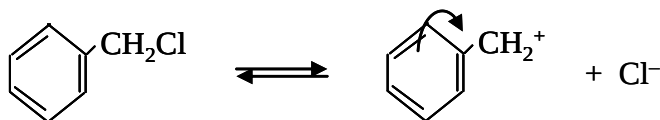


S₁₄ nishonlangan atomi xlor benzolga ammiak bilan ta'sir etilganda teng miqdorda S₁₄ 1- va 2-holatda bo'lgan anilinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



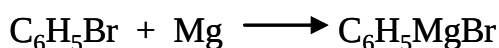
Benzol halqasida galogenga nisbatan orto- yoki para-holatlarda elektroakseptor guruhlar -NO₂; -SO₃H; -COOH va boshqalarning bo'lishi galogen atomlarning qo'zg'aluvchanligini keskin oshirib yuboradi. Buning sababi o- yoki para-holatdagi, ikkinchi tur o'rinbosarlari manfiy zaryadni qisman qayta guruhlanishi hisobiga oraliq δ-kompleksni barqarorlashtiradi.

Galogeni yon zanjirda joylashgan aromatik galogenli birikmalar galogenalkanlarni barcha xossalarini takrorlaydilar. Ayrim hollarda ular galogenalkanlarga qaraganda yuqori reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini namoyon qiladilar. Masalan, benzil xlorid n-propil bromidga qaraganda oson gidrolizlanishi, 3-lamchi aminobirikmalar bilan to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil qilishi kabi reaksiyalarga 300 marta oson kirisha oladi. Buning sababi, benzil xloriddan xlor atomining ajralishi natijisida hosil bo'ladigan kationning o'ziga xos barqarorligi tufayli deb tushuntiriladi:



Shu sababli benzol halqasidagi elektrodonor o‘rinbosarlar bu kationni barkarorligini oshiradilar; elektroakseptor o‘rinbosarlar esa uning barkarorligini kamaytiradilar.

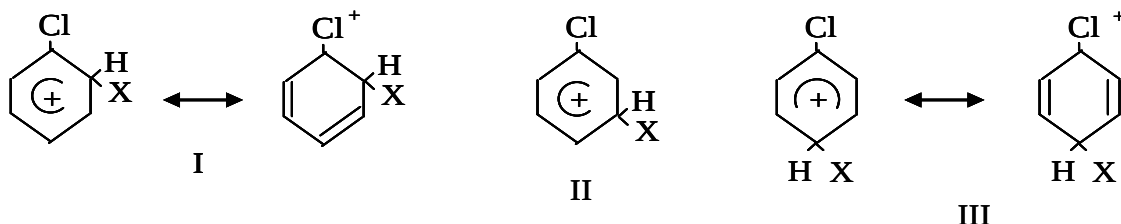
Aromatik galogenli birikmalar magniy bilan galogenalkanlarga uxshash osonlik bilan reaksiyaga kirisha oladilar:



Ularning bu hususiyatidan foydalanib, halqadagi galogen osonlik bilan karboksil guruhi bilan almashinishi mumkin:



Aromatik galogenli birikmalarda halqadagi uglevodorodlar galogenlar, nitrat, sulfo- va boshqa guruhlar bilan oson almashina oladi. Bu jarayonlar benzoldagiga nisbatan qiyinroq kechadi. Xlorbenzol xlorlanganda asosan, p-dixlorbenzol, oz miqdorda o-dixlorbenzol hosil bo‘ladi. m-Dixlorbenzol esa juda ham oz miqdorda hosil bo‘ladi. Buning sababini quyidagicha tushuntirish mumkin. Xlorbenzolga galogen (X) ta’sir etganda quyidagi δ -komplekslar hosil bo‘lishi mumkin:



Bulardan I va III-komplekslarning turg‘unligi II-nikiga qaraganda yuqoridir.

Alohida vakillari va ularning qo‘llanishi. Xlorbenzol sanoat miqyosida juda katta miqdorda ishlab chiqariladi. U anilin, fenol olishda xom ashyo hisoblanadi. Undan erituvchi sifatida ham foydalaniladi. 2-Dixlorbenzol asosan kuya, qishloq xo‘jalik zararkunandalariga qarshi kurash vositalari sifatida ishlatiladi.

Benzil xlorid benzil spirtni olish uchun asosan xom ashyo hisoblanadi. Benzil spirti esa parfyumeriya sanoatining eng muhim xom ashyosi bo‘lib xizmat qiladi.

Nazorat savollari

1. Grinyar reaktivi deb qanday birikmaga aytiladi? Etil magniy bromidni sintez qiling.

2. Tarkibida to'rt uglerod saqlovchi to'yingan uglevodorodning bir xlorli birikmasi barcha izomerlarni yozib nomlang.
3. Qaysi reaksiyalar yordamida birlamchi propil bromiddan ikkilamchi propil bromid olish mumkin. Tegishli reaksiyalarni yozing.
4. Spirtning gidroksil guruhini galogenga almashtirish uchun qaysi galogen vodorod ishlatilsa, reaksiya oson boradi?
5. Yodoform olishda etil spirti bilan KJ eritmasi elektroliz qilinganida qanday reaksiyalar sodir bo'ladi?
6. Nima uchun qo'shbog'li ugleroddagi galogen almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi?
7. Freonlar deb qanday moddalarga aytiladi? Misollar keltiring.
8. Ftorplast monomeri tetraftoretillenni nimadan, qanday qilib olish mumkin?
9. Toluol xlorlanganda (yorug'likda) hosil bo'ladigan moddalarni yozing va nomlang.
10. Qanday reaksiya xlormetillash deb ataladi?

Tayanch so'z va iboralar

Metallepsiya, induktiv effekt, nukleofil almashinish (S_N) nukleofil ajralish (Ye), solvatlanish, ajralish tezligi, uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi, ammonoliz, Grinyar reaktivi, gidroxlrlash, antidegonator. Digalogenli hosilalar: geminal, vitsinal, metilenxlorid, etilenxlorid, etilenbromid, Poligalogenli hosilalar: xloroform, bromoform, fosgen, yodoform, uglerod-(IV)-xlorid, geksa xloreten. To'yinmagan galogenli hosilalar: vinilxlorid, allilxlorid, xlorpren, vinilftorid, tetraftoretillen, teflon, 2-ftor-1,3-butadien, degidrobenzol, xlorbenzol, p-dixlorbenzol.

IV-bob BIR VA KO'P ATOMLI SPIRTLAR

Spirtlarning uglevodorodlardagi vodorod atomlarini gidroksil guruhiga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin. Spirtlar to'yingan va to'yinmagan bo'lishlari mumkin. Gidroksil guruhining soniga qarab ular bir va ko'p atomli spirlarga bo'linadilar.

4.1. To'yingan bir atomli spirtlar

Ma'ruza rejasi:

1. Bir atomli to'yingan spirtlar
2. Ayrim vakillari va ahamiyati
3. To'yinmagan spirtlar
4. Ikkiatomli spirtlar (glikollar)
5. Uchatomli spirtlar

To'yingan bir atomli spirtlarning umumiy formulasini $S_nH_{2n+1}OH$ yoki $R-OH$ bilan ifodalash mumkin. Gidroksil guruhining qanday uglevodorod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirlarga bo'linadilar.

Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi. Spirtlarning izomeriyasi uglevodorod zanjirining tuzilishiga va gidroksil guruhinig zanjirdagi joylashuv holatiga bog'liq bo'ladi.

Emperik nomenklaturaga asosan, spirtlarning nomi gidroksil guruh bilan bog'langan uglevodorod radikalining oxiriga spirt so'zi qo'shib hosil qilinadi.

Ratsional nomenklatura bo'yicha esa metil spirti karbinol deb ataladi, qolgan radikallar uning hosilasi deb qaraladi.

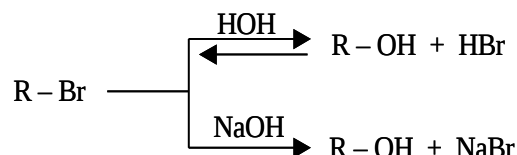
Sistematik nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda ularning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga -ol qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi. Gidroksil guruhi va radikallarning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

Spirtlarning nomlanishi

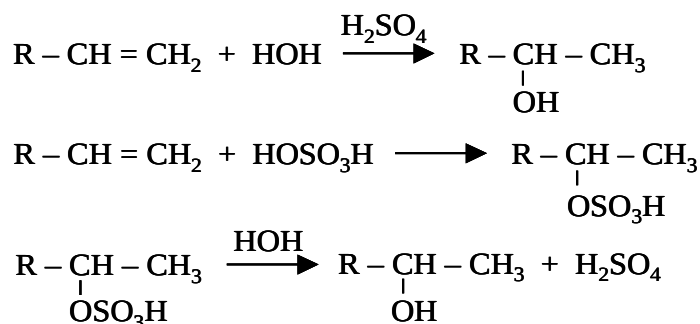
Спиртларнинг формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Рационал номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
CH ₃ OH	Метил спирти	Карбинол	Метанол
CH ₃ CH ₂ OH	Этил спирти	Метил карбинол	Этанол
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Бирламчи пропиол спирти	Этил карбинол	1-пропанол
CH ₃ - CH - CH ₃ OH	Иккиламчи пропиол спирти	Диметил карбинол	2-пропанол
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Бирламчи бутил спирти	Пропил карбинол	1-бутанол
CH ₃ CH ₂ CHCH ₃ OH	Иккиламчи бутил спирти	Метилэтил карбинол	2-бутанол
CH ₃ CH ₃ - C - CH ₃ CH ₃	Учламчи бутил спирти	Три метил карбинол	2-метил-пропанол-2
CH ₃ - CH - CH ₂ OH CH ₃	Изобутил спирти	Изопропил карбинол	2-метил-пропанол-1

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

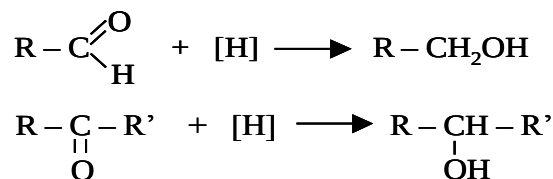
Spirtlarni galoid alkilarni suv yoki ishqorning suvli eritmasi bilan qo'shib qizdirish orqali olish mumkin:



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

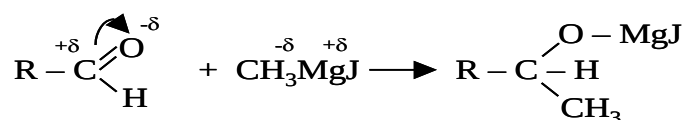


Spirtlarni aldegid va ketonlarni katalizator ishtirokida qaytarish orqali yoki ularga magniy organik birikmalar biriktirish orqali olish mumkin:

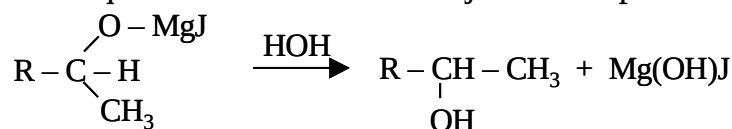


Bu jarayon mis, kobalt, nikel, platina. Palladiy katalizatorligida 300-500⁰S haroratda olib boriladi.

Aldegid va ketonlarga magniy organik birikmalarni biriktirish orqali birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi spirtlar olinadi. Karbonil guruhi kuchli qutblangan bo'lganligi uchun ularga nukleofil agentlar oson birika oladi:



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



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

Sanoatda etil spirtini pentazan saqlovchi tabiiy birikmalar – uglevodlarni fermentlar ishtirokida bijg'itish orqali olinadi. Masalan:



Bijg'itishni 4 % li sulfat kislota ishtirokida ham olib borish mumkin. Shu usul bilan g'o'zapoya, yog'och chiqindilari, oziq-ovqat chiqindilari va boshqalardan ko'p miqdorda etil spirti ishlab chiqariladi.

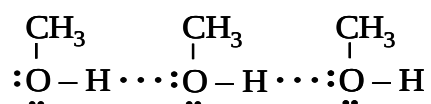
Metil spirti sanoatda SO va N₂ dan sintez qilinadi:



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

Spirtlarning fizik xossalari. Spirtlarning S₁₀ gacha bo'lganlari suyuqlik va undan yuqorilari qattiq moddalardir. Dastlabki vakillari suv bilan istalgan nisbatta aralashadi. O'ziga xos xidga ega. Ularning molekular massalari ortib borishi bilan suvda eruvchanligi kamayib xidi yoqimsiz bo'lib boradi, qaynash harorati ham ortib boradi. Normal tuzilishga ega bo'lgan spirtlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar.

Spirtlar vodorod bog‘lanishi hosil qilagnligi sababli yuqori haroratda qaynaydilar:



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

To‘yingan bir atomli spirtlarning fizik xossalari

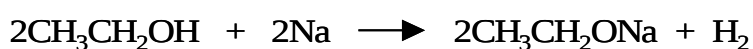
Спиртларнинг формуласи	Суюкланиш харорати, °С	Кайнаш харорати, °С	Синдириш курсаткичи, n_D^{20}	Нисбий зичлиги d_4^{20}
CH ₃ OH	-97,1	+64,7	1,3286	0,7924
CH ₃ CH ₂ OH	-110,5	+78,3	1,3614	0,7910
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-127,0	+97,2	1,3856	0,8043
CH ₃ – CH – CH ₃ OH	-88,5	+82,4	1,3771	0,7864
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-89,6	+117,9	1,3993	0,8104
CH ₃ CH ₂ CHCH ₃ OH	-	99,5	1,3972	0,808
CH ₃ – C – CH ₃ OH	+25,5	82,8	1,3878	0,786
CH ₃ – CH – CH ₂ OH CH ₃	-	108,1	1,3955	0,8021
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	-78,2	137,8	1,4100	0,8136
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	-51,6	155,7	1,4182	0,8205
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	+7,0	230,1	1,4366	0,8287

Spirtlarning kimyoviy xossalari. Bir atomli spirtlar kimyoviy

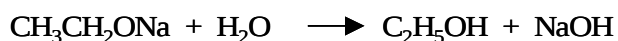
jihtdan nisbatan faol birikmalar bo‘lib, ular ON – guruhdagi vodorod atomi, hamda ON - guruh bog‘langan uglevodoroddagi vodorodlar hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

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

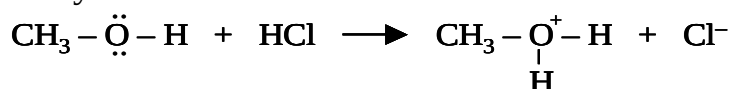
Ularga ishqoriy metallar bilan ta’sir etilganda gidroksil guruhining vodorodi metall bilan almashadi va alkogolyatlarni hosil qiladi:



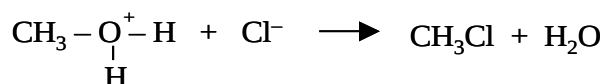
Alkogolyatlarga suv bilan ta’sir etilganda ular oson parchalanadilar:



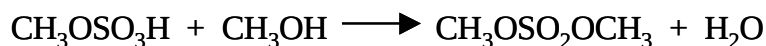
Spirtlar menarel kislotalar bilan o‘zaro ta’sir eta oladilar. Bunda oraliq modda sifatida oksoniy birikmalari hosil bo‘ladi:



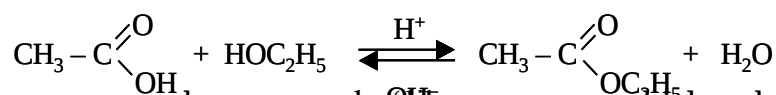
Bu birikmalar qizdirilganda galoid alkil va suvga parchalanadilar:



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



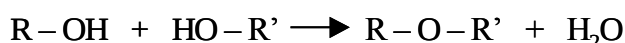
Dimetilsulfat $(\text{SN}_3)_2\text{SO}_4$ kuchli metillovchi agent, ammo u o'ta zaharli bo'lganligi uchun kam ishlatiladi. Spirtalar bilan organik karbon kislotalar orasida boruvchi jarayonning ahamiyati g'oyat kattadir. Chunki bu jarayon natijasida hosil bo'ladigan birikmalar oziq-ovqat sanoatida. Plastmassalar olishda, erituvchi sifatida va boshqa sohalarda keng ko'lamda ishlatiladi.



Bu jarayon qayta xarakterga ega bo'ladi, muvozanat kislota katalizatorligida o'ngga, ishqor (asos) katalizatorligida esa chapga siljiydi. Chapga boruvchi jarayonni sovunlanish deyiladi, chunki bu jarayon natijasida sovun (va unga o'xshash moddalar) hosil bo'ladi.

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

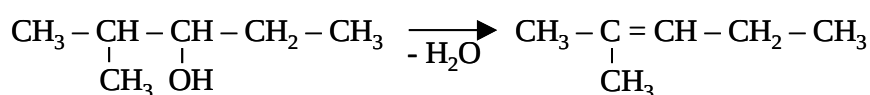
Suv har xil spirtidan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida oddiy efir hosil bo'ladi:



Suv bir molekula spirtidan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi. Spirtlardan suvning ajralib chiqishi Zaysev qoidasiga muvofiq borib, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajralib chiqadi.

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

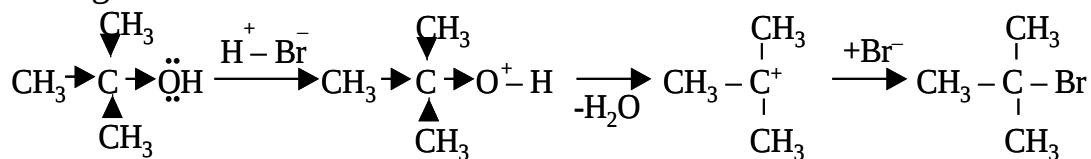
Birlamchi spirt < *Ikkilamchi spirt* < *Uchlamchi spirt*



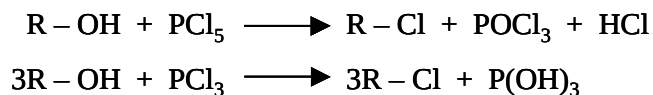
Spirtlarga galoid vodorod kislotalar, fosforning, oltingugurtlarning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda ulardagi gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



Bu jarayon uchlamchi spirtlarda juda osonlik bilan boradi, jarayon Ye₁-mexanizmiga mos keladi:



Spirtlardagi gidroksil guruhni RCl₅ yoki RCl₃ ta'sirida xloga almashtirish jarayoni quyidagi sxema bo'yicha boradi:

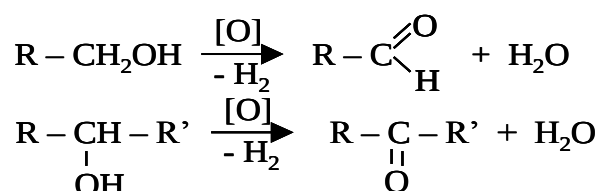


Spirtlardagi gidroksil guruhni xloga almashtirishda eng qulay ta'sir etuvchi vosita tionilxlorid hisoblanadi:



Bunda hosil bo'ladigan SO₂ va HCl gaz holida ajralib chiqadi, kerakli mahsulot R-Cl juda osonlik bilan tozalanadi.

Spirtlarning oksidlanishi. Birlamchi spirtlarning katalizatorlar (mis birikmalari) ishtirokida 300-500⁰S da oksidlanishi yoki ulardan 100-180⁰S da mis, kumush, nikel, platina kabi katalizatorlar ishtirokida vodorodning tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



Spirtlarning oksidlanish jarayoni murakkab bo'lib, buning natijasida oksidlanish olib borilayotgan sharoitga qarab oxirgi mahsulot sifatida turli mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin.

Spirtlardagi gidroksil guruhining vodorodini aniqlashda Chugue-Serevitsina-Terentev usulida foydalaniladi. Bunda spirtlarga magniy organik birikmalar ta'sir ettilganda -ON-guruh vodorodi magniy galogenga almashinadi va uglevodorod ajralib chiqadi:



Ajralib chiqayotgan uglevodorod miqdoriga qarab spirtni aralashmadagi miqdori aniqlanadi.

Ayrim vakillari va ularni ishlatilishi. Spirtlar orasida metil va etil spirtlarning ahamiyati kattadir. Metil spirti 54⁰S da qaynaydigan suyuqlik, o'ta zaharli. Saonatda SO va N₂ dan sintez qilinadi.

Metil spirti asosan chumoli aldegidni ishlab chiqarishda, erituvchi sifatida, turli molekular tarkibiga metil guruhini kiritishda, metil-, dimetil- va trimetilamin olishda ishlatiladi.

Етил спирти 78,4⁰S қайнайди. Саноатда асосан етилендан ва пентозан сақловчи бирикмалардан олинadi. U еритувчи сифатида бутadien-1,3 оlishда va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

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

4.2. Ikki atomli spirtlar (glikollar)

Tuzilishida ikkita gidroksil guruhi bo'lgan birikmalar ikki atomli spirtlar yoki glikollar deb ataladi.

Glikollarning umumiy formulasi $S_nH_{2n}(OH)_2$ bilan ifodalanadi. Bu yerda $n \geq 2$ bo'lishi kerak. Chunki $SH_2(OH)_2$ tarkibli spirt mavjud emas. Bitta uglerod atomi ikkita gidroksil guruhini ushlab tutolmaydi, natijada undan suv molekulasini ajratib chiqib, chumoli aldegidini hosil qiladi. Shuning uchun glikollarning gomologik qatori $S_2N_4(ON)_2$ – etilen glikoldan boshlanadi.

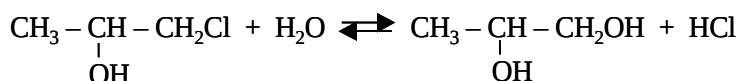
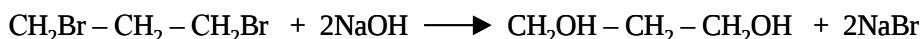
Izomeriyasi va nomlanishi. Glikollarning empirik va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlash qabul qilingan. Quyida biz glikollarni nomlashga misollar keltiramiz.

Glikollarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga diol qo'shimchasi qo'shiladi va gidroksil guruhlari hamda radikallarning holatlari raqamlar bilan ko'rsatiladi.

Формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
$CH_2OH - CH_2OH$	Этиленгликоль	1,2-этандиол
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$	Пропиленгликоль	1,2-пропандиол
$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad \quad \\ OH \quad \quad OH \end{array}$	Триметиленгликоль	1,3-пропандиол
$\begin{array}{c} CH_2CH_2CH_2CH_2 \\ \quad \quad \\ OH \quad \quad OH \end{array}$	Тетраметиленгликоль	1,4-бутандиол
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2 - C - CH_3 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array}$		2-метил-1,2-пропандиол
$\begin{array}{c} HO \quad OH \\ \quad \\ CH_3 - C - C - CH_2 \\ \quad \\ H_3C \quad CH_3 \end{array}$		2,3-диметил-2,3-бутандиол

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

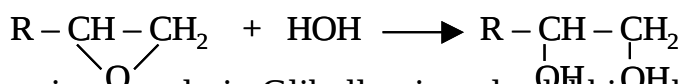
1. Glikollarni uglevodordlarining vitsinal tuzilishga ega bo'lgan ikki galogenli hosilalarini yoki galoid gidrogenlarni gidrolizlab olish mumkin:



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

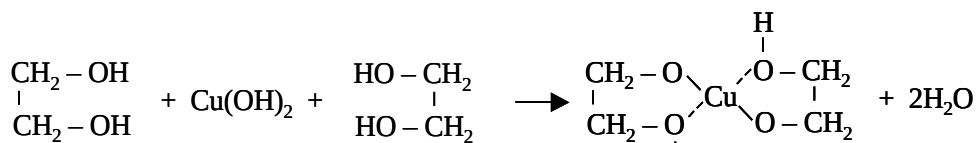


3. Sanoatda glikollar α -oksidlar (epoksid birkmalarga) suv biriktirib olinadi:

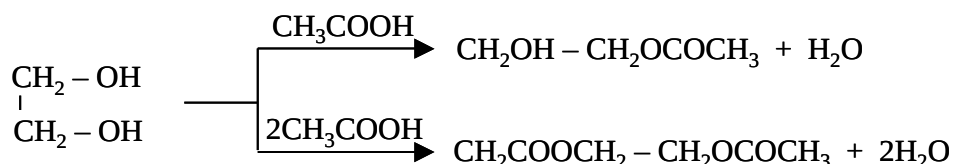


Fizik va kimyoviy xossalari. Glikollarning dastlabki vakillari yog'simon suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari tegishli bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Buning sababi ikkala gidroksil guruhi hisobiga vodorod bog'lanish hosil bo'lishining kuchayishi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

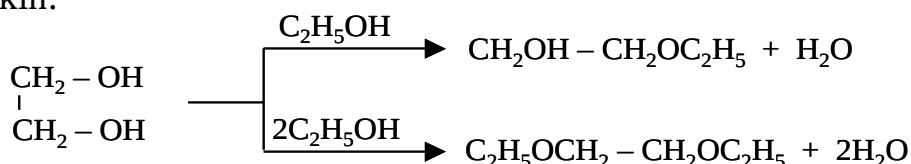
1. Ular bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalari takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Glikollarning kislotali xossalari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Shuning uchun ular faqat ishqoriy metallar bilangina emas, balki ishqoriy yer metallarining gidroksid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



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

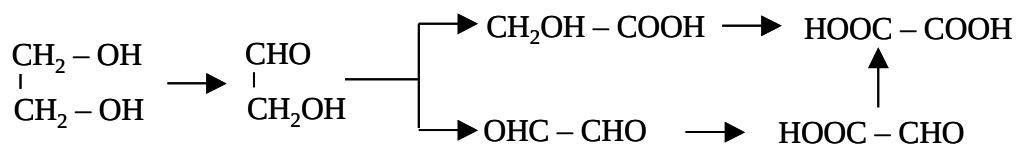


Shuningdek spirtlar bilan ham to'liq va to'liqmas oddiy efirlarni hosil qilishlari mumkin:

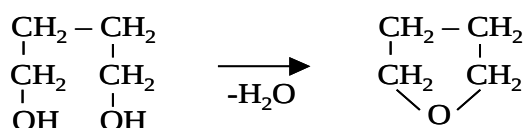
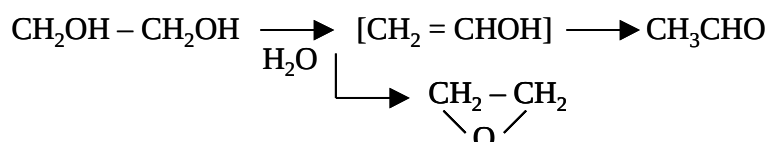


Etilsellyulozalar bo'yoqlar, tutamaydigan porox, asetat ipagi va boshqalarni olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

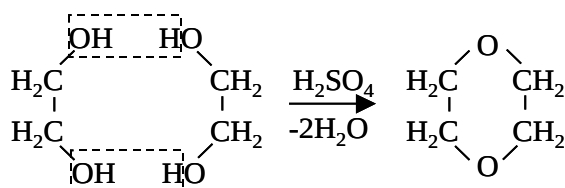
3. Glikollarning oksidlanishi natijasida oksialdegid, oksikislota, dialdegid, aldegidokislota, ikki asosli kislota va boshqalar hosil bo'ladi. Masalan, etilenglikol oksidlanishi natijasida quyidagi birikmalar hosil bo'lishi mumkin:



4. Glikollardan suvni tortib olish ichki molekularli yoki molekularlar-aro borishi mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida jarayon olib borilayotgan sharoitga qarab turli birikmalar hosil bo'ladi:



Etilenglikolni konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda yopiq zanjirli oddiy efir – dioksan hosil bo'ladi. Bu jarayonni 1906 yilda rus olimi A.V. Favorskiy o'rgangan:



1,4-dioksan muhim erituvchi bo'lib, kimyo sanoatida ko'plab ishlatiladi.

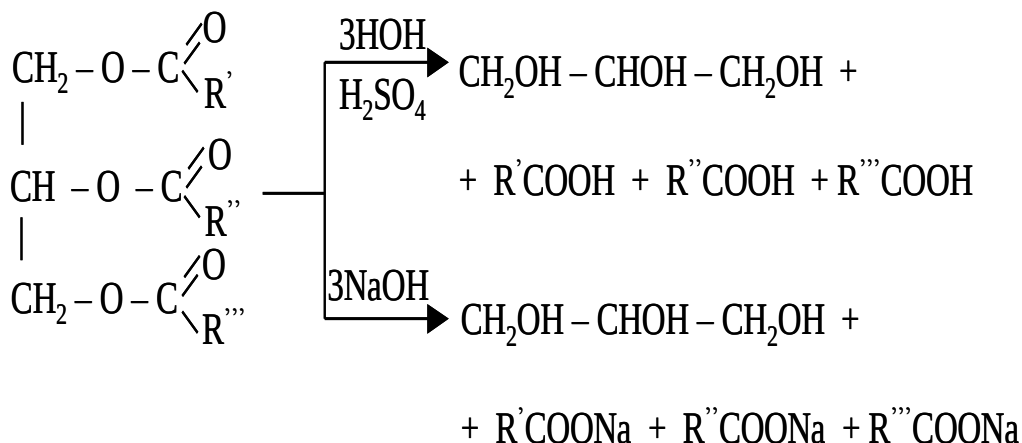
Ayrim vakillari. Etilenglikol 198⁰S qaynaydigan yog'simon suyuqlik, suvda yaxshi eriydi. U suvning muzlash haroratini keskin pasaytiradi. Uning suvdagi 60%-li eritmasining muzlash nuqtasi -49⁰S ga teng. Shuning uchun u antifrizlar tayyorlashda ishlatiladi.

Etilenglikol portlovchi moddalar, erituvchilar, polimerlar olishda muxim xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Uning ftal kislotasi bilan hosil qilgan polimeri – lavsan deb ataladi. Lavсандan juda qimmatli xususiyatlarga ega bo'lgan tolalar olinadi.

4.3. Uch atomli spirtlar

Uch atomli spirtlarning birichi vakili glitserin hisoblanadi. Glitserin sanoatda yogʻ va moylardan, propilen yoki asetilendan foydalanib olinadi.

1. Yogʻ va moylardan glitserin quyidagicha olinadi:

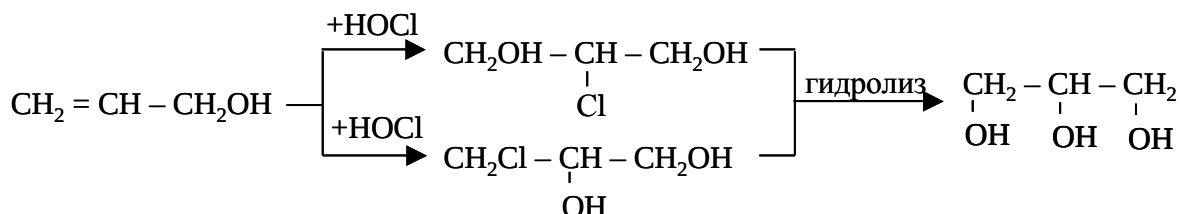
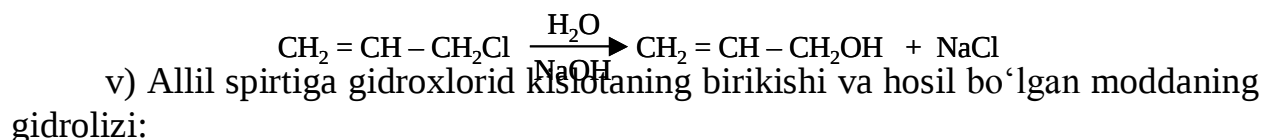
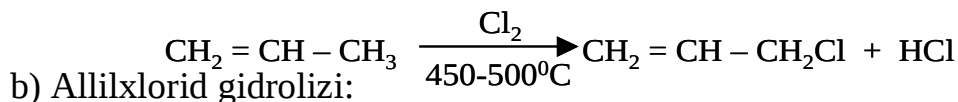


Bu yerda $\text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = -\text{S}_{15}\text{N}_{31}; -\text{S}_{16}\text{N}_{33}; -\text{S}_{17}\text{N}_{35}$.

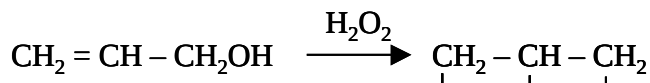
Yogʻlar gidrolizi ishqor ishtirokida olib borilganda yuqori, yogʻ kisotalarining natriyli tuzi – sovun hosil boʻlganligi uchun bu jarayonni sovunlanish deb qabul qilingan.

2. Propilendan glitserin olish quyidagi bosqichlar orqali sodir boʻladi:

a) Propilenni yuqori haroratda xlorlash. Bu jarayon radikal almashinish mexanizmi boʻyicha borib, xlor qoʻshbogʻning uzulishi hisobiga birikmay, balki propilendagi metil guruhi vodorodi xlor bilan almashinadi:



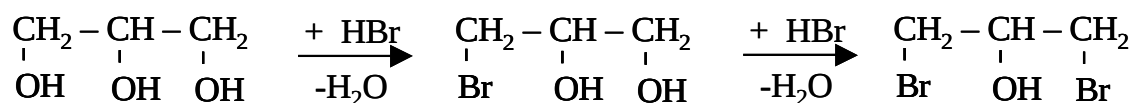
Glitserinni allil spirtiga vodorodperoksid biriktirib ham olish mumkin:



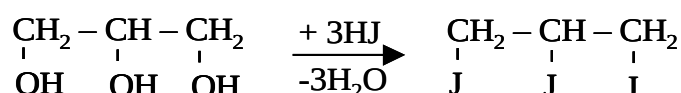
Fizik va kimyoviy xossalari. Glitserin rangsiz, moysimon suyuqlik, shirin taʼmga ega. 17°S da suyuqlanadi. Zichligi 1,26 ga teng, suvda yaxshi eriydi. 290°S qisman parchalanish bilan qaynaydi. Uning tuzilishida uchta gidroksil guruhi boʻlganligi tufayli u spirtlarning barcha xossalarni takrorlaydi.

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

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



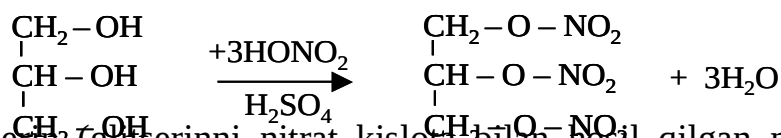
Galoid vodorod sifatida vodorod yodid ishlatilganda, jarayon boshqacha yo'nalishda boradi. Bunda oxirigi mahsulot sifatida 2-yodpropan hosil bo'ladi:



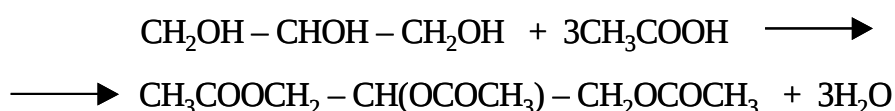
Jarayonda ishtirok etayotgan vodorod yodid oraliq modda bo'lgan 1,2,3-triyod propanni qaytarib yuboradi:



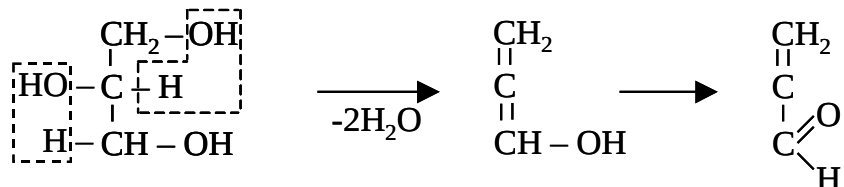
Glitserin menaral va organik kislotalar bilan murakkab efirlarni hosil qiladi.



Nitroglitserin² (glitserinni nitrat kislota bilan hosil qilgan murakkab efiri) kuchli portlovchi modda bo'lib, dinamitning tarkibiy qismini tashkil etadi. Glitserin sirka kislota bilan glitserin triasetatni hosil qiladi:



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

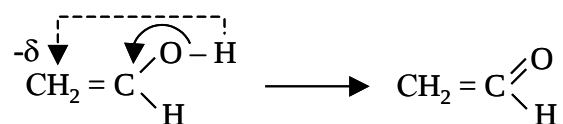


Glitserin texnikada bo'yoqlar tayyorlashda, oziq-ovqat sanoatida likerlar, konfetlar, ichimliklar tayyorlashda, portlovchi moddalar olishda, tabobatda ko'plab ishlatiladi.

4.4. To'yinmagan bir va ko'p atomli spirtlar

To'yinmagan bir va ko'p atomli spirtlarning tuzilishida gidroksil guruhi bilan birga qo'shbog' va uchbog'lar ishtirok etadi.

To'yinmagan spirtlarning gomologik qatori allil spirtidan boshlanadi. Chunki vinil spirti beqaror bo'lganligi sababli mavjud bo'lmaydi, u tezda sirka aldegidga aylanib ketadi:



To'yinmagan spirlarni empirik, ratsional va sistematik nomenklaturalar bo'yicha nomlash mumkin.

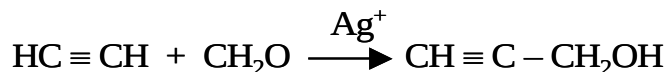
То‘yinmagan spirtlarni empirik, ratsional va sistematik nomenklaturalar bo‘yicha nomlash

Спиртларнинг формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Рационал номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Аллил спирти	Винилкарбинол	Пропен-2-ол-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$		Метил винил карбинол	3-бутен-2-ол
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	Пропаргил спирти	Этинил карбинол	2-пропин-1-ол
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$			2-бутен-1,4-диол
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$			2-бутин-1,4-диол

To'ynmagan spirtlarni to'yingan spirtlarni olish usullaridan foydalanib olinadi. Masalan, allil spirtini sanoatda allilxloridni gidrolizlash orqali olinadi:

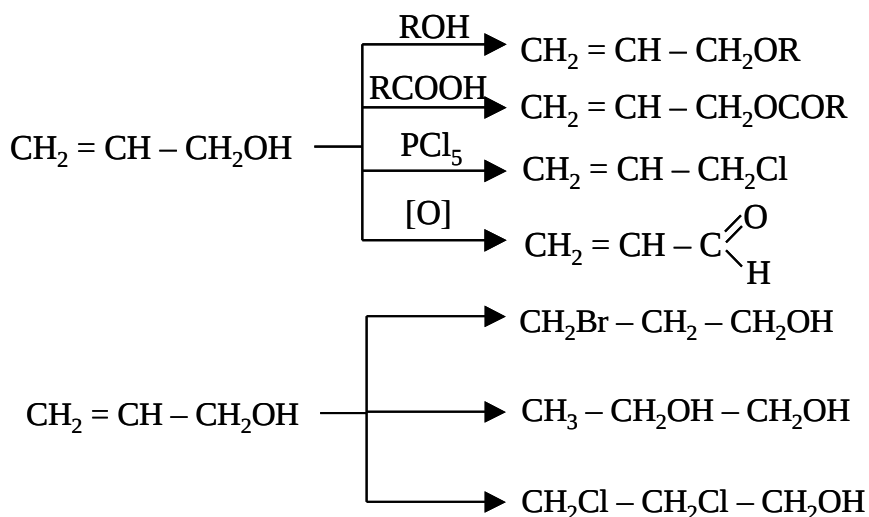


Propargil spirti esa asetilenga katalizator ishtirokida chumoli aldegid biriktirib olinadi:



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

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

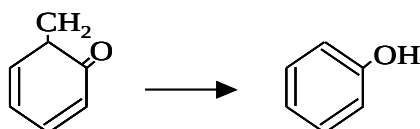


To'ynmagan spirtlar orasida allil va propargil spirtining ahamiyati katta. Ular sanoatda turli qimmatli birikmalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Aromatik oksibirikmalar

Aromatik oksibirikmalar ikkiga – fenollar va aromatik spirtlarga bo'linadilar. Fenollarda gidroksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'ladi. Aromatik spirtlarda gidroksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'ladi.

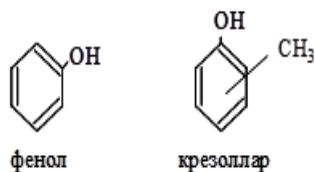
Ma'lumki, aldegid va ketonlar «yenol» shaklda beqaror bo'lib, juda tez karboksil shaklga o'tib ketadilar. Fenollar esa asosan yenol shaklda mavjud bo'ladilar:



Fenollarni yenol shaklda mavjud bo'lishligiga sabab, ularda tutashishni keton shakldagiga qaraganda yenol shaklda yuqori darajada bo'lishligi hisoblanadi.

4.5. Fenollar

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

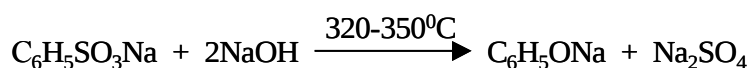


Eslatma: agar radikal benzol halqasining o'rtasiga qo'yilsa, bu unnig o-, m- va n-holatlarida bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi.

Bir atomli fenollar

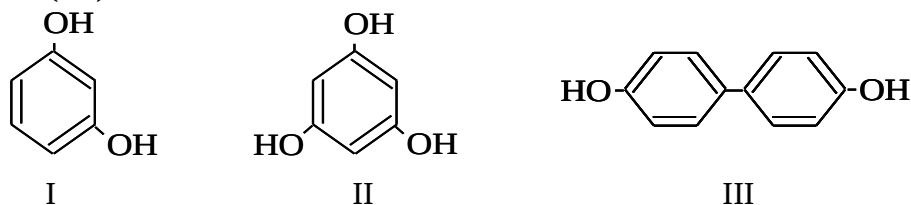
Olinish usullari. Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasining 180-230⁰S qaynaydigan bo'lagidan ajratib orlinadi. Fenollarni sintez yordamida olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan.

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



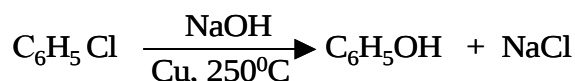
Bu usul yaqin yillargacha sanoatda keng qo'llanilgan. Ishqor sifatida o'yuvchi kaliydan foydalanilganda yaxshi natijalar olinadi.

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



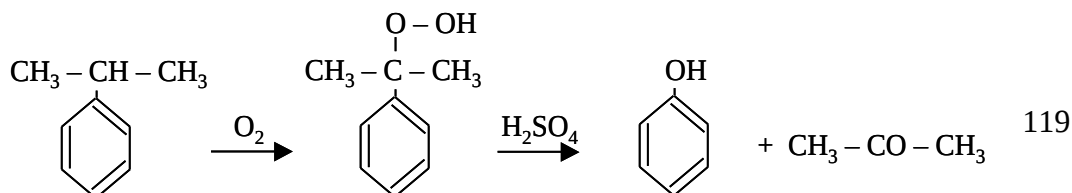
Natriy fenolyatdan fenol unga suv va SO₂ ta'sir ettirib olinadi.

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

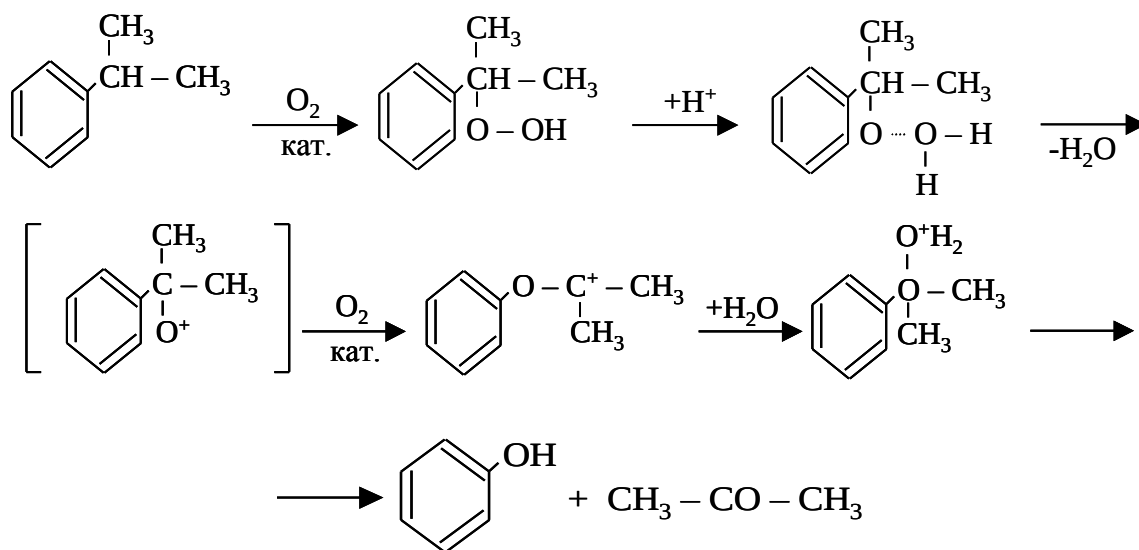


Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan xlor qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayonni o'yuvchi natriyning 8%-li eritmasi yordamida 250-300⁰S va 200 atm (2·10Pa) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

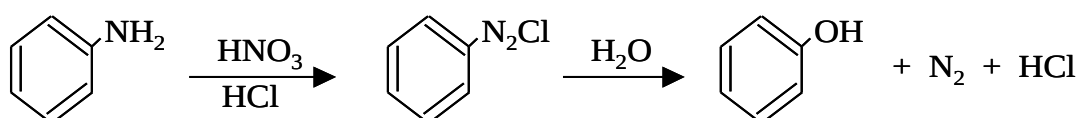
3. Izopropilbenzol (kumol) oksidlanib, so'ngra konsentralgan sulfat kislota ta'sirida parchalanganda fenol va aseton hosil bo'ladi:



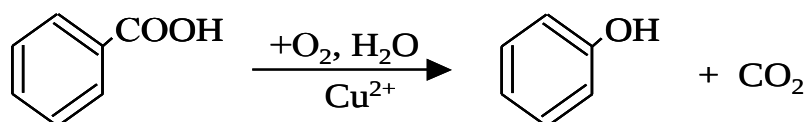
Bu jarayonning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



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



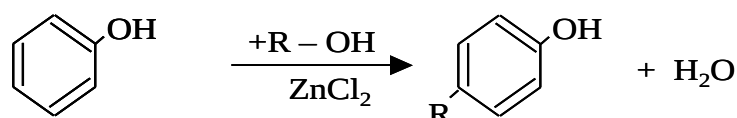
5. Fenollarni aromatik karbon kislotalarni oksidlovchilar ishtirokida dekarboksillab hosil qilish mumkin:



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

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

Bunda alkil fenollar bilan (S-alkillash mahsuloti) birga fenolning oddiy efirlari (o-alkillash mahsuloti) ham hosil bo'ladi:



Fizikaviy xossalari. Fenol – 43⁰S suyuqlanadigan kristall modda, suvda qiyin eriydi. Suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qiladi. O'tkir xidga ega. Suv bilan 16⁰S suyuqlanadigan kristall gidrat hosil qiladi, zaharli. Teriga tegsa kuydiradi.

Kimyoviy xossalari. Fenollar turli kimyoviy jarayonlarga gidroksil guruhi yoki aromatik halqa vodorodlari hisobidan juda oson kirisha oladilar.

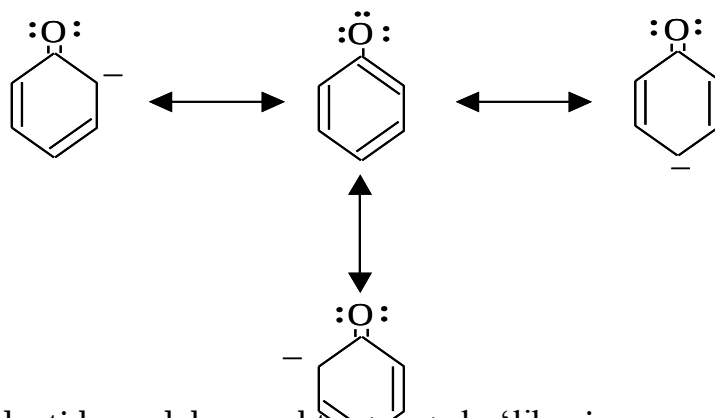
1. Fenollarni spirtlar yoki suvga qaraganda kislotalik xossasi katta. Ularning kislotalik xossasi karbonat yoki karbon kislotalarga nisbatan kuchsiz.

Agar sirka kislotaning dissosialashish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislotaniki $4,9 \cdot 10^{-16}$ bo'lsa, fenolniki $1,3 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Fenollar o'yuvchi ishqorlar bilan fenolyatlarni hosil qiladilar, ammo ular natriy karbonatdan SO_2 ni siqib chiqara olmaydilar. Aksincha, fenollar fenolyatlardan karbonat kislota yordamida ajratib olinadi:



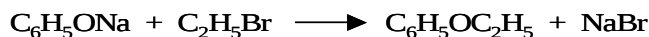
Bu reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroakseptor guruhlar (masalan, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va boshqalar) bo'lsa, ular ta'sirda fenollarning kislotalik xususiyat keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissotsiyanlash konstantasi $5,8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

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

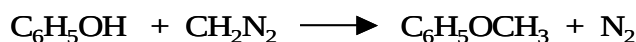


Temir fenolyati kompleks xarakterga ega bo'lib, siyox rangga ega.

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

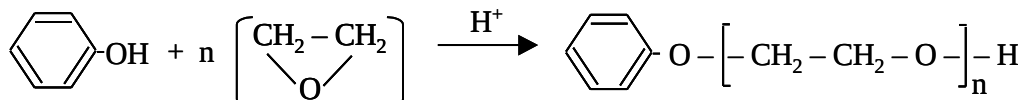


Fenolning oddiy efirlari fenolga diazometan bilan ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi.



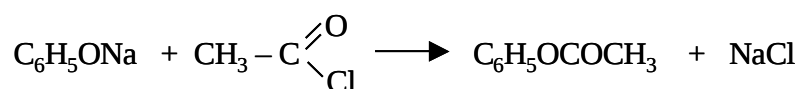
Fenollarning efirlari barqaror birikmalar bo'lib, dezinfektsiyalovchi modda sifatida ishlatiladi. Inert erituvchilarda natriy metalli yoki natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda xuddi oddiy efirlar kabi parchalanadi.

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

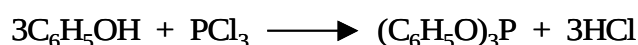


Alkil fenollarning etilen oksidi bilan hosil qilgan poliefirlari sirt aktiv birikmalar sifatida ishlatiladi.

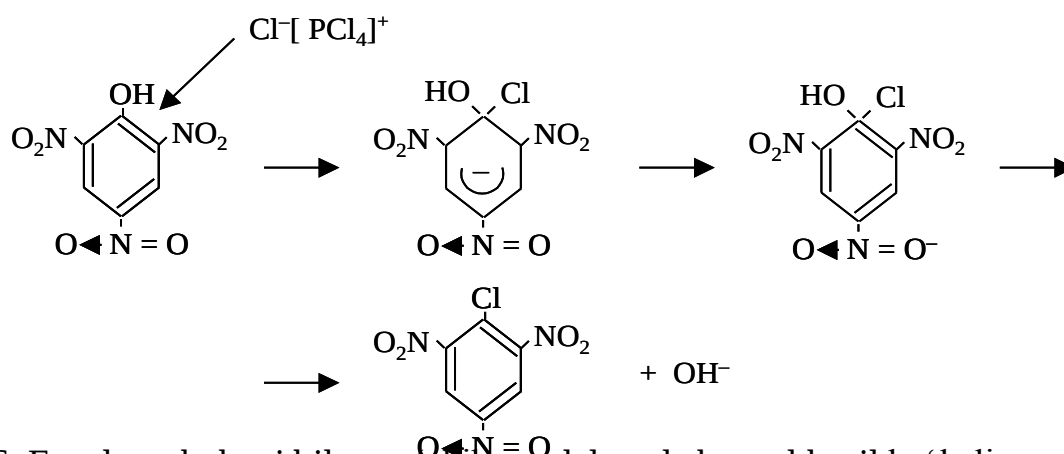
4. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efirlarini olish uchun fenolyatlarga kislota galoid angidridlari bilan ta'sir ettiriladi:



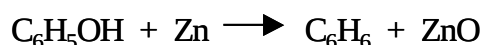
5. Fenoldagi gidroksil guruhi galogenga almashmaydi. Agar fenolga fosfor-(III)-xlorid bilan ta'sir etilsa, fosfat kislotaning fenil efiri hosil bo'ladi.



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

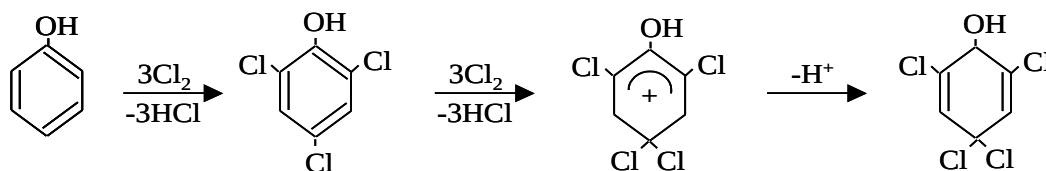


6. Fenol rux kukuni bilan qo'shib xaydalganda benzol hosil bo'ladi:



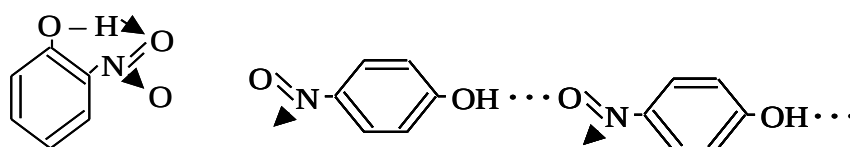
7. Fenolni galogenlanganda n-xlor fenol hosil bo'ladi. Xlorlash davom ettirilganda trixlorfenol hosil bo'ladi.

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

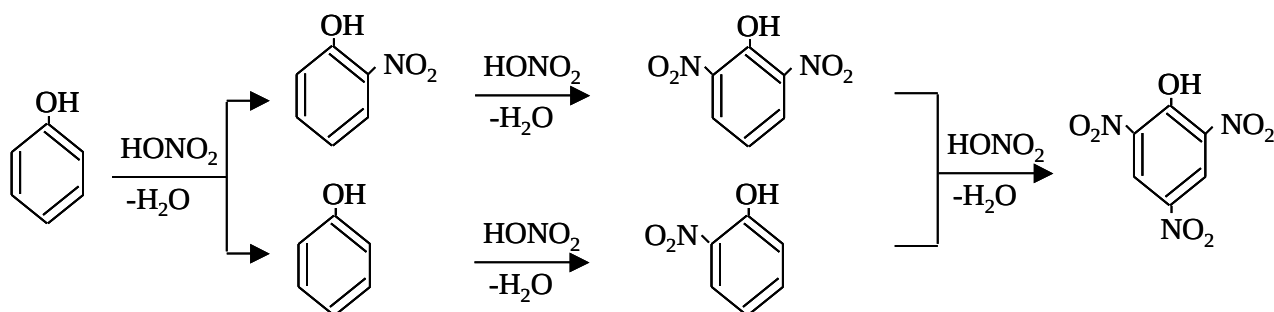


8. Fenolni nitrolash suyultirilgan azot kislotasi ishtirokida oson boradi. Bunda, asosan n-nitrofenol, qisman o-nitrofenol hosil bo'ladi.

o-Nitrofenol ichki molekular vodorod bog'lanish hosil qilganligi sababli suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. n-Nitrofenol molekulari vodorod bog'lanish hosil qilganligi sababli suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qilmaydi. Shuning uchun o-nitrofenol n-nitrofenoldan suv bug'i yordamida xaydab ajratib olinadi:

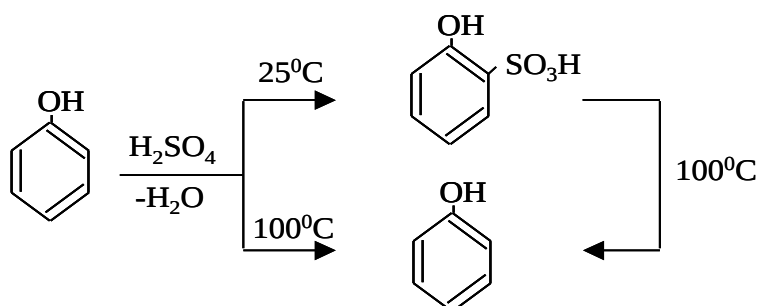


Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislota bilan ta'sir etilsa, u holda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,5-trinitrofenol – pikrin kislota hosil bo'ladi:

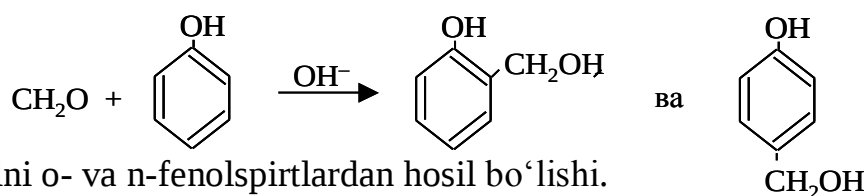
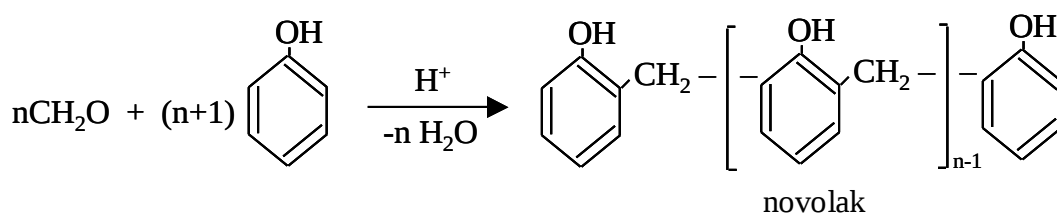


2,4,5-trinitrofenol 122⁰S da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Kuchli portlovchi, aminobirikmalarni tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

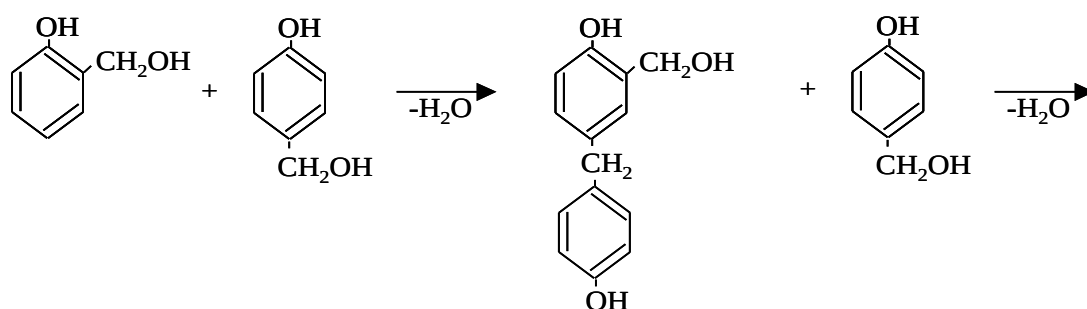
9. Sulfolash reaksiyasi. Fenolga sulfat kislota bilan ta'sir etish natijasida reaksiya sharoitiga qarab o- yoki n-fenolsulfokislota hosil bo'ladi:

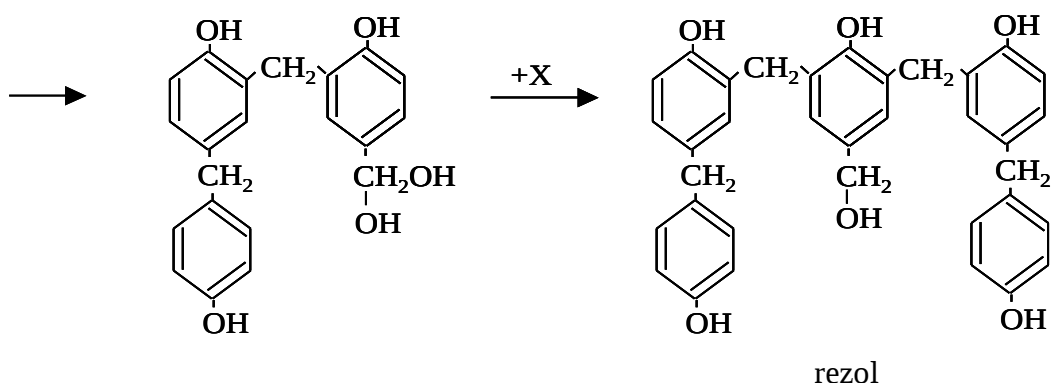


10. Kislota yoki asos katalizatorligida fenol aldegidlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Agar fenolga chumoli aldegid bilan ta'sir etilsa dastlab o- va n-fenolspirtlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu fenol spirtlar past haroratda suvda eriydigan, chiziqli tuzilishga ega polimer hosil qiladilar.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



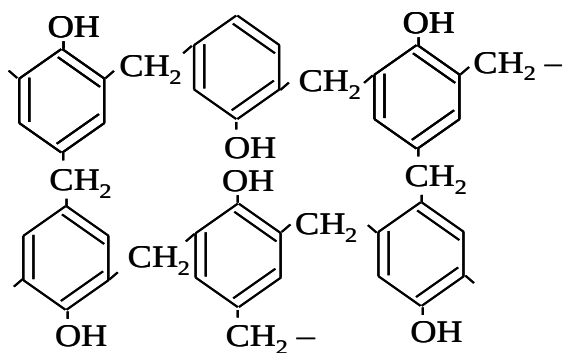
Rezolni o- va n-fenolspirtlardan hosil bo'lishi.





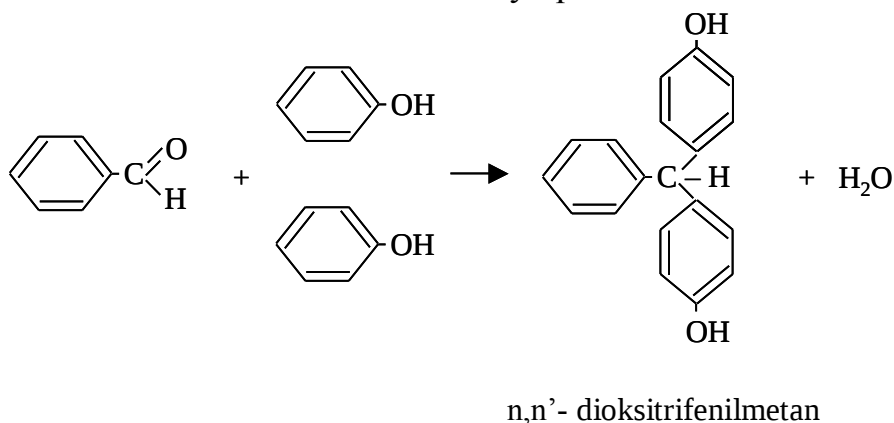
Rezolni qizdirilganda to'rsimon organik va anorganik erituvchilarda erimaydigan polimer hosil bo'ladi. Ularni rezit, baklet S deb ataladi.

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

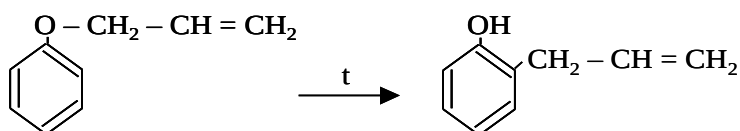


Olingan rezit, bikelit S lar elektr o'lchov asboblari tayyorlashda, mashinasozlikda keng qo'llaniladi. Novolak smolalardan esa yelim sifatida foydalaniladi.

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

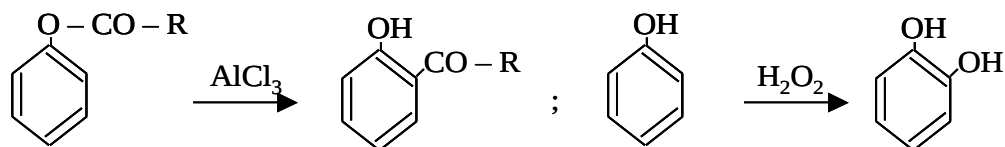


11. Fenolning allil efirlari qizdirilganda guruhlanish sodir bo'ladi (Klyayzen reaksiyasi).

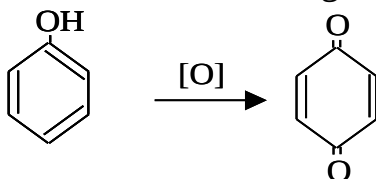


Fenolning murakkab efirlari AlCl_3 ishtirokida aromatik oksiketonlarga qayta guruhlanadilar. Harorat oshirilishi o-oksiketonni hosil bo'lishini ortiradi (Friz reaksiyasi).

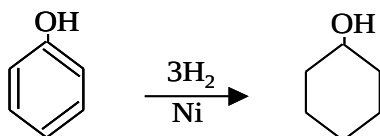
12. Fenol oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib turli birikmalarni hosil qilishi mumkin. Fenolni vodorod peroksid bilan oksidlanganda oz miqdorda ikki atomli fenol – perekatexin hosil bo'ladi:



Fenolni xrom aralashmasi bilan oksidlanganda esa parabenzoxinon hosil bo'ladi.



13. Fenolga katalizatorlar ishtirokida vodorod ta'siridan siklo-geksanol hosil bo'ladi:



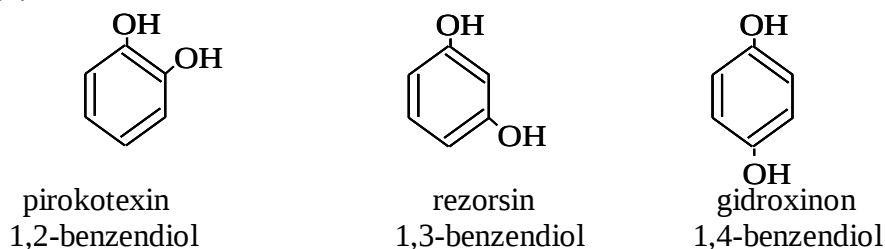
Siklogeksanol kapron, neylon kabi su'niy tollar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyolardan biri bo'lib xizmat qiladi.

Alohida vakillari. Fenol – 181°S qaynaydigan, 43°S suyuqlanadigan kristall modda. Suvda 15°S da 8% eriydi. Suv bilan 15°S suyuqlanadigan gidrat hosil qiladi.

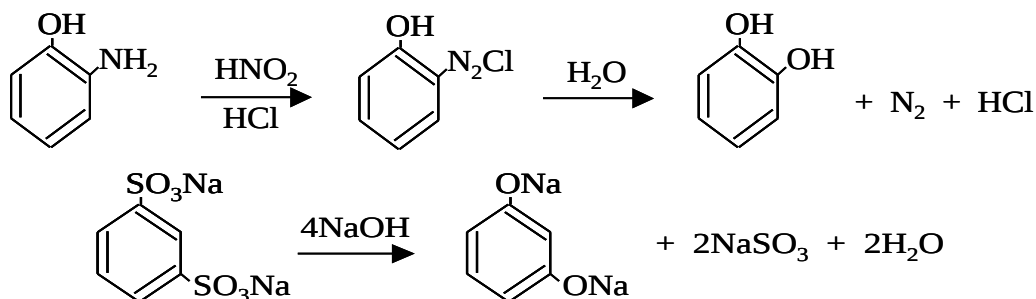
Texnikada fenol toshko'mir qatronidan hamda izopropil benzoldan olinadi.

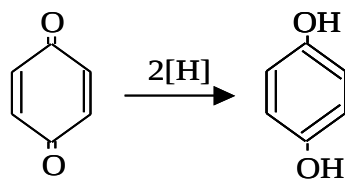
Fenol – fenol-formaldegid smolalar olishda, tabobatda dori-darmonlar ishlab chiqarishda, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Fenolning oddiy efirlari dezinfeksiyalovchi moddalar olishda qo'llaniladi.

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



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



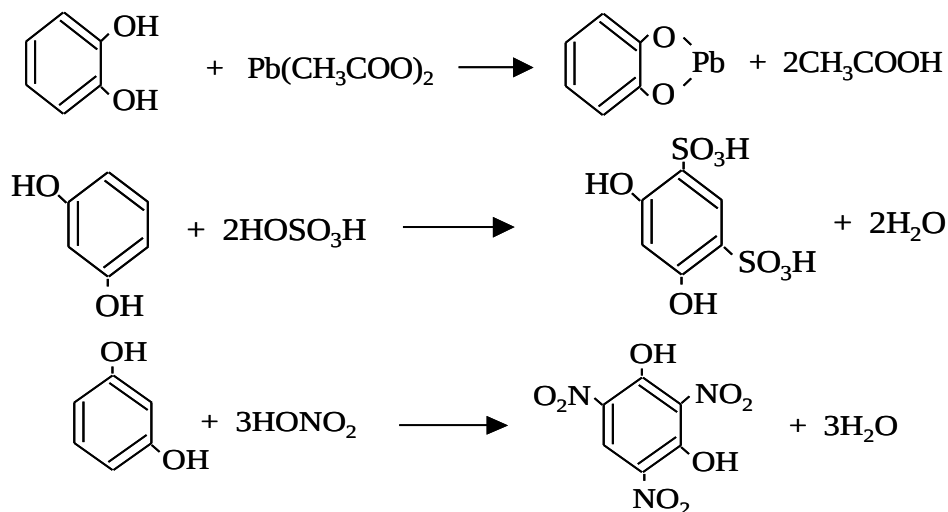


Fizika-kimyoviy xususiyatlari. Ikki atomli fenollar kristall moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydilar.

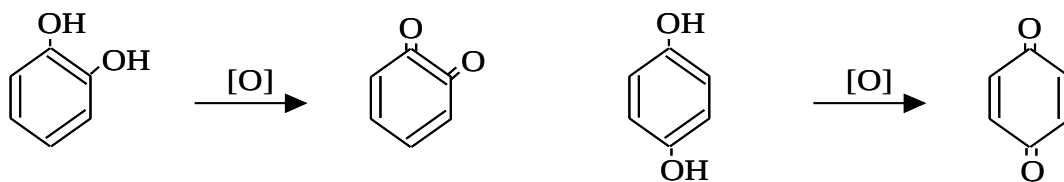
Kimyoviy jihatdan ular bir atomli spirtlarning xossalarini takrorlaydilar.

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

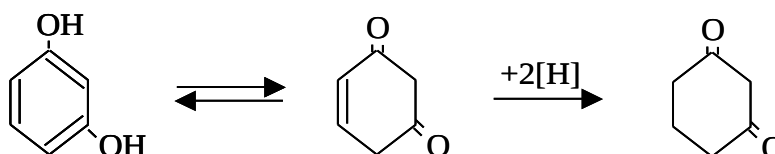
2. Ikki atomli fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga bir atomli fenollarga nisbatan oson kirishadilar.



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



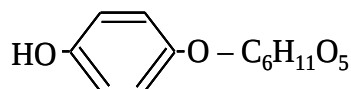
4. Ikki atomli fenollarda aromatik xususiyat kam namoyon bo'ladi, shuning uchun ular tautomeriyaga oson uchraydilar. Masalan, rezotsin qaytarilganda degidrezotsinni hosil qiladi:



Alohida vakillari. Pirokatexin 104⁰S da suyuqlanadigan, 245⁰S da qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan ko'k rang hosil qiladi. Ko'p o'simliklar, shuningdek otning peshobida uchraydi. Fotografiyada ishlatiladi.

Rezotsin 118⁰S da suyuqlanadigan, 276⁰S da qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan siyox rang hosil qiladi. Muhim bo'yoqlar olishda, shuningdek tabobatda dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

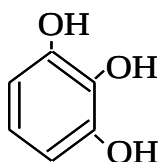
Gidroxinon 170⁰S da suyuqlanadi. O'simliklar tarkibida arbutin glukozidi ko'rinishida uchraydi:



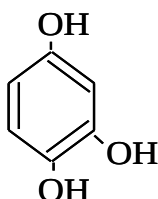
Sanoatda gidroxinon n-diazopropilbenzolni oksidlab yoki qaytarib hosil qilinadi.

Gidroxinon xinonni hosil qiladi. Gidroxinon fotografiyada hamda monomerlarni polimerlanishidan saqlashda ingibitor sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari yuqori haroratga chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

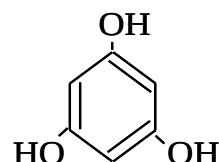
Uch atomli fenollar. Uch atomli fenollar ham uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladilar:



piragallol
1,2,3-benzentriol

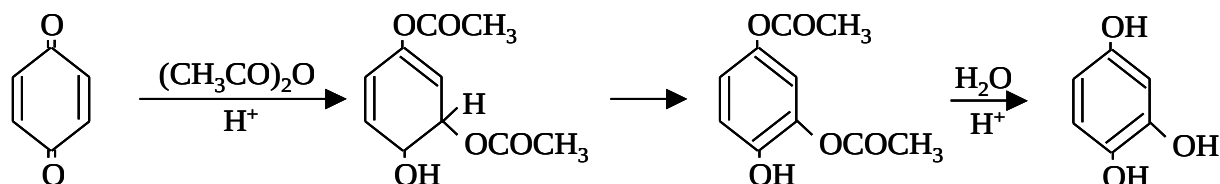


oksigidroxinon
1,2,4-benzentriol

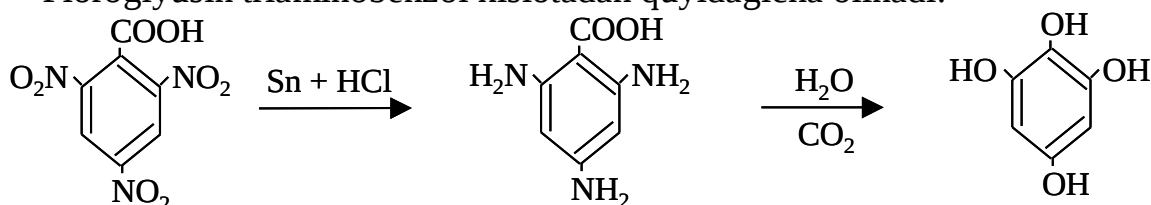


florglitsin
1,3,5-benzentriol

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



Floroglyusin triaminobenzol kislotadan quyidagicha olinadi:



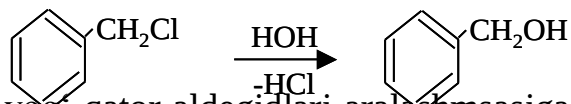
Uch atomli fenollar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Ular tabiatda keng tarqalgan, tabobatda, bo'yoqlar tayyorlashda keng qo'llaniladilar.

4.6. Aromatik spirtlar

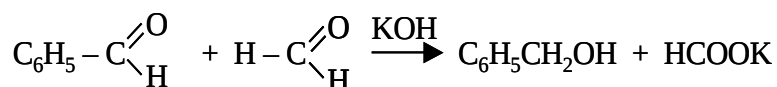
Aromatik spirtlarda gidroksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'ladi. Aromatik spirtlar olinish usullari va kimyoviy xususiyatlari bo'yicha yog' qator

spirtlarga o'xshaydilar. Ular murakkab efir ko'rinishida o'simlik dunyosida keng tarqalgan. Aromatik spirtlar yoqimli xidga ega bo'lganliklari tufayli parfyumeriyada qo'llaniladilar.

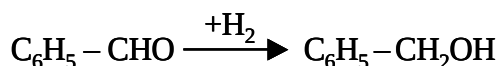
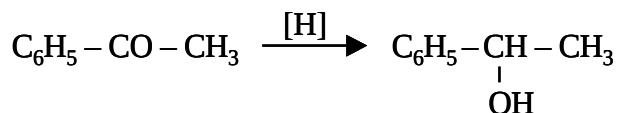
Olinish usullari. 1. Aromatik spirtlarni yon zanjirida galogen atomi turgan aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalarini gidroliz qilib olish mumkin:



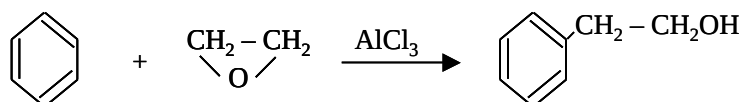
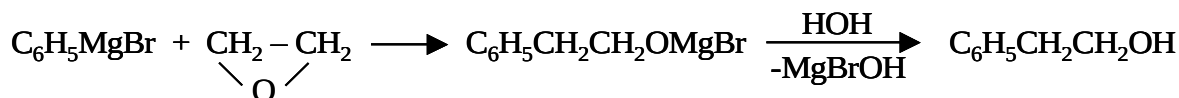
2. Aromatik va yog' qator aldegidlari aralashmasiga konsentrlangan ishqor eritmasi bilan ta'sir etilganda aromatik spirt va yog' qator kislotasining tuzi hosil bo'ladi (Kanissaro reaksiyasi):



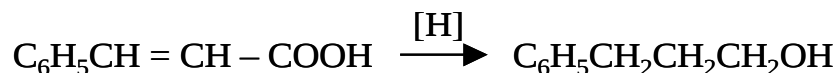
3. Aromatik spirtlarni tegishli ketonlar, aldegidlar yoki murakkab efirlarni qaytarib olish mumkin:



4. Aromatik spirtlarni magniy oragink birkmalarga yoki aromatik uglevodorodlarga organik oksidlar ta'sir ettirib ham olish mumkin:

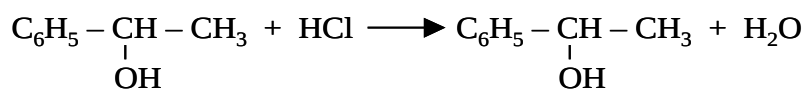


5. Aromatik yadroga nisbatan γ -holatda gidroksil guruhini tutgan spirtlarni aromatik to'yinmagan kislotlar yoki spirtlarni qaytarib olish mumkin:

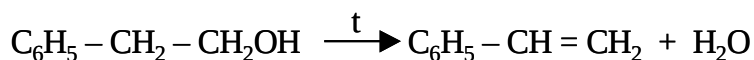


Kimyoviy xususiyatlari. Aromatik spirtlar, yuqorida eslatib o'tganimizdek yog' qator spirtlarini xossalarini takrorlaydilar. Ular fenollarga qaraganda neytral birikmalar bo'lib, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydilar. Ishqoriy metallar bilan alkogolyatlarni hosil qiladilar.

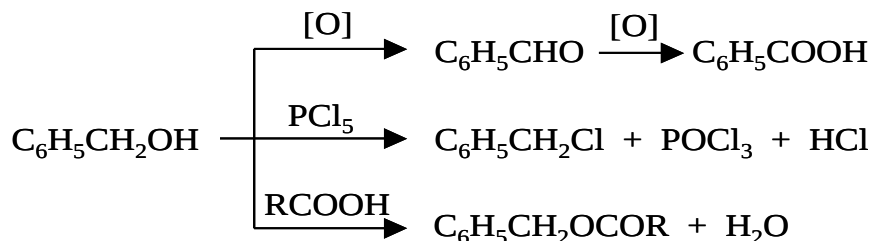
1. Aromatik halqaga nisbatan α -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlar galoid vodorodlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



2. Aromatik halqaga nisbatan β -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlar oson suvni yo'qotib, yon zanjirida uglevodorod qoldig'ini tutgan birikmalarga aylanadilar:



Aromatik spirtlarning kimyoviy xususiyatlarini quyidagi reaksiyalar yordamida ifodalash mumkin.



Aromatik spirtlardan benzil spirti va β -feniletilsirtining ahamiyati katta bo'lib, ular parfyumeriyada keng qo'llaniladilar.

Nazorat savollari

1. Nimaga asosan spirtlarni birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarga bo'linadi? Misollar keltiring.
2. Birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarni qaysi reaksiya yordamida farqlash mumkin?
3. Eterifikatsiya reaksiyasi deb qanaday reaksiyaga aytiladi?
4. Spirtlarning degidratlanish reaksiyasi qanday boradi?
5. Eltekov qoidasi nimadan iborat?
6. Qaysi spirt polivinil spirti deyiladi?
7. Erlenmeyer qoidasi nimadan iborat? Asetallar qanday moddalar?
8. Pinakonlar deb qaysi moddalarga aytiladi?
9. Poliefirlar qanday moddalar hisoblanadi?
10. Glitserat nima? Misollar keltiring.

Tayanch so'z va iboralar

Alkagollar, karbinol, assotsilanishi, eterifikatsiya, metanol, etanol, gidroliz spirt, propanol. Butil spirtlar: n-butil spirt, birlamchi izobutil spirt, ikkilamchi butil spirt, uchlamchi butil spirt, setil spirt, seril spirt, miritsil spirt, alkenollar, Eltekov qoidasi, vinil spirt, allil spirt, alkinollar, propargil spirt. Ikki atomli spirtlar: glikollar, Erlenmeyer qoidasi, α , β , γ - glikollar, sellozolvlar, pinokolin, pinokolin qayta guruhlanish, molekulalararo degidratlanish, etilen glikol, antifriz, dioksan, lipid, sovunlanish, glitserin.

V-bob Aldegid va ketonlar

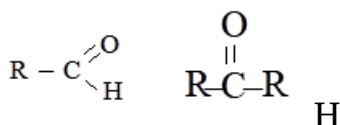
Ma'ruza rejası:

1. Tuzilishi, nomlanishi, olinish usullari
2. Fizik va kimyoviy xossalari
3. Aromatik aldegid va ketonlar

4. Muhim vakillari

5. Tryinmagan aldegid va ketonlar

Tuzilishida karbonil $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ guruhi ishtirok etadigan birikmalarga aldegid va ketonlar deyiladi. Agar karbonil guruhi kamida bitta vodorod bilan bog'langan bo'lsa aldegid, uning ikkala valenti uglevodorod radikali bilan bog'langan bo'lsa keton deyiladi. Shunga muvofiq, aldegdlarning umumiy formulasini $\text{R}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$, bu yerda R – radikal, $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ va boshqalar; ketonlarnikini esa $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$



bilan ifodalash mumkin. Bu yerda R – radikal, $-\text{SN}_3$; $-\text{S}_2\text{N}_5$; $-\text{S}_3\text{N}_7$ va boshqalar.

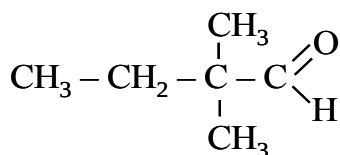
Aldegid va ketonlar to'yingan va to'yinmagan bo'lishlari mumkin.

5.1. To'yingan aldegid va ketonlar

To'yingan aldegid va ketonlarning umumiy formulasi $\text{S}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ bilan ifodalanadi.

Dastlab aldegidlarning izomeriyasi va nomlanishi bilan tanishib chiqamiz. Aldegidlarning gomologik qatori chumoli aldegid bilan boshlanadi. Emperik nomenklatura bilan nomlashda aldegidning nomi ularga mos keladigan kislota nomidan olinadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda aldegidlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiriga – al qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi. Uglevodorod radikallarining nomi va holati raqamlar bilan ko'rastiladi.

Aldegidlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda sirka aldegid asos qilib olinadi, qolgan aldegidlarning nomi hosilasi deb qaraladi.



dimetiletil sirka aldegid

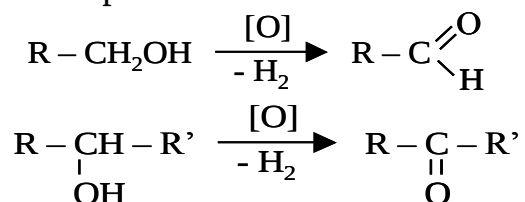
№	Альдегидларнинг тузилиши	Эмперик номенклатурадаги номи	Систематик номенклатурадаги номи
1.	$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Чумоли альдегид	Метаналь
2.	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$	Сирка альдегид	Этаналь

Ketonlarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning nomi karbonil guruhi bilan bog'langan radikallar nomiga keton so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha esa tegishli to'yingan ugevodorodlar nomi oxiriga – on qo'shimchasi qo'shiladi.

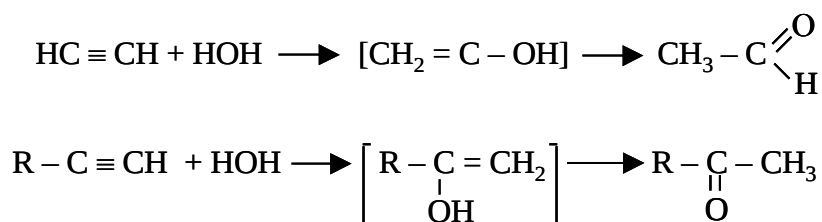
№	Кетонларнинг тузилиши	Эмперик номенклатурадаги номи	Систематик номенклатурадаги номи
1.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	Диметилкетон, ацетон	Пропанон
2.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Метилэтилкетон	Бутанон
3.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Диэтилкетон	3-пентанон
4.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Этилпропилкетон	3-гексанон
5.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{ }}{\text{C}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Этил-иккиламчи бутилкетон	3-метил-2-пентанон

Olinish usullari. Aldegid va ketonlarni olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan. Shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

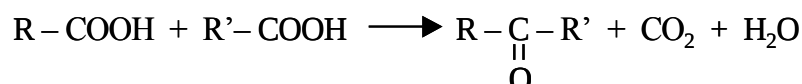
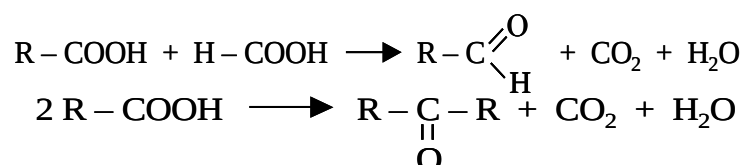
1. Birlamchi spirtlarni oksidlash yoki ulardan vodorodni tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi.



2. Asetilenga suv birikishi natijasida aldegid, uning gomologlaridan esa ketonlar hosil bo‘ladi. Jarayon kadmiy, kalsiy, fosfat katalizatori ishtirokida, 360-420⁰S haroratda olib boriladi.



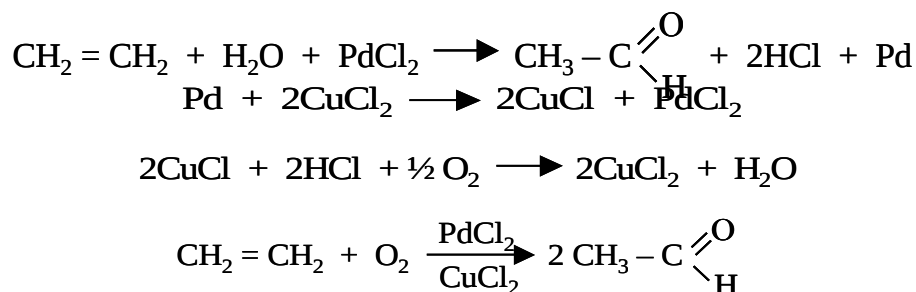
3. Aldegid va ketonlar kislotalar va ularning aralashmasini 400-450⁰S va ThO₂, MnO₂, CuO, ZnO ishtirokida pirolizga uchratib olinishi mumkin.



4. Texnikada aldegidlar etilen uglevodorodlariga SO₂ va N₂ biriktirib (oksosintez) olinadi.

Bu jarayon 100-200⁰S va 100-200 atm. bosimida Sa₃(SO)₈, Ni₃(CO)₈ katalizatorlari ishtirokida olib boriladi.

Xozirgi vaqtda sirka aldegid etilenni katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Katalizator sifatida PdCl₂ ishlatiladi.

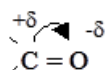


Bundan tashqari, aldegid va ketonlarni yana uglevodorodlarning geminal digalogenli birikmalaridan, metallorganik birikmalar va boshqalardan olish mumkin.

Fizik va kimyoviy xossalari. Chumoli aldegidi o‘tkir xidli gaz, -21⁰S da qaynaydi. Boshqa aldegdlar suyuq, suvda yaxshi eriydi. Ketonlar suyuqlik bo‘lib, ulardan yoqimli xid keladi.

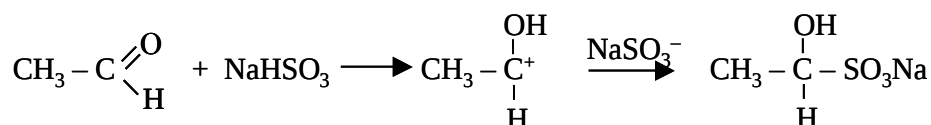
Ketonlar aldegidlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. To‘g‘ri zanjir hosil qilib tuzilgan aldegid va ketonlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Aldegid va ketonlar tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydilar, chunki ular vodorod bog‘lanish hosil qilib tuzilgan ularning dipol momentlari 2,7 D dan yuqori.

Karbonil guruhida elektorn bulutining zichligi ugleroddan kislorod tomon kuchli siljigan bo‘ladi, ya’ni



Shuning uchun ular nukleofil birikish jarayonlariga juda oson kirisha oladilar.

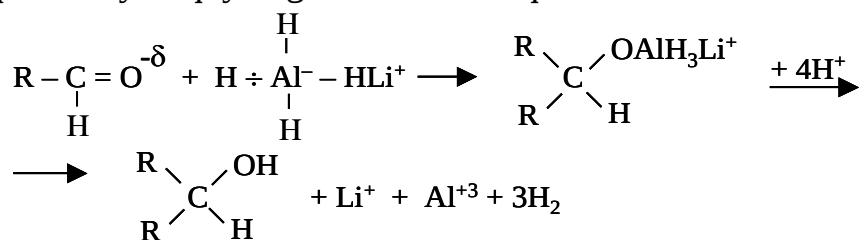
Karbonil guruhiga nukleofil agentlarning birikishi bosqichli boradi. Masalan, sirka aldegidiga natriygidrosulfidning birikish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin.



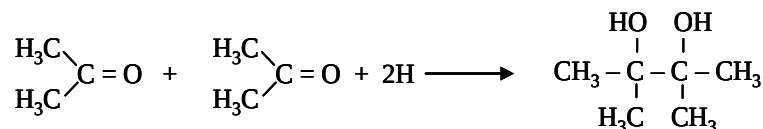
Aldegid va ketonlar biriktirib olish, karbonil guruhi kislorodining almashinishi, oksidlanishi, kondensatlanish kabi jarayonlarga kirisha oladilar. Shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Vodorod bilan qaytarish. Aldegidlarni katalizatorlar (Ni, Co, Cu, Pd, Ph) ishtirokida vodorod bilan qaytarish natijasida birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi.

Keyingi vaqtda qaytaruvchi vosita sifatida litiy-aluminiy gidrididan foydalanilmoqda. Jarayon quyidagi mexanizm orqali boradi.

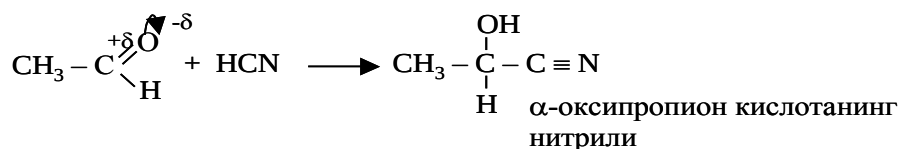


Aldegid va ketonlarni aktiv vodorod bilan qaytarish vaqtida glikollar ham hosil bo'ladi:

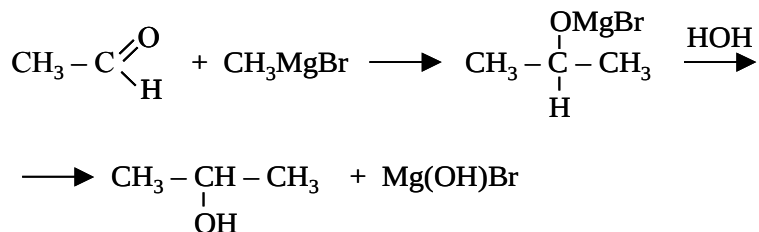


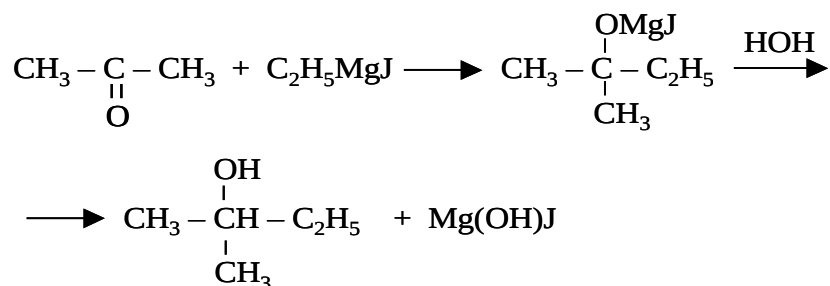
пинакон

2. Nukleofil birikish jarayonlari. 1. sianid kislotaning birikishi natijasida α -oksinitrillar hosil bo'ladi. Bularni gidrolizlab esa α -oksikislotalarni olish mumkin.

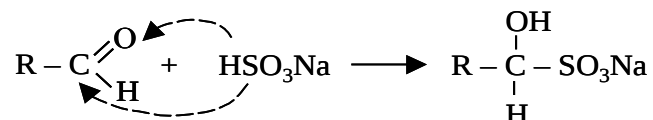


2. Aldegid va ketonlarga maginy organik birikmalarning birikish jarayonidan foydalanib birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin:

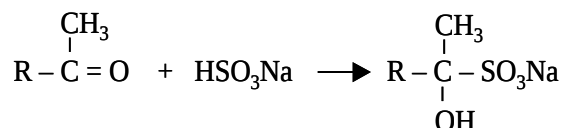




3. Aldegid va ketonlar natriygidrosulfit bilan birikib kristall birikmalarni hosil qiladilar:

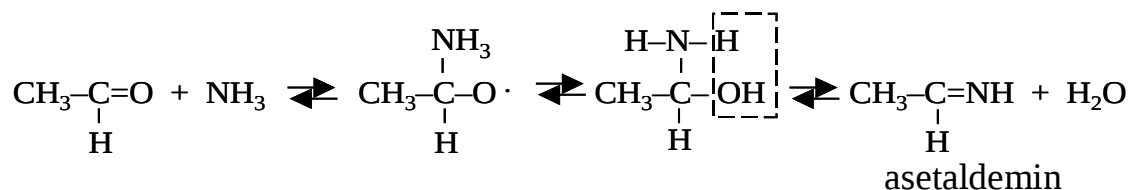


yoki

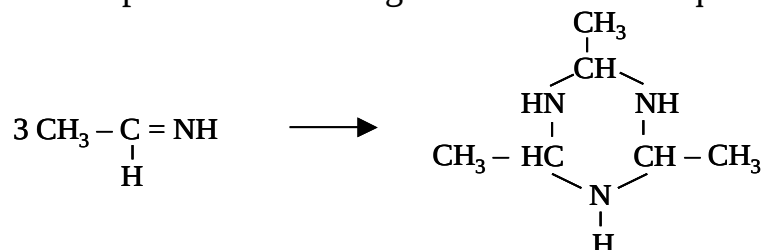


Bu jarayondan aldegid va ketonlarni sifat jihatidan aniqlashda foydalaniladi.

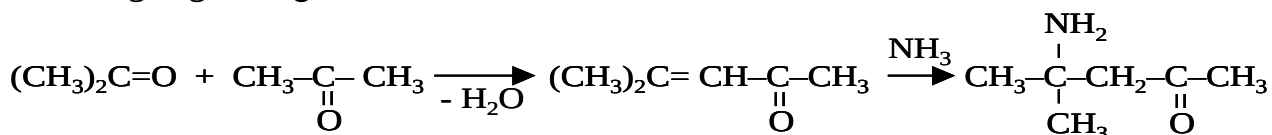
4. Aldegidlar ammiak bilan oson birikib aldeminlarni hosil qiladilar. Jarayon quyidagi ko‘rinishda boradi:



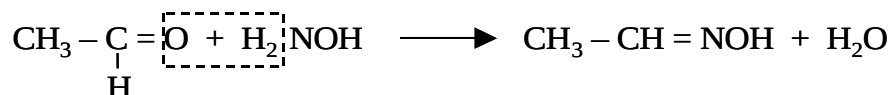
Asetaldemin oson polimerlanib aldegid-ammiakni hosil qiladi.

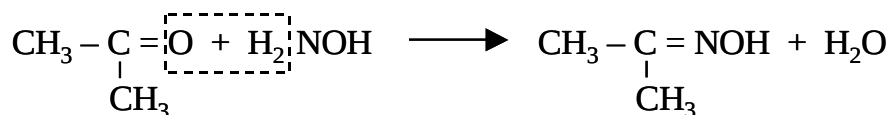


Ketonlar ammiak bilan bunday birikmalarni hosil qilmaydilar. Ularning ammiak bilan ta’sirlanish jarayoni juda sekin boradi va buning natijasida murakkab tuzilishga ega bo‘lgan birikmalar hosil bo‘ladi:



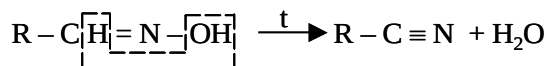
5. Aldegid va ketonlar gidroksiamin bilan reaksiyaga kirishib oksimlarni hosil qiladilar. Aldegidlardan hosil bo‘lgan oksimni aldoksim, ketonlardan hosil bo‘lgan oksimni esa ketoksim deb ataladi:



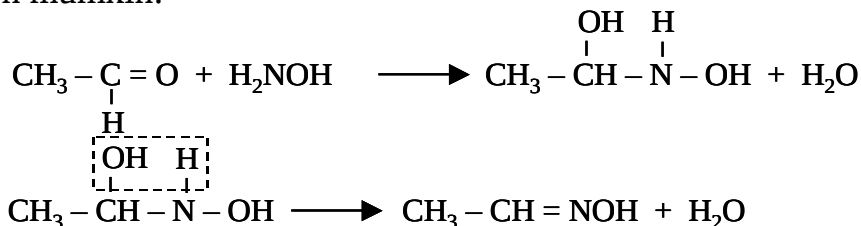


Bu reaksiya aldegid va ketonlarni sifat va miqdor jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

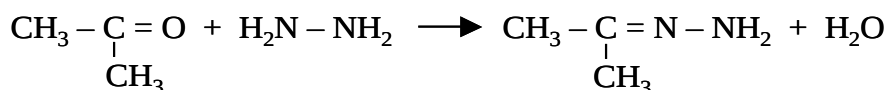
Aldoksimlar beqaror birikmalar bo'lib, sal qizdirish natijasida tegishli nitrillarga aylanib ketadilar.



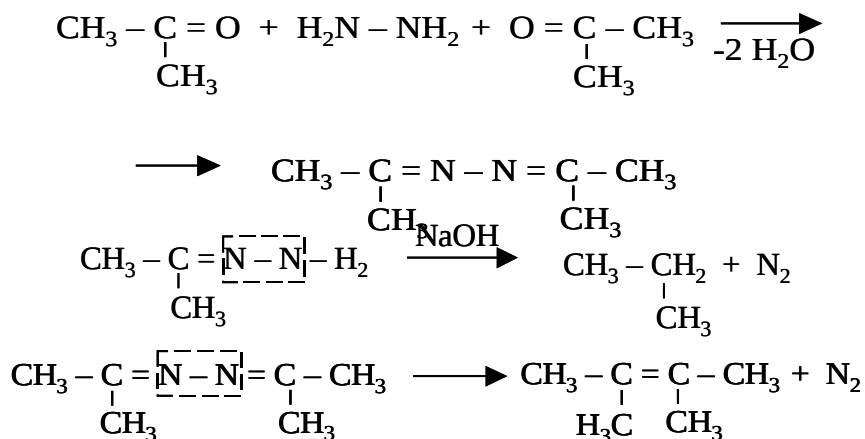
Aldegidlarni oksim hosil qilish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



6. Aldegid va ketonlar gidrazin va uning hosildalari bilan reaksiyaga kirishib gidrazonlarni hosil qiladilar:

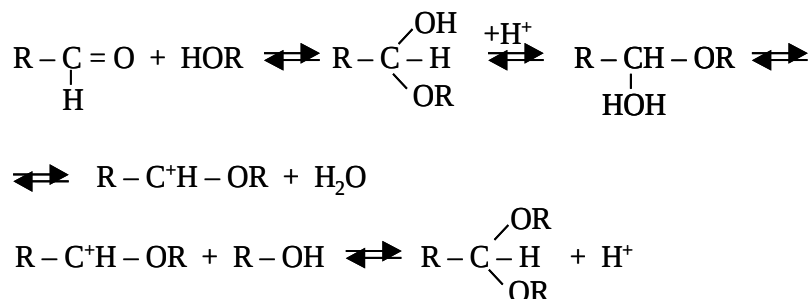


Agar aldegid yoki keton hosil bo'lgan gidrozon bilan yana reaksiyaga kirishadigan bo'lsa, azinlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan gidrazon va azinlar qattiq ishqor bilan qo'shib qizdirilsa, erkin azot ajralib chiqib to'yingan yoki etilen qator uglevodorodlari hosil bo'ladi. Oxirigi reaksiya N.M. Kijner nomi bilan ataladi.

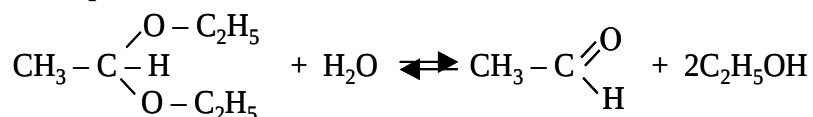


Aldegid va ketonlar fenilgidrazin, semikarbazol bilan reaksiyaga kirishib fenilgidrazon va semikarbazonni hosil qiladilar. Bu jarayonlar kislota katalizatorligida boradi.

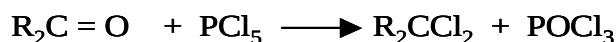
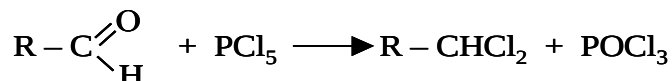
7. Aldegidlar spirtlar bilan yarim asetal va asetallarni hosil qiladilar. Asetal hosil bo'lish jarayoni menereal kislotalar ishtirokida boradi:



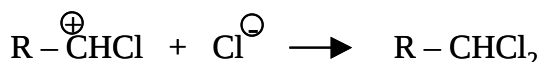
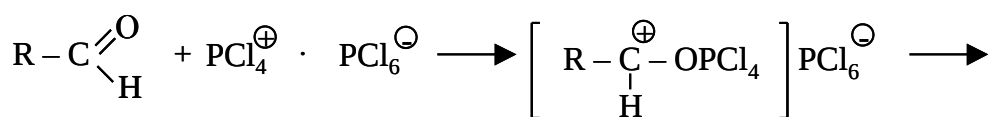
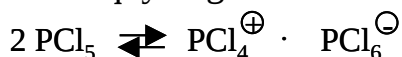
Asetallar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, spirtlar va aldeglarni hosil qiladilar.



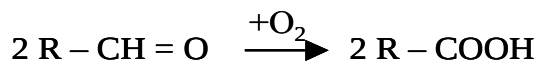
8. Aldegid va ketonlar PCl_5 ta'sirida kislorod atomini ikkita xlor atomiga almashtiradilar:



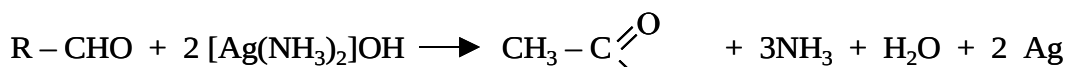
Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha:



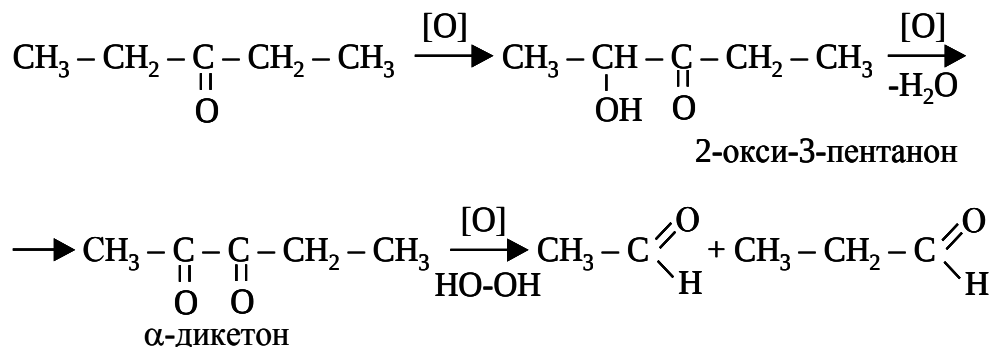
II. Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar oson oksidlanib tegishli karbon kislotalarni hosil qiladilar:



Aldegidlar kumush oksidini ammiakdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilsa, kumush idish devorida «ko'zgu» hosil qiladi. Bu reaksiya «kumush ko'zgu» reaksiyasi nomi bilan mashxur va aldeglarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.



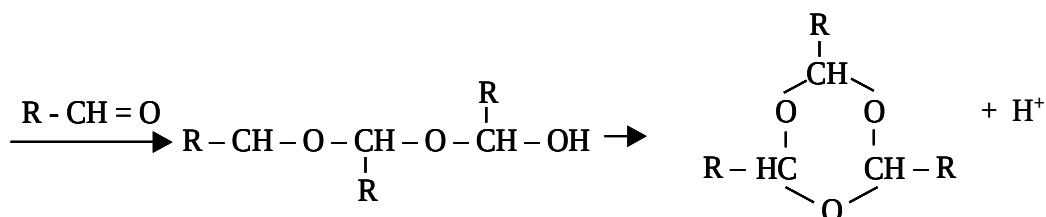
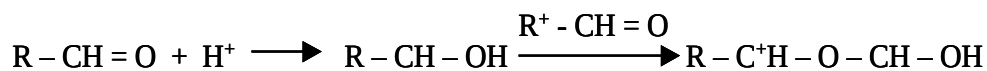
Ketonlar qiyin oksidlanadi. Ketonlarning oksidlanishi natijasida ikkita har xil kislota yoki kislota bilan keton aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan:



III. Polmerlanish reaksiyasi. Polimerlanish reaksiyalari aldegidlar uchun xos bo'lib, kislotalar ishtirokida sodir bo'ladi:



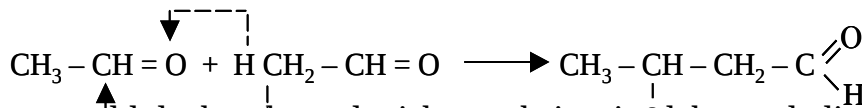
Polimerlanish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



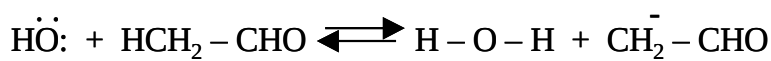
IV. Galogenlash. Aldegid va ketonlar brom va yod bilan galogenlash reaksiyasiga kirisha oladilar. Galogenlash kislota yoki ishqorlar katalizatorligida boradi. Bunda karbonil birikma dastlab yenol shaklga o'tadi va so'ngra galognlanadi.

V. Kondensatlanish reaksiyalari. Aldegidlar kuchsiz asosli muhitda o'zaro birikib, aldegid spirtlar – aldollarini hosil qiladilar.

Bu reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo'lgan aldegidlar kirisha oladilar, masalan:

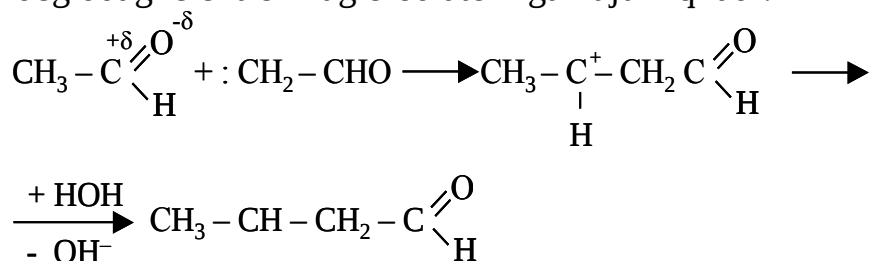


Bu jarayon aldol-kondensatlanish reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Gidroksil ioni

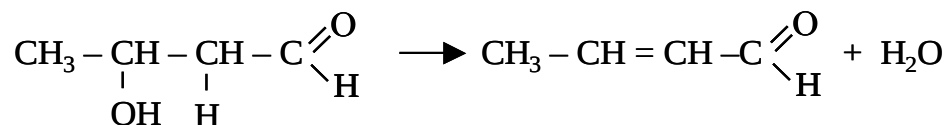


(katalizator) α -uglerod atomidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar reaksiyadir:

Hosil bo'lgan fenolyat – anion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun ikkinchi molekula aldegiddagi elektrophil uglerod atomiga xujum qiladi:



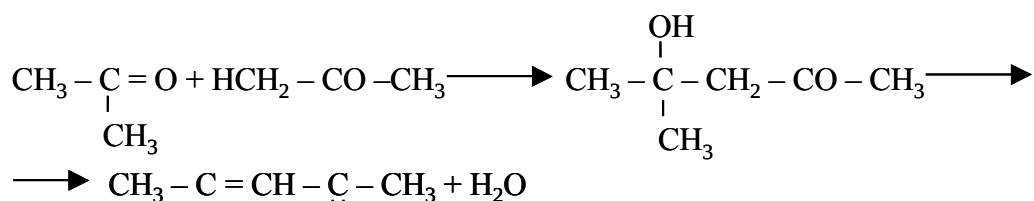
Aldol kuchsiz qizdirilganda bir molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – kroton aldegidini hosil qiladi. Bu reaksiyani kroton kondensatlanish deb ataladi:



Agar karbonil guruhiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomida vodorodlar bo'lmasa, bunday aldegidlar ishqorlar ishtirokida Kanissaro reaksiyasiga kirishadilar:

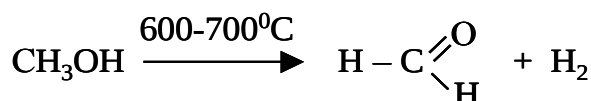


Ketonlar aldol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadilar va β -keton spirtlarni hosil qiladilar. Hosil bo'lgan β -ketospirtlar o'zlaridan oson suvni yo'qotib, to'yinmagan ketonlarga aylanadilar:



Aldegidlarning murakkab efir hosil qilib kondensatlanishi aluminiy alkogolyat ishtirokida sodir bo'ladi va A.Ye. Timchenko reaksiyasi deb ataladi.

Ayrim vakillari. Chumoli aldegid (formaldegid) $-o'tkir$ xidli -21°S da qaynaydi. Kuchli zahar. Suvda 40% gacha eriydi. Suvdagi eritmasi formalin deb ataladi. Sanoatda metanolni chala oksidlab (degidirlab) olinadi:



Fenol – formaldegid smolalar, urotropin, karbamid – formaldegidli smolalar, portlovchi moddalar, izopren olishda ishlatiladi.

Sirka aldegid $+21^{\circ}\text{S}$ da qaynaydigan, $o'tkir$ xidli suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda asetilendan va etilendan olinadi. Sirka kislota, turli smolalar, xloral va boshqalar olishda ishlatiladi.

Aseton $+56,1^{\circ}\text{S}$ da qaynaydigan, o'ziga xos xidli suyuqlik suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda izopropil spirtidan olinadi. Bundan tashqari u fenol olishda qo'shimcha mahsulot sifatida ham hosil bo'ladi.

Aseton sanoatda erituvchi sifatida, lak – bo'yoqlar olishda, organik shisha va boshqalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

5.2. To'yinmagan aldegid va ketonlar

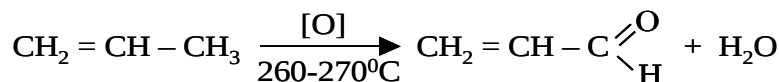
Bularning tuzilishida karbonil gurxi bilan birgalikda qo'shbog' ham bo'ladi. To'yinmagan aldegidlarning olinish usullari va xossalarini akrolein va krotan aldegidi misolida ko'rib chiqamiz.

Akrolein (propenal)ni sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

1. Sirka va chumoli aldegidlaridan aldol va krotan kondensatlanish yordamida olish mumkin:

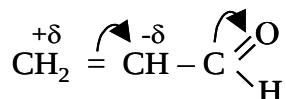


2. Propilenni kattalitik oksidlab olish mumkin:

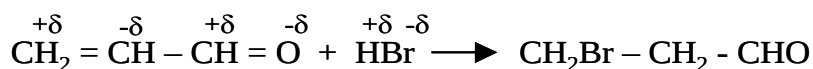


3. Glitserinni degidratlab akrolein olish mumkin. Bu reaksiyani biz uch atomli spirtlar mavzusida ko'rib chiqqan edik.

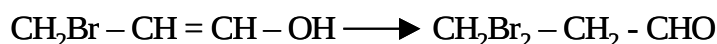
Akrolein – 52,5⁰S da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik, zaharli. Akrolein aldegidlar va etilen uglevodorodlarining xossalarini takrorlaydi. U tutash bog' hosil qilib tuzilgan, ya'ni



Shuning uchun birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi: Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha taschavvur etish mumkin:



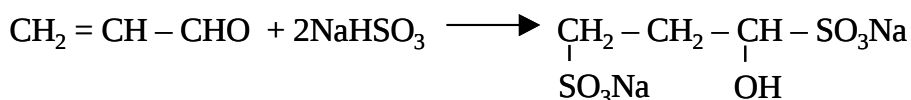
Hosil bo'lgan oraliq modda beqaror bo'lganligi sababli (Eltekov qoidasi) tezda qayta guruhlanişga uchraydi:



Akrolein sianid kislotani karbonil guruhi bo'yicha biriktirib oladi:



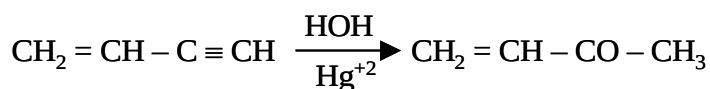
Natriy bisulfit akrolinga faqat karbonil guruhiga birikmay, balki qo'shbo'g'ning hisobiga ham birikadi.



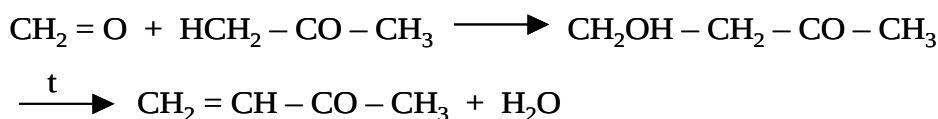
Akrolein oson polimerlanadi. U maxsus hususiyatli polimerlar, organik shisha va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Kroton aldegid $\text{SN}_3\text{--SN=SN--SNO}$ (2-butenal) – 105⁰S da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik. Sirka aldegididan olinadi. Moy aldegid, butanol, moy kislota, malein angidridlari olishda ishlatiladi.

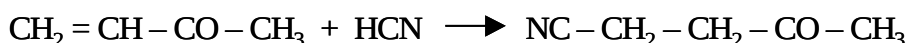
Metilvinilketon - $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (2-butenon) sanoatda vinil-asetilenga suv biriktirib olinadi:



Uni aseton va chumoli aldegididan ham olish mumkin:



Metilvinilketon 91⁰S da qaynaydigan suyuqlik. U akroleindan farq qilib, NSN ni qo'shbo'g' hisobiga biriktirib oladi:

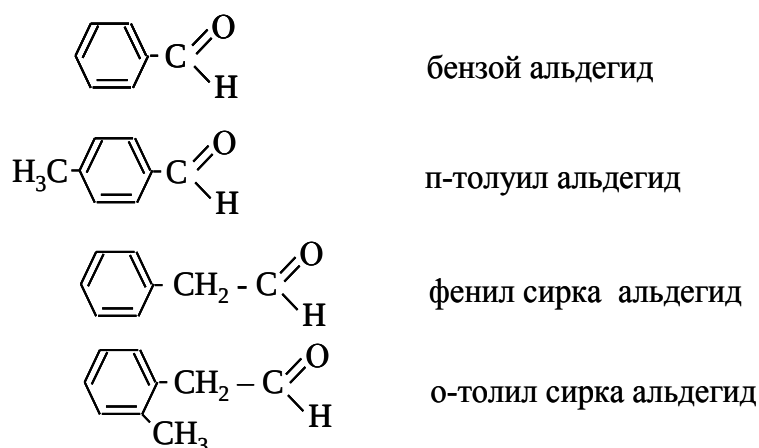


Metilvinilketon oson polimerlanadi. U plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

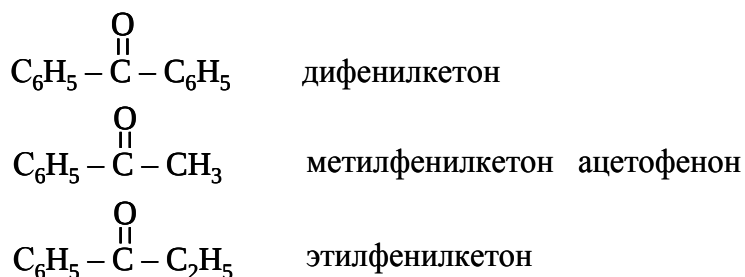
5.3. Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik aldegid va ketonlarning tuzilishida aromatik halqada karbonil S=O guruhi mavjud bo'ladi. Karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita yoki yon zanjirda bo'lishi mumkin.

Agar, aromatik aldegidlarda karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa, bunday aldegidlarning nomi tegishli aromatik kislotalarning nomidan keltirib chiqariladi. Agar karbonil guruhi yon zanjirda bo'lsa, bunday aldegidlar yog' qator aldegidlarning hosillalari deb qaraladi, masalan:

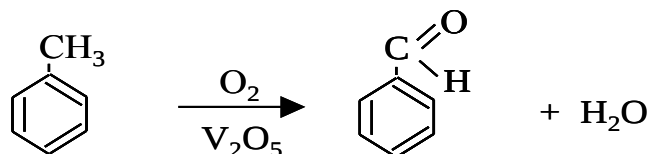


Aromatik ketonlar ikkiga – toza aromatik va alkil – aromatik ketonlarga bo'linadilar.

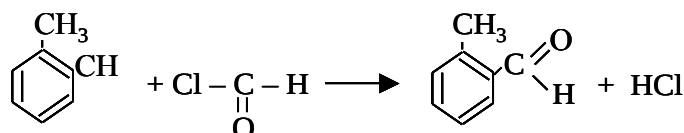
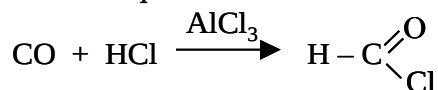
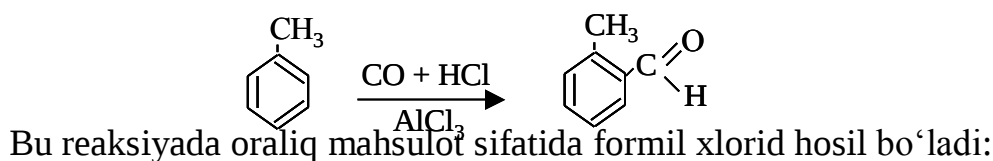


Aromatik aldegidlar. Aromatik aldegidlarni yog' qator aldegidlarini olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin. Shuning bilan bir qatorda aromatik aldegidlar olishning ayrim yog' qator aldegidlarini olishdan farq qiladigan usullari ham mavjud. Shular bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

1. Uglevodorodlarning oksidlanishi. Benzolning gomologlari, masalan, toluol havo kislorodi bilan katalizatorlar ishtirokida oksidlanganda benzaldegidni hosil qiladi:

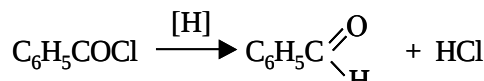


2. Aromatik halqaga aldegid guruhini kiritish. Aromatik uglevodorodlarga uglerod-(II)-oksid bilan vodorod xlorid aralashmasi katalizator ishtirokida ta'sir etilganda aromatik aldegidlar hosil bo'ladi:



Benzol bu jarayonga qiyin kirishadi. Uning gomologlari esa oson kirishadilar va 50-60 % li unum bilan aromatik aldegidlarni hosil qiladilar.

3. Aromatik kislotalarning galoid anhidridlarini palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida qaytarilganda ham aromatik aldegidlar hosil bo'ladilar:



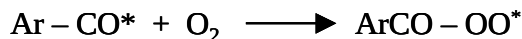
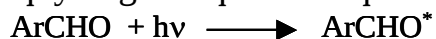
Bulardan tashqari, aromatik aldegidlarni yon zanjirida ikkita galogen atomi saqlagan aromatik uglevodorodlarning geminal galogenli hosilalaridan, aromatik spirtlardan, aromatik va chumoli kislotalarning aralash kalsiyli tuzidan va boshqalardan olish mumkin.

Fizikaviy xossalari. Aromatik aldegidlarning aksariyati achchiq danak xidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuqliklardir.

Kimyoviy xususiyatlari. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlari uchun xos bo'lgan jarayonlarning ko'pchiligiga kirisha oladilar. Ular kumush oksidi, vodorod, gidrazin, gidroksilamin, natriy bisulfit, sianid kislota va boshqalar bilan yog' qator aldegidlari kabi reaksiyalarga kirisha oladilar. Shuning bilan birga, ular uchun yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xususiyatlar ham mavjuddir. Quyida biz aromatik aldegidlarni yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xossalari ustida to'xtalib o'tamiz.

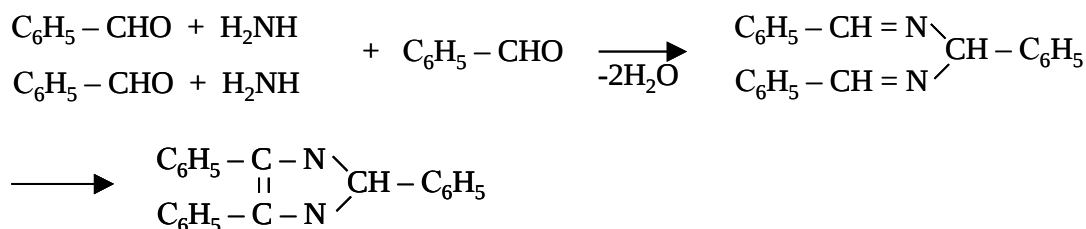
1. Oksidlanishi. Aromatik aldegidlar saqlanganda havo kislorodi bilan juda oson oksidlanib tegishli kislotalarni hosil qiladilar. Oksidlanish katalizatorlar ishtirokida tezlashadi. Jarayon radikal zanjirli mexanizm orqali sodir bo'lib, oraliq modda sifatida gidroperoksidlar hosil bo'ladi.

Oraliq modda sifatida hosil bo'ladigan gidroperoksidlarni oson aniqlash mumkin. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



Oksidlanish juda oz miqdordagi ingibitorlar ta'sirida to'xtaydi. Benzaldegidga 0,001% gidroksinon qo'shilsa u oksidlanmaydi. Bu reaksiyani radikal zanjirli mexanizm bilan borishini isbotlaydi.

2. Ammiakning birikishi. Yog' qator aldegidlaridan faqli ammiak bilan 3:2 nisbatda birikadi. Benzoy aldegid ammiak bilan gidrobenzamid hosil qiladi. Gidrobenzamid qizdirilganda amaringa aylanadi:



3. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlariga qaraganda qiyin polimerlanadilar.

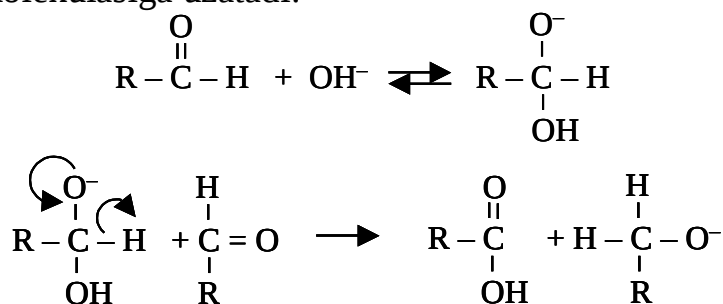
4. Aromatik aldegidlar o'yuvchi kaliyning spirtidagi yoki suvdagi eritmasi ishtirokida aromatik spirt va aromatik kislotaning tuzini hosil qiladilar (Kanissaro reaksiyasi):



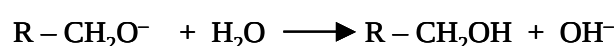
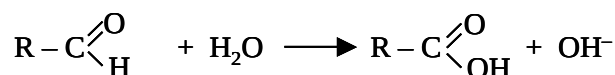
Ko'pchilik yog' qator aldegidlari bu sharoitda polimerlanib ketadilar. Agar, karbonil guruhiga nisbatan α -holatda vodorod bo'lmasa, bu reaksiya juda oson boradi.



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Suvli muhitda aldegidga gidroksil ioni ta'sir etadi va hosil bo'lgan anion gidrid ionini ikkinchi aldegid molekulasiga uzatadi:

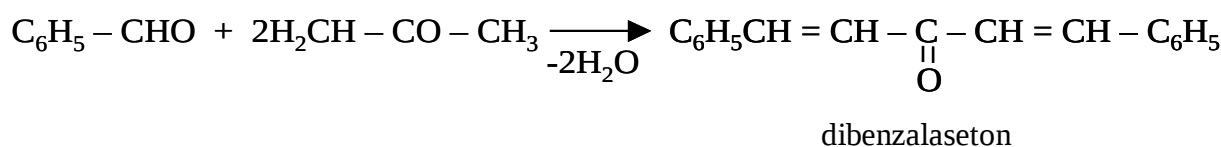
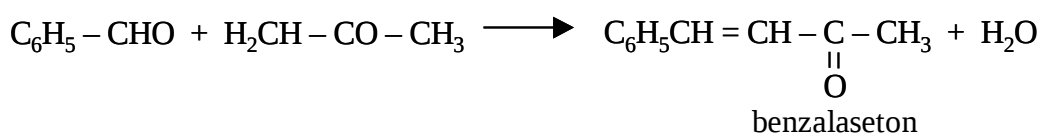
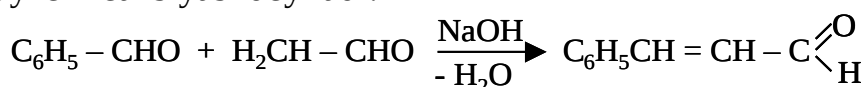


Hosil bo'lgan kislota va spirt anionlari suv bilan ta'sirlanib, kislota va spirtni hosil qiladilar.

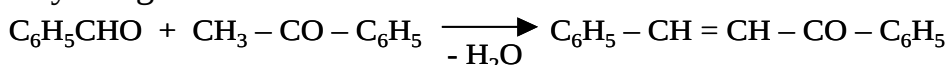


5. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegid va ketonlar, kislota anhidridlari bilan oson reaksiyaga kirisha oladilar.

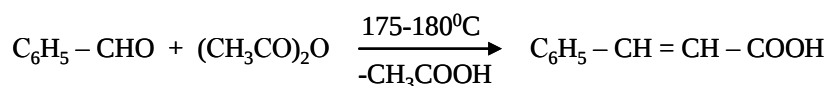
Benzol aldegidiga sirka aldegidi bilan ta'sir ettirilganda dolchin aldegidi aseton bilan ta'sir etilganda benzol aseton va dibenzolaseton hosil bo'ladi. Bu reaksiya Klayzen reaksiyasi deyiladi:



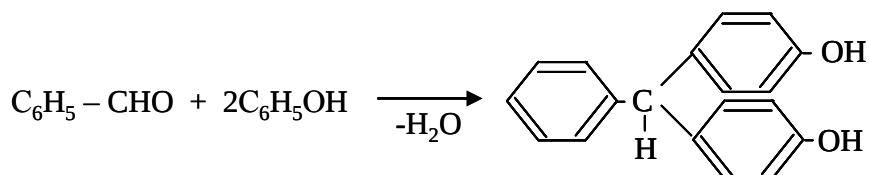
Xuddi shuningdek, ular alkil aromatik ketonlar, murakkab efirlar bilan birikish reaksiyalariga kirisha oladilar:



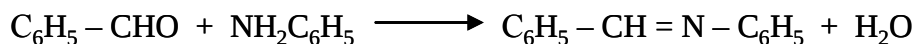
Aromatik aldegidlar kislota anhidridlari bilan reaksiyaga kirishib yon zanjirida to'yinmagan kislota qoldig'i tutgan aromatik kislotalarni hosil qiladilar (Perkin reaksiyasi):



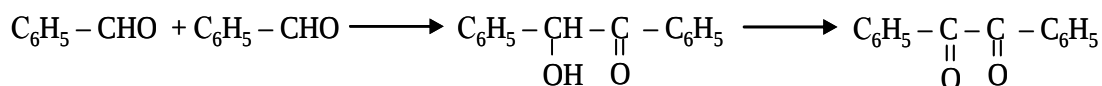
6. Aromatik aldegidlar tuzilshida qo'zg'aluvchan vodorod atomlari bo'lgan molekular bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladilar. Masalan, ularga fenollar bilan ta'sir etilganda trifenilmetan qator birikmalari hosil bo'ladi:



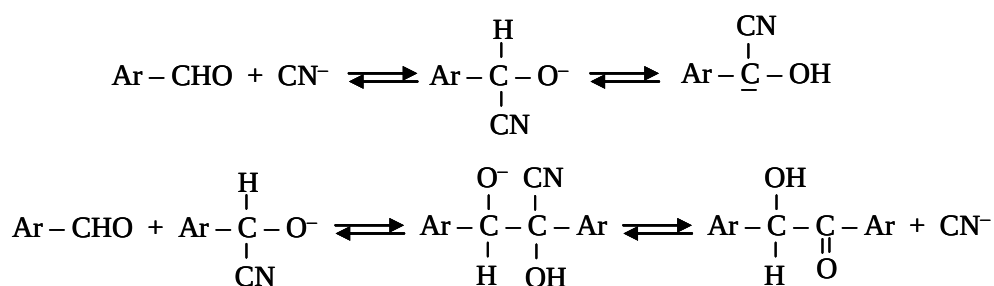
7. Aromatik aldegidlar birlamchi aromatik aminlar bilan azometinlar (Shiffa asoslari) ni hosil qiladilar:



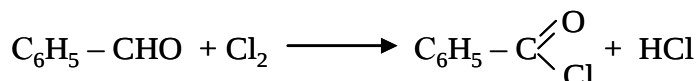
8. Aromatik aldegidlar benzoin kondensatlanishiga kirisha oladilar. Bu jarayonni rus olimi N.N. Zinin kashf etgan bo'lib, jarayon sian ionlari ishtirokida boradi:



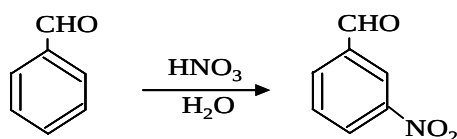
Hosil bo'lgan benzoin oson oksidlanib diketon-benzilni hosil qiladi. Bu reaksiyani mexanizmini quydagicha ifodalash mumkin:



9. Benzol aldegidga xlor bilan ta'sir etilganda benzoy kislotani xlor angidridi hosil bo'ladi:

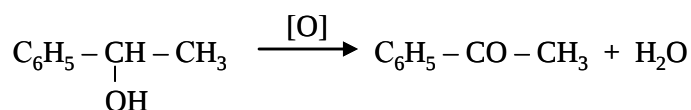


10. Karbanil guruhi ikkinchi tur o'rinbosari bo'lganligi sababli benzaldegidga elektrofil agentlar bilan ta'sir etilganda almashinish benzol halqasidagi meta-holat vodorodi hisobiga boradi, masalan:



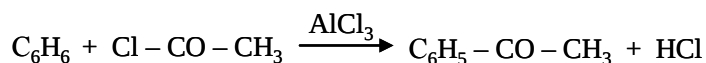
Aromatik ketonlar

Aromatik ketonlarni yog' qator ketonlarni olishdagi usullardan foydalanib olish mumkin. Masalan, ikkilamchi aromatik spirtlar oksidlanganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi:

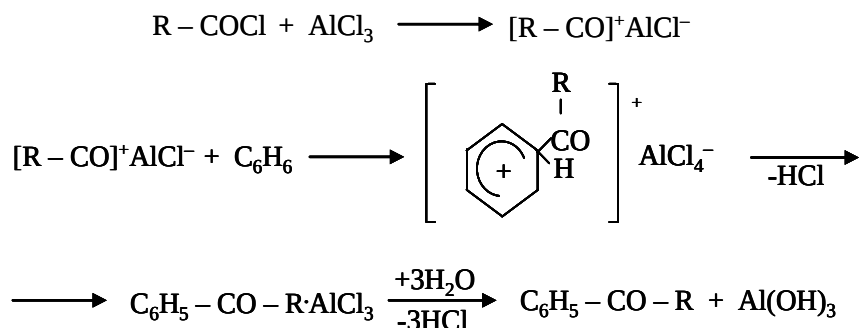


Aromatik ketonlar olishning o'ziga xos usullari ham mavjud:

1. Aromatik uglevodorodlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilgan aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel-Krafts reaksiyasi):

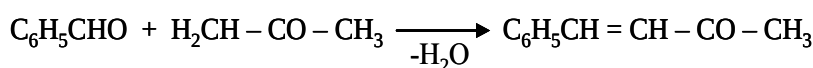


Bu reaksiyani mexanizimini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Aluminiy xlorid kislota xlor anhidrid bilan kompleks hosil qiladi. Bu kompleks ortiqcha aluminiy xlorid ishtirokida jarayonni boshlab beruvchi faol oraliq modda bo'lib xizmat qiladi:

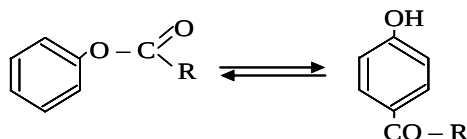


Bu jarayonda dastlabki modda sifatida aromatik uglevodorodlardan tashqari fenollarning efirlari ham ishlatilishi mumkin.

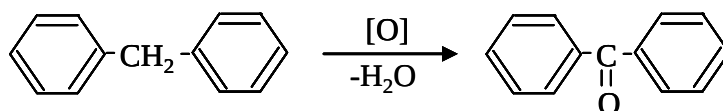
2. To'yinmagan ketonlar aromatik aldegidlarning yog' qator ketonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida olinishi mumkin:



3. Aromatik oksiketonlar Friz reaksiyasi yordamida hosil qilinishlari mumkin:

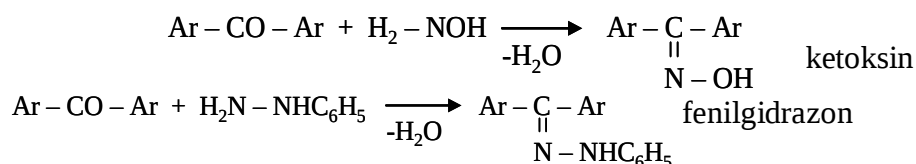


4. Toza aromatik ketonlar difenilmetan guruhi uglevodorodlarni oksidlash orqali hosil qilinadi.



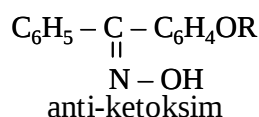
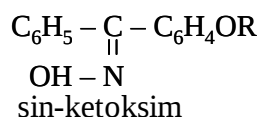
Fizik va kimyoviy xususiyatlari. Aromatik ketonlar yoqimli gul xidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuq yoki qattiq moddalardir. Aromatik ketonlarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati yog' qator ketonlarnikiga qaraganda past. Ular yog' qator ketonlari kirishadigan ayrim reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, aromatik ketonlar natriy-bisulfiti bilan reaksiyaga kirishmaydilar.

1. Ko'pchilik aromatik ketonlar vodorod, sianid kislota, fosforning xlorli birikmasi, gidroksilamin, gidrazin va boshqalar bilan yog' qator ketonlari kabi ta'sir etadilar:



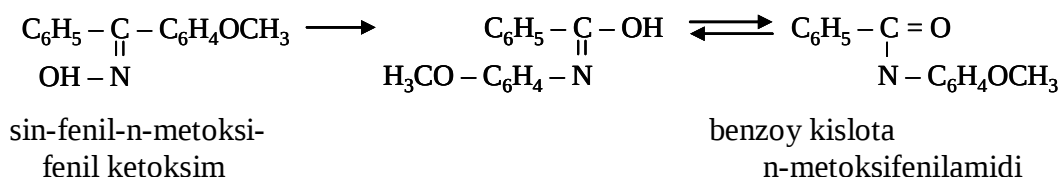
Ketonlardan hosil bo'ladigan barcha azotli birikma orasida oksinlar katta ahamiyat kasb etadi.

Nosimmetrik aromatik ketonlarning oksimlari sin- va anti-shakllarda mavjud bo‘ladilar:

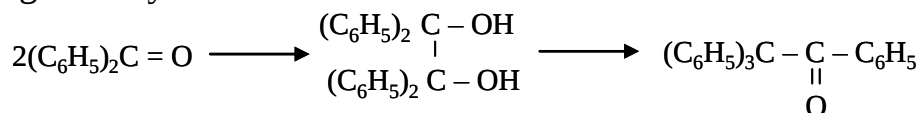


Ketoksimlar anti - shakli barqaror hisoblanadi. Ketoksimning sin-shakliga kislota ta’sir etilganda anti - shaklga, anti - shakliga yorug‘lik bilan ta’sir etilganda esa sin - shaklga o‘tadi.

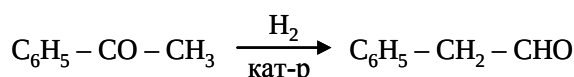
Aromatik ketoksimlarda ham yog‘ qator ketoksimlardagi kabi Bekman qayta guruhlanishi katta ahamiyat kasb etadi. Bekman qayta guruhlanishi kislota angidridlari va xlor angidridlari ta’sirida boradi. Ikki xil (sin - va anti) shakldagi ketoksinlar ikki xil amid hosil qiladilar:



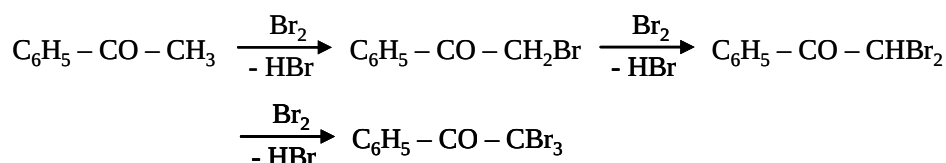
2. Aromatik ketonlarga vodorodning birikishi natijasida reaksiya sharoitiga qarab, turli moddalar hosil bo‘ladi. Ketonlarni natriy metallini spirtidagi eritmasi bilan qaytarilganda pinakolinlar hosil bo‘ladi, ular kislotalar ta’sirida qayta guruhlanishga uchraydilar.



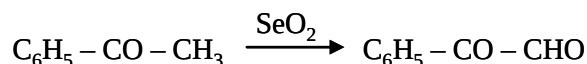
Ketonlarni kattalitik qaytarilganda uglevodorodlar hosil bo‘ladi.



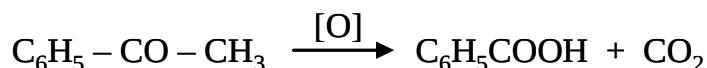
3. Alkilaromatik ketonlar bromlanganda alkil guruhi vodorodlari birin-ketin bromga almashinadi:



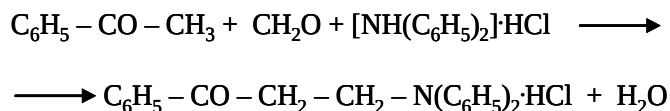
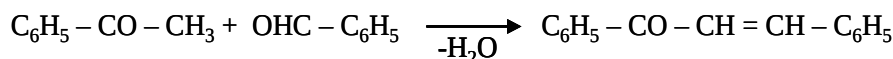
4. Alkil aromatik ketonlar sekin – astalik bilan oksidlanganda aldegidoketonlar yoki α-diketonlar hosil bo‘ladi



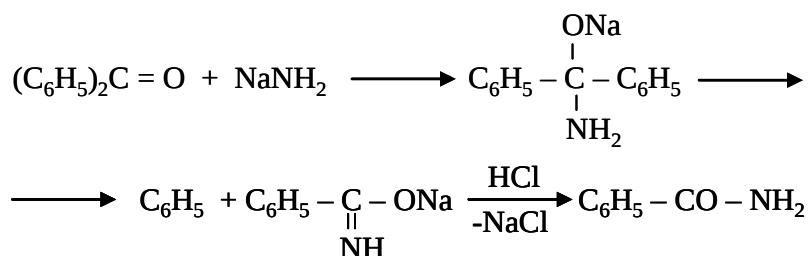
Kuchli oksidlovchilar alkil, aromatik ketonlarni karbon kislotalargacha oksidlaydi:



5. Alkil aromatik ketonlar alkil guruhi hisobidan turli xil reaksiyalarga kirisha oladilar. Masalan, ular Klayzen kondensatlanishi, Mannix reaksiyalariga oson kirisha oladi:



6. Toza aromatik ketonlar natriy amidi bilan quyidagi sxema bo'yicha parchalanadilar:

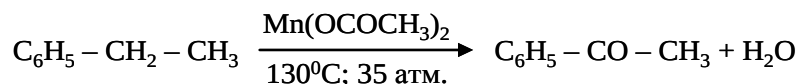


Bu reaksiyadan ketonlar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

Alohida vakillari. Asetofenon – 20⁰S da suyuqlanadi, 202⁰S da qaynaydi.

Gul xidiga ega. Toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi.

Asetofenon xozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilbenzolni kattalitik oksidlab olinmoqda:



Parfumeriya sanoatida ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Tuzilishi jihatidan aldegid va ketonlar nimasi bilan farqlanadi?
2. Oksosintez deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
3. Formalin qanday modda va u nimalar uchun ishlatiladi?
4. Aldegid va ketonlarda birikish reaksiyalari qaysi qoida asosida sodir bo'ladi?
5. Asetal va yarimasetallar deb qanday moddalarni aytiladi? Misollar keltiring.
6. Aldol va kraton kondenslanish reaksiyalariga misollar keltiring. Ular qaysi holatlarda sodir bo'ladi?
7. Aldegidlarni aralashmalardan ajratib olishda qaysi reaksiyadan foydalanish mumkin?
8. Chumoli aldegid boshqa aldegidlardan qaysi xossasi bilan farqlanadi?
9. Konnissaro reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?

10. Ketonlar aldegidlardan qaysi kimyoviy xossalari bilan farqlanadi? Misollar keltiring.
11. Sof va aralash aromatik ketonlar qanday tuzilishlarga ega?
12. To‘yinmagan aldegid va ketonlarga misollar keltiring?

Tayanch so‘z va iboralar

Aldegid, keton, formaldegid, xloral, urotropin, aldazin, ketazin, aldol kondenslanish, kroton kondenslanish, «kumush ko‘zgu» reaksiyasi, formillash, gidroamid, amarin, Shiff asosi, chumoli aldegid, sirka aldegid, asetafenon, benzofenon, akrolein, metilvinil keton, keten.

VI-bob BIR VA KO‘P ASOSLI KARBON KISLOTALAR HAMDA ULARNING HOSILALARI

Ma’ruza rejası:

1. Tuzilishi, sinflanishi, izomeriyasi, nomenklaturasi
2. Olinish usullari, fizik va kimyoviy xossalari
3. Karbon kislotalarning galogenli hosilalari
4. Ayrim vakillari

Tuzilishida $\text{—C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ - karboksil guruhi bo‘lgan organik birikma-larga karbon kislotalar deyiladi.

Karboksil guruhining soniga qarab ular bir va ko‘p asosli kislotalarga bo‘linadilar. Karboksil guruhi to‘yingan uglevodorod qoldig‘i bilan bog‘langan bo‘lsa to‘yingan kislotalar, agar karboksil guruhi to‘yinmagan uglevodorod qoldig‘i bilan bog‘langan bo‘lsa to‘yinmagan kislotalar deyiladi.

6.1. To‘yingan bir asosli karbon kislotalar.

To‘yingan bir asosli karbon kislotalar $\text{S}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ yoki R-SOON umumiy formulalar bilan ifodalanadi. R-COON formulada $\text{R}=\text{—N:}$ - SN_3 ; $\text{—S}_2\text{N}_5$ va boshqa radikallar bo‘lishi mumkin.

Izomeriyasi va nomlanishi. Karbon kislotalarning gomologik qatori chumoli kislota N-SOON dan boshlanadi. Ularning dastlabki 3 vakilini izomerlari yo‘q. To‘rtinchi vakilidan boshlab izomeriya xodisasi kuzatiladi.

Kislotalarni sistematik nomenklatura bo‘yicha nomlashda tegishli to‘yingan uglevodorod nomi oxiriga kislota so‘zi qo‘shib o‘qiladi. Quyida to‘yingan bir asosli karbon kislotalarni empirik va sistematik nomenklaturada nomlashga misol keltiramiz:

Kislotalarning tuzilishi	Empirik (tasodifiy) nomenklatura bo‘yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo‘yicha nomi
N - SOON	Chumoli kislota	Metan kislota
$\text{SN}_3\text{-SOON}$	Sirka kislota	Etil kislota
$\text{SN}_3\text{-SN}_2\text{-SOON}$	Propion kislota	Propan kislota

SN ₂ -SN ₂ -SN ₂ -SOON	Moy kislota	Butan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izomoy kislota	2-metil propan kislota
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ -COOH	Valerian kislota	Pental kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metiletil sirka kislota	2-metil butan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izovalerian kislota	3-metil butan kislota

Keng tarqalgan ayrim kislotalar quyidagicha nomlanadi:

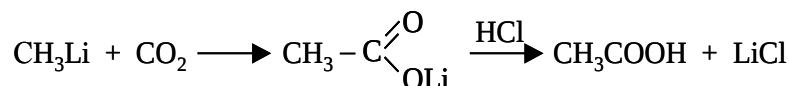
SN ₃ - (SN ₂) ₄ - SOON	kapron kislota
SN ₃ - (SN ₂) ₅ - SOON	enant kislota
SN ₃ - (SN ₂) ₁₀ - SOON	laurin kislota
SN ₃ - (SN ₂) ₁₄ - SOON	palmetin kislota
SN ₃ - (SN ₂) ₁₆ - SOON	stearin kislota

Kislota qoltiqlari quyidagicha nomlanadi (ularni umumiy nomda atsillar deyiladi):

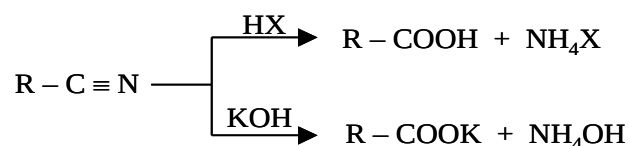


Kislotalarning olinish usullari. Kislotalar olishning bir necha usullari ma'lum. Ulardan ayrimlarini biz oldingi bo'limlarda ko'rib chiqqanmiz. Kislotalarni:

1. Birlamchi spirtlarni oksidlab,
2. Aldegidlarni oksidlab,
3. Metallorganik birikmalardan olish mumkin.

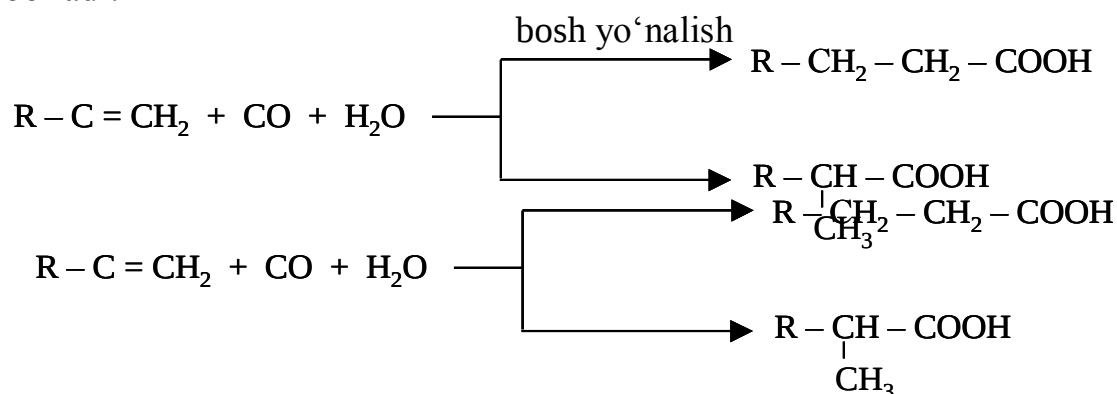


4. Nitrillarni mineral kislotalar yoki ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan qo'shib qizdirilganda kislotalar hosil bo'ladi:



Kislotalar sanoatda parafin uglevodorodlarini yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida havo bilan oksidlab olinadi. Bunda kichik molekular massaga ega bo'lgan uglevodorodlar bug' fazada yuqori bosim ostida, katta molekular massaga ega bo'lgan ($S_{16}N_{34}$ - $S_{30}N_{62}$) uglevodorodlar suyuq fazada 400-500⁰S va 130-200 atm bosim ostida oksidlanadi.

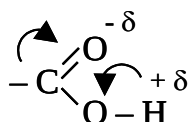
Karbon kislotalarni sanoatda olishning eng istiqbolli usuli ularni oksosintez yordamida olish hisoblanadi. Bu jarayon 300-400⁰S, 200-500 atm bosim va nikel tetrakarbonli katalizatorligida olib boriladi. Oksosintez jarayoni ikki yo'nalishda sodir bo'ladi:



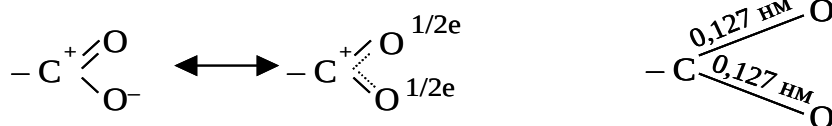
qo'shimcha yo'nalish

Karbon kislotalarning xossalari. Tuzilishida uchtagacha uglerod bo'lgan kislotalar rangsiz suyuqlik bo'lib, o'ziga xos o'tkir xidga ega; suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Tuzilishida to'rttadan to'qqiztagacha uglerod bo'lgan kislotalar moysimon suyuqlik bo'lib, yoqimsiz xidga ega, suvda yomon eriydi. Yuqori kislotalar qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydilar. Chumoli va sirka kislotalarining zichligi birdan katta, qolganlariniki esa birdan kichikdir. Tarkibida teng uglerod atomi saqlangan to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan kislotalar yuqori haroratda, tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lganlari esa nisbatan past haroratda qaynaydilar. Juft sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar yuqori haroratda, toq sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar esa past haroratda suyuqlanadilar. Masalan, kapril kislota S_7N_{15} -SOON ning suyuqlanish harorati 15,2⁰S, enant- S_6N_{13} -SOON va felargon kislota S_8N_{17} -SOON niki esa 10,5⁰S va 12,5⁰S ga tengdir. Kislotalar tegishli spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar. Buning asosiy sababi ular molekulalarining assotsiyalangan holatda bo'lishligi hisoblanadi.

Kimyoviy xossalari. Karboksil guruhida elektronlar uglerod atomidan kislorod atomi tomon kuchli siljigan:



Bu o'z navbatida, kislorod bilan vodorod o'rtasidagi bog'lanishni zaiflashuviga sabab bo'ladi. Shuning uchun karbon kislotalar vodorod ionlari hosil qilib dissotsiyalanadilar. Karboksilat guruhida uglerod bilan kislorod orasidagi bog'larni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:

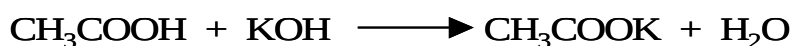


Bunda uglerod va kislorod atomlaridagi uchta r-elektronlar depollangan holatda bo‘ladi.

Organik kislotalar orasida eng kuchlisi chumoli kislota hisoblanadi. Uning dissotsiyanish konstantasi $K=2,14 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Karboksil guruhi bilan bog‘langan radikal ortib borishi bilan kislota ning dissotsiyanish konstantasi kamayib boradi. Agar karboksil guruhi bilan bog‘langan qo‘shni uglerod atomida elektroakseptor atom yoki guruhlar bo‘lsa, bu kislota ning dissotsiyanish konstantasini ortishiga sabab bo‘ladi.

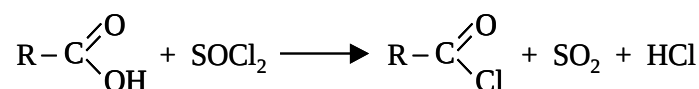
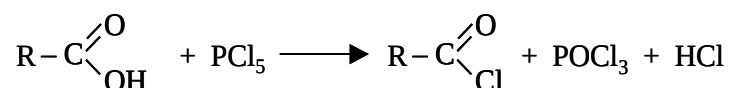
Karbon kislotalar quyidagi kimyoviy xossalarni namoyon qiladilar.

1. Karbon kislotalar metallar, metall oksidlari va gidroksidlari bilan o‘zaro ta’sir etib, tuz hosil qiladilar:

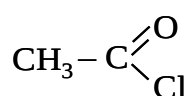


Karbon kislotalarning tuzlarini o‘yuvchi ishqorlar ishtirokida qizdirish yoki elektroliz qilish natijasida uglevodorodlar hosil bo‘ladi.

2. Karbon kislotalarga fosforning galogenli birikmalari yoki tionil xlorid bilan ta’sir etilganda kislota galoid anhidridlari hosil bo‘ladi.

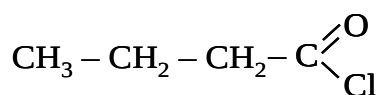


Hosil bo‘lgan kislota galogenanidridlarni quyidagicha nomlanishi qabul qilingan.



asetil xlorid, etanoil xlorid,

sirka kislota xlor anhidridi

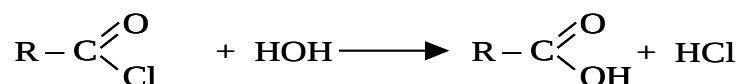


butiril xlorid, butanoil xlorid

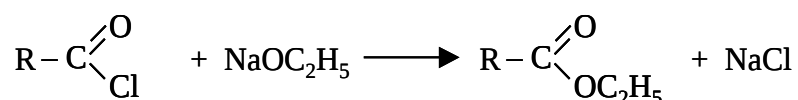
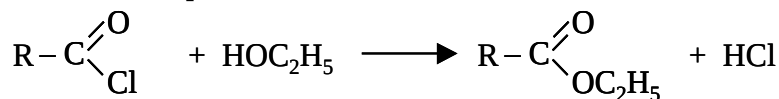
moy kislota xlor anhidridi

Kislota galogen anhidridlarining dastlabki vakillari o‘tkir xidli suyuqliklardir. Galogenanidridlarining kimyoviy jarayonlarga kirishuvchanlik qobiliyati tegishli kislotalarnikiga qaraganda yuqori bo‘lib, galogen turli funksional guruhlariga oson almashina oladi. Quyida galogen anhidridlar uchun xos bo‘lgan ayrim jarayonlarga misollar keltiramiz.

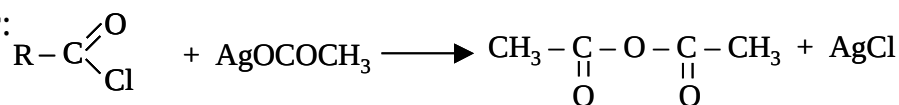
a) galogenangidridlar gidrolizlanganda kislotalar hosil bo'ladi:



b) galoidangidridlar spirtlar yoki alkogolyatlar bilan o'zaro ta'sir etib, murakkab efirlarni hosil qiladilar:



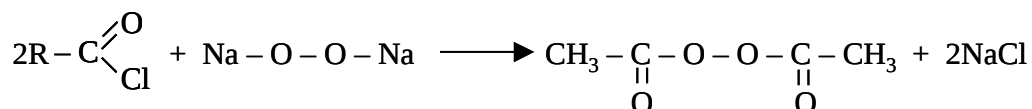
v) galoidangidridlar karbon kislota tuzlari bilan o'zaro ta'sir etib kislota angidridini hosil qiladilar:



g) galoidangidridlarga ammiak va uning hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:

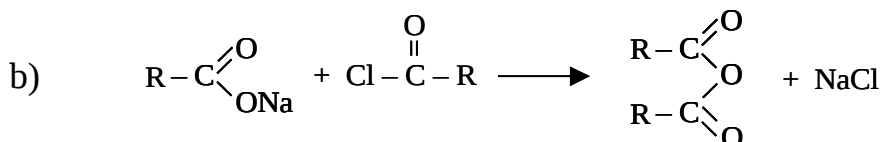
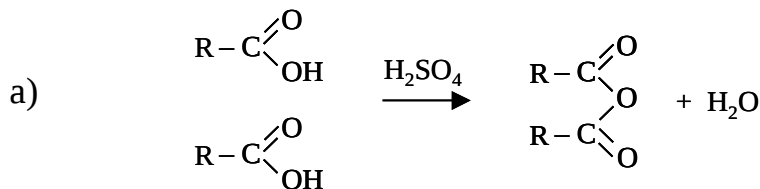


d) galoidangidridlar peroksidlar bilan ta'sir etib organik peroksidlarni hosil qiladilar:



Yuqoridagi misollar shuni ko'rsatadiki, kislota galoidangidridlari organik birikmalarni juda ko'p sinflarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qilar ekan. Yuqorida keltirilgan jarayonlarning barchasi nukleofil almashinish reaksiyasi orqali sodir bo'ladi.

3. Kislotalar suvni tortib oluvchi vositalar ishtirokida qizdirilganda yoki ularning tuzlariga galoid angidridlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:



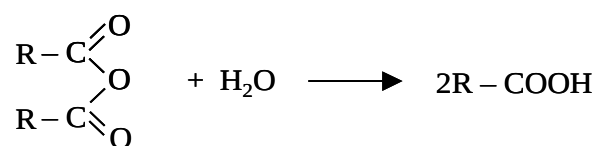
Birinchi usulni hamma kislotalar uchun qo'llab bo'lmaydi. Ikkinchi usul esa kislota angidridlarini olish uchun qulay usul hisoblanadi.

Kislota angidridllari o'tkir xidli suyuqliklar bo'lib, suvda yomon eriydi yoki umuman erimaydi. Tegishli kislotalarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi ular

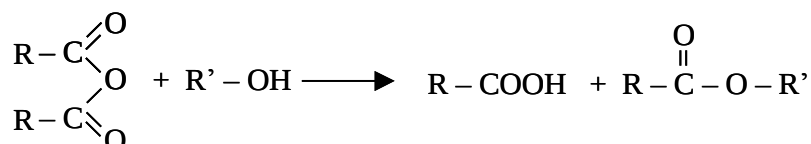
kimyoviy jihatdan aktiv birikmalar bo'lib, yaxshi atsillovchi (kislota qoldig'ini kirituvchi) vosita hisoblanadilar:

Kislota angidridlari uchun quyidagi kimyoviy reaksiyalar xosdir.

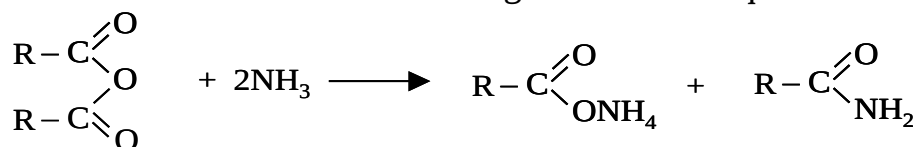
a) ularni suv bilan qo'shib qizdirilganda tegishli kislotalarni hosil qiladilar:



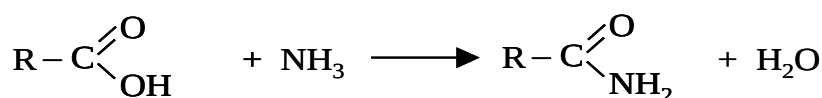
b) spirtlar bilan ular murakkab efir va kislota aralashmasini hosil qiladilar:



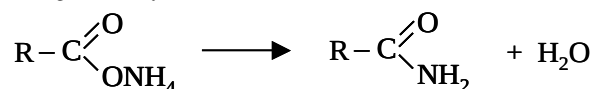
v) ammiak bilan kislota tuzini va uning amidini hosil qiladilar:



3. Kislota bug'ini ammiak bilan qo'shib suvni tortib oluvchi katalizatorlar ustidan o'tkazilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:

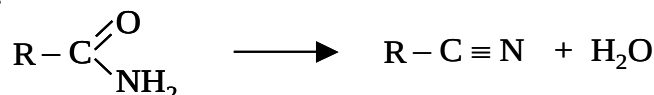


Kislota amidlarini ya'na kislotalarning ammoniy tuzlarini quruq xaydash orqali ham hosil qilish mumkin:

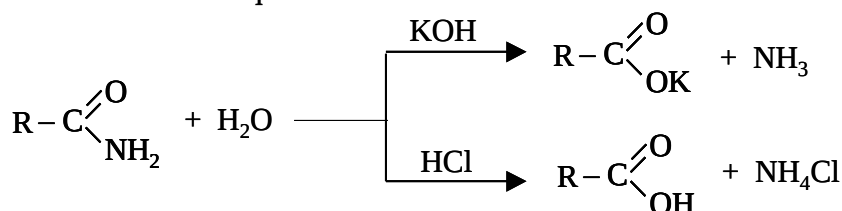


Chumoli kislota amididan tashqari, boshqa kislota amidlari kristall moddalar bo'lib, turli kimyoviy o'zgarishlarga uchray oladilar.

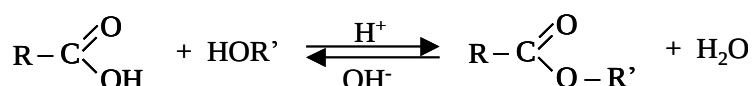
a) ularni R_2O_5 bilan qo'shib qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib nitrillarga aylanadi:



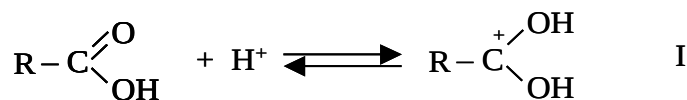
b) kislota amidlarini ishqor va kislotalarning suvdagi eritmaları bilan qo'shib qizdirilganda kislotalarni hosil qiladilar:



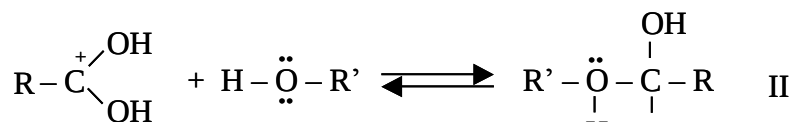
3. Karbon kislotalar spirtlar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) reaksiyasiga kirisha oladilar. Bu reaksiya qaytar jarayon bo'lib, muvozanat kislota katalizatorligida o'ngga, ishqor ishtirokida esa chapga siljiydi.



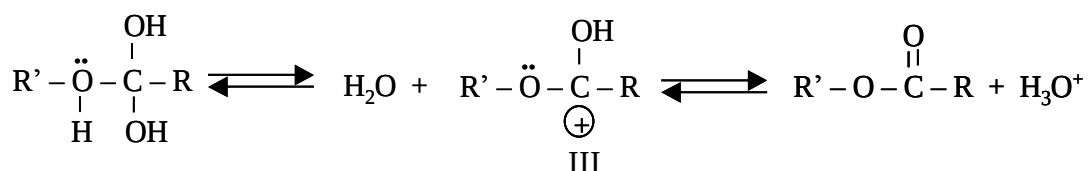
Katalizator vazifasini vodorod ionlari bajaradi. Kislotaning karbonil guruhi kislorodli protonni biriktirib, quyidagi oraliq birikmani hosil qiladi (I).



I birikma spirt molekulasini biriktirib olib, II kompleksni hosil qiladi:

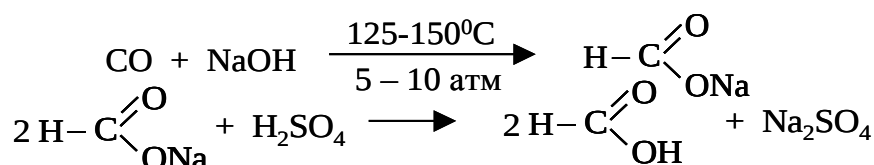


II kompleks svuni ajratib murakkab efir kationi III ni hosil qiladi:



Tajribalar asosida murakkab efir hosil bo'lishida vodorod spirt molekulasidan, kislorod esa kislota molekulasidan ajralib chiqishi isbotlangan.

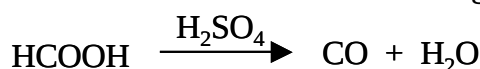
Alohida vakillari. Chumoli kislota N-SOON – 100,8⁰S da qaynaydigan o'tkir xidli suyuqlik. Texnikada ishqor va uglerod-(II)-oksiddan olinadi:



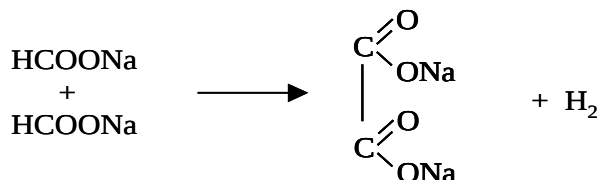
Chumoli kislota o'ziga xos xususiyatlarga ega u oson oksidlanadi:



Konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida SO va N₂O ga parchalanadi.



Chumoli kislotaning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzi qizdirilganda vodorod ajralib chiqib, shavel kislotaning tuzlarini hosil qiladi:



Chumoli kislota organik sintezda keng ishlatiladi.

Sirka kislota 118,5⁰S da qaynaydigan, +16,6⁰da suyuqlanadigan o'tkir xidli suyuqlik. Sanoatda sirka aldegidini oksidlab yoki metil spirti va uglerod-(II)-oksiddan sintez qilinadi. Texnikada sirka kislota polimerlar olishda, oziq-ovqat sanoatida, sintetik tolalar ishlab chiqarishda keng qo'llanilgan.

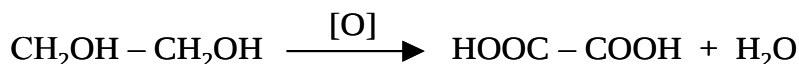
6.2. To'yingan ikki asosli kislotalar

To'yingan ikki asosli kislotalar $\text{NOOS}(\text{SN}_2)_n\text{COON}$ yoki $\text{S}_n\text{N}_{2n}(\text{SOON})_2$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. Ularning gamologik qatori shavel kislotalardan boshlanib quyidagicha nomlanadi:

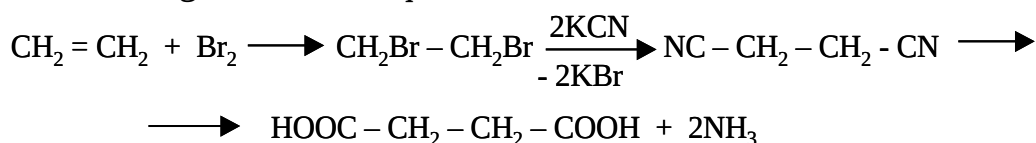
$\text{HOOC} - \text{COOH}$	шавел кислота, этандикислота
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	малон кислота, пропандикислота
$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	кахрабо кислота, бутандикислота
$\text{HOOC} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{COOH}$	метилмалон кислота,
$\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$	глутар кислота, пентандикислота

Olinish usullari. Ikki asosli kislotalarni bir asosli kislotalarni olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin.

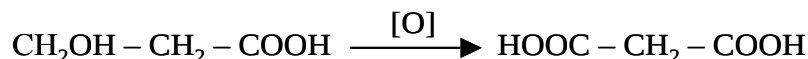
1. Ikki atomli spirtlarni okidlash orqali olish:



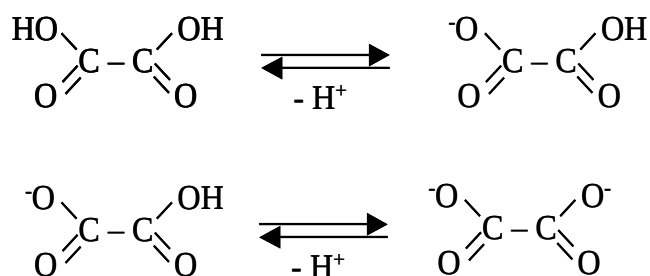
2. Dintrillarni gidrolizlash orqali olish:



3. Oksikislotalarni oksidlash:



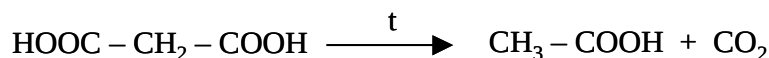
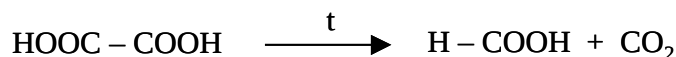
Fizik-kimyoviy xususiyatlar. Ikki asosli to'yingan karbon kislotalar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ularni kislotalik doimiyligi tegishli bir asosli kislotalarnikiga qaraganda yuqori. Ular bosqichli dissotsionaladilar:



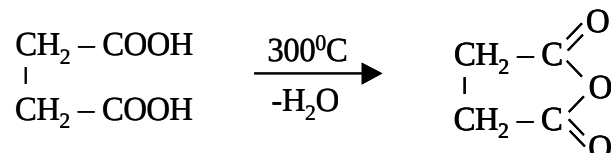
Kimyoviy xossalari jihatidan ikki asosli kislotalar to'yingan bir asosli kislotalarning barcha xossalarini takrorlaydilar, ya'ni ular metall va metall oksidlari, gidrooksidlari bilan tuz hosil qiladilar, murakkab efir, kislota anhidridi, galoid anhidrid va boshqalar hosil qiladilar. Faqat ularda reaksiya bosqichli borib, o'rta va nordon tuz, mono- va diefir va boshqalarni hosil qilishlari mumkin.

Shuning bilan birga bir asosli kislotalardan farq qiladigan riyaksiyalarga ham kirisha oladilar.

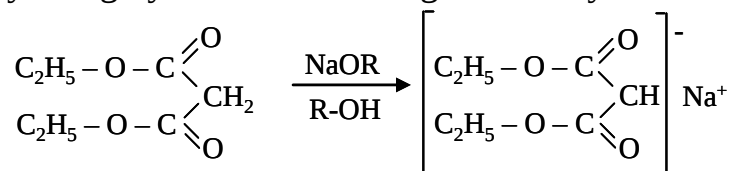
α - va β - dikarbon kislotalarni suyuqlanishi haroratidan yuqoriroqda qizdirilganda dekarboksidlanish reaksiyasi sodir bo‘ladi va natijada to‘yingan bir asosli kislotalar hosil bo‘ladi:



γ - va yuqori dikarbon kislotalar bu sharoitda siklik anhidridlarni hosil qiladilar:

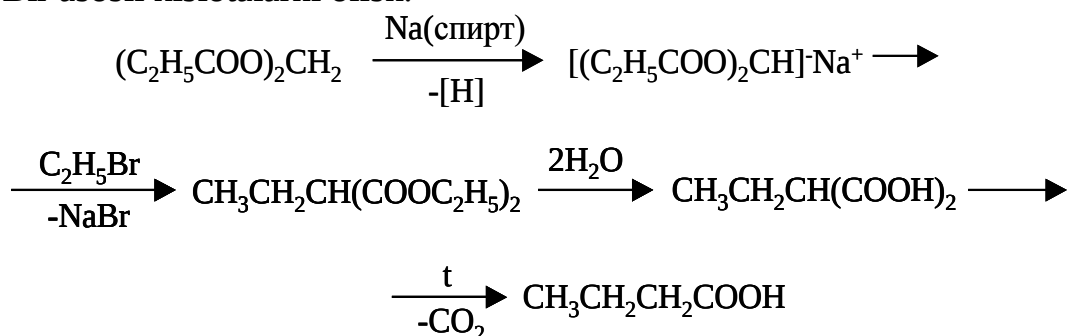


Ikki asosli kislotalar orasida malon kislota o‘ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Undagi $-\text{SN}_2 -$ (metilen) guruhidagi vodorod atomlari juda qo‘zg‘atuvchan bo‘lib kislota xususiyatlarini namoyon qiladilar, ya’ni metallar bilan almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Malon kislotaning dietilefiriga natriy metalli yoki natriy alkogolyat bilan ta’sir etilganda natriy malon efiri hosil bo‘ladi.



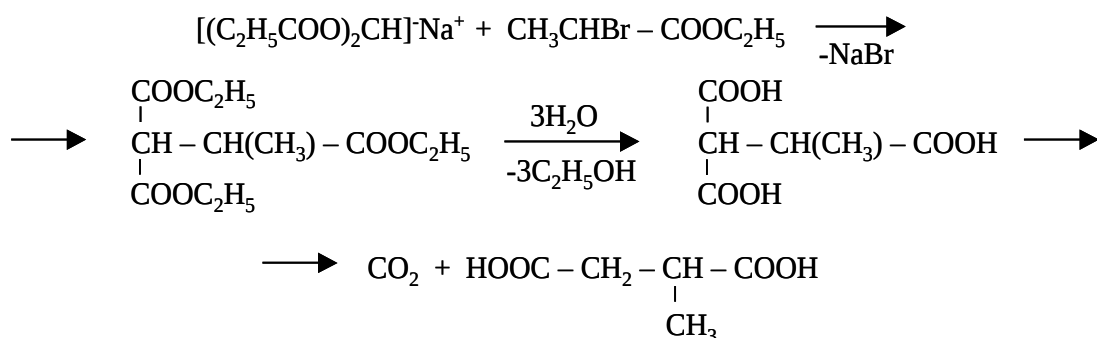
Natriy malon efirida manfiy zaryad uglerod va kislorod atomlari o‘rtasida taqsimlangani uchun bu efir o‘ta barqaror bo‘lib, juda oson hosil bo‘ladi. Natriy malon efir bir va ko‘p asosli kislotalar va ularning hosilalarini olishda dastlabki modda bo‘lib xizmat qiladi. Bunga quyidagilar misol bo‘lishi mumkin.

1. Bir asosli kislotalarni olish.

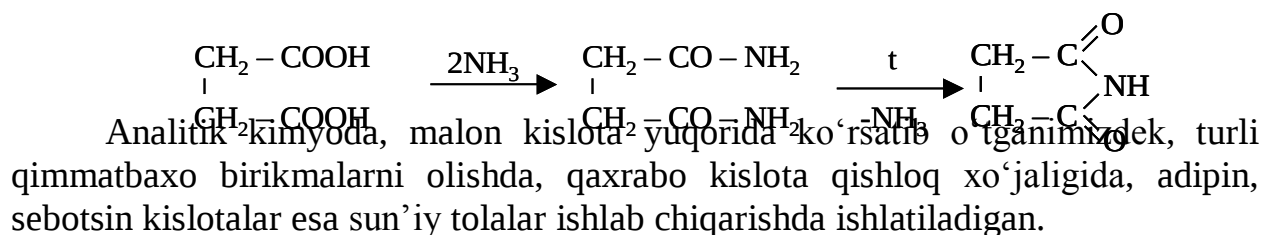


7. Ikki asosli kislotalarni hosil qilish.

Agar natriy malon efiriga galoid alkan o‘rniga α -bromalmashgan kislota efirlari bilan ta’sir etilganda oxirgi mahsulot sifatida ikki asosli kislotalar hosil bo‘ladi, masalan:



β -, γ - dikarbon kislotalarga ammiak bilan ta'sir etilganda kislota diamidlari hosil bo'ladi. Kislota diamidlari qizdirilganda kislota imidlariga aylanadilar:



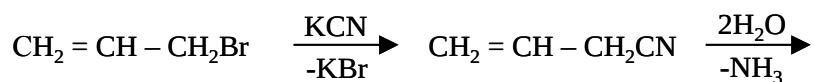
6.3. To'yinmagan bir asosli kislotalar

To'yinmagan bir asosli kislotalar. Bularning tuzilishida karboksil guruhi bilan birgalikda qo'shbog' va uch bog'lar ham bo'ladi.

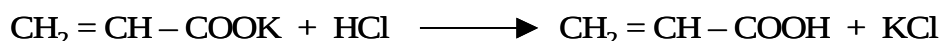
Etilen qator to'yinmagan kislotalar $\text{S}_n\text{N}_{2n-1}\text{SOON}$, asetilen va dien qator kislotalari esa $\text{S}_n\text{N}_{2n-3}\text{SOON}$ umumiy formulalar bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	акрил кислота, пропен кислота
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	винил сирка кислота, 3-бутен кислота
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	кротон кислота, 2-бутен кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	метил акрил кислота, метил пропен кислота метакрил кислота
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{COOH}$	пропиол кислота, пропин кислота
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$	тетрол кислота, 2-бутин кислота

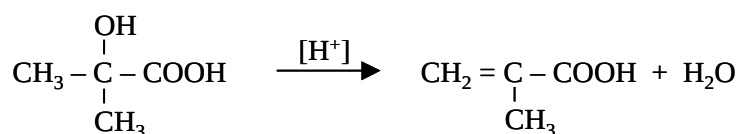
Olinish usullari. 1. Tuzilishida qo'shbog' bo'lgan birikmalarga nitril guruhini kiritib, so'ngra karboksil guruhi hosil qilish orqali olish mumkin, ya'ni:



2. Agar dastlabki modda tarkibida karboksil guruhi bo'lsa, u holda qo'shbog' hosil qilish orqali to'yinmagan kislota olinadi, masalan:



yoki

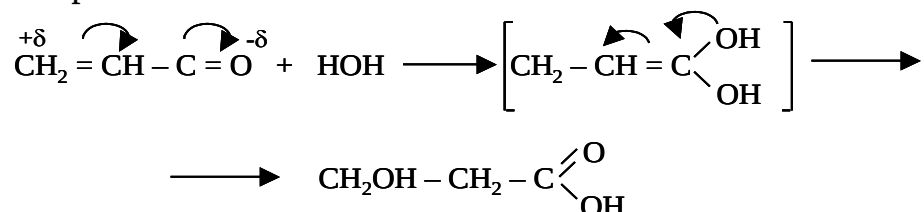


Fizik va kimyoviy xossalari. To'yinmagan kislotalar to'yingan kislotalarga qaraganda zichligining va kislotalik konstantasining kattaligi bilan farq qiladilar.

Ular ikki xil xususiyatni namoyon qiladilar, ya'ni kislotalar kabi tuzlar, angidridlar, amidlar, murakkab efirlarni hosil qilsalar, qo'shboshning hisobidan biriktirib olish, polimerlanish kabi reaksiyaga kirisha oladilar.

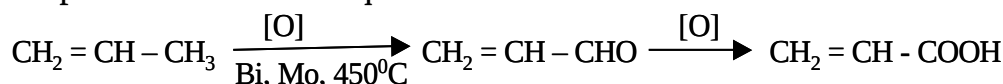
Agar qo'shbog' karboksil guruhiga nisbatan α - yoki β -holatda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarga turli reagentlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

Akril, metakril kislota va ularning efirlari etilen uglevodorodlariga qaraganda oson polimerlanadilar:

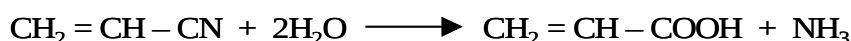


Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Akril kislota $\text{SN}_2=\text{SN}-\text{SOON}$ o'tkir xidli suyuqlik: 140°S da qaynaydi. Sanoatda uni ikki xil usulda olinadi.

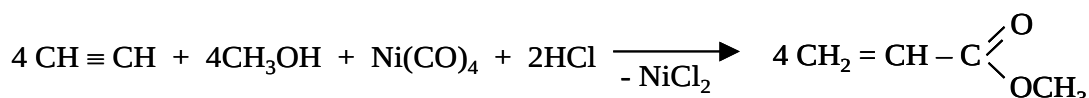
1. Propilenni oksidlash orqali:



2. Akrilonitrini gidrolizlab:

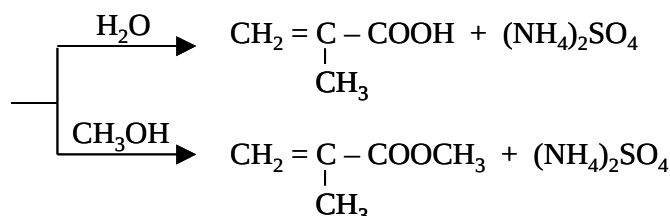
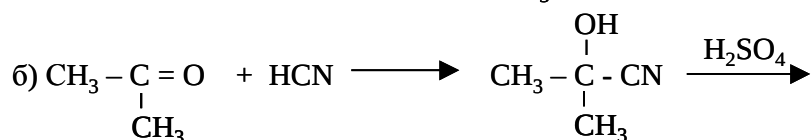
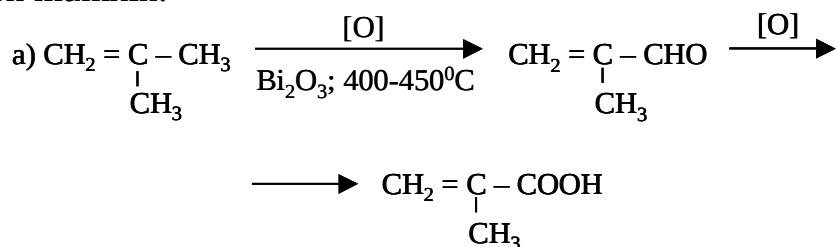


Akril kislota metil efiri asetilenga SO va SN_3ON biriktirib olinadi. Bu reaksiyani nemis olimi V.Reppe 1944 yilda kashf etgan bo'lib, jarayon konsentrlangan xlorid kislota va nikel tetrakarbonili ishtirokida boradi:



Metakril kislota $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH}$ va uning efirlari sanoatda katta miqdorda ishlab chiqariladi.

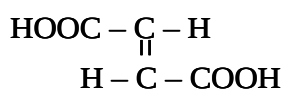
Metakril kislota izobutelenii oksidlab yoki aseton va sianid kislota sintez qilib olish mumkin:



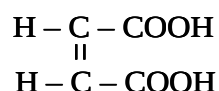
Akril, metakril kislota va ularning efirlari juda oson shishasimon massa hosil qilib polimerlanadilar. Ulardan sanoatda organik shisha ishlab chiqarishda ishlatiladi.

6.4. To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar

To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalarga fumar va malein kislotalar misol bo'ladilar. Bularning har ikkisi bir xil tarkibga ega bo'lib, o'zaro izomerdir. Fumar kislota trans-, malein kislota esa cis- izomer hisoblanadi.



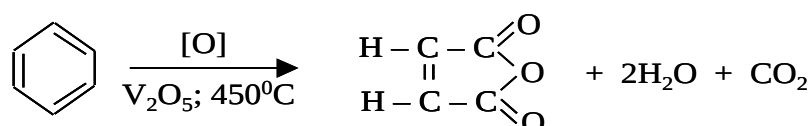
фумар кислота



малеин кислота

Fumar va malein kislotalar olma kislotani qizdirish natijasida hosil bo'ladi. Qizdirish sharoitini o'zgartirib u yoki bu kislotani hosil qilish mumkin.

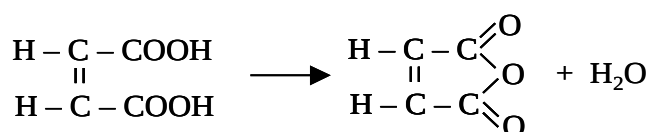
Malein kislota angidridi sanoatda katta mashtabda benzol yoki naftalinni kattalitik oksidlab olinadi:



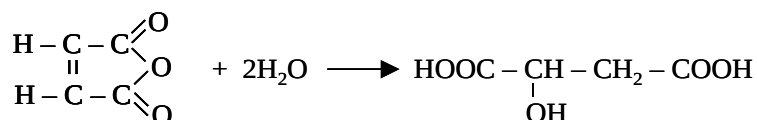
Malein kislota suvda yaxshi eriydi (100 ml suvda 25^oS da 78,8 g eriydi), 130^oS da suyuqlanadi; fumar kislota esa 287-290^oS da suyuqlanadi, suvda yomon eriydi (100 ml suvda 0,7 g eriydi).

Bular vodorod, brom, suv va boshqalarni biriktirib oladilar. Ularga vodorodni biriktirish natijasida qaxrabo kislota, suvning birikishi natijasida esa olma kislota hosil bo'ladi.

Malein kislota fumar kislotaga qaraganda kuchli kislota hisoblanadi. Ya'ni malein kislotaning dissotsiyanlash konstantasi 117·10⁻², fumar kislotaniki esa 9,3·10⁻² ga teng. Fumar kislota angidrid hosil qilmaydi, malein kislota esa angidrid hosil qiladi.



Malein angidrid polimerlar olishda, dien sintezi reaksiyalarida va oziq-ovqat sanoatida ko'plab ishlatiladi. Unga suvni biriktirib, olma kislotasi olinadi:



6.5. Galogen almashgan kislotalar

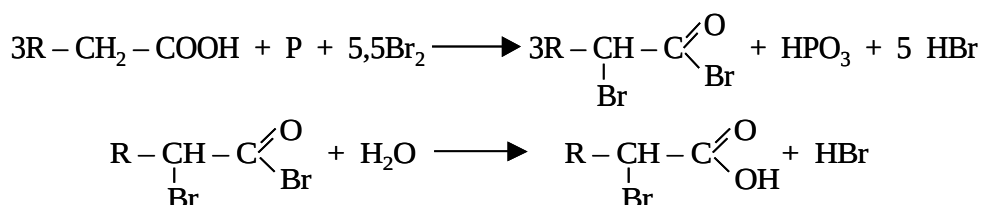
Tuzilishida bir vaqtning o'zida galogen atomlari va karboksil guruhi bo'lgan birikmalarga galogenalmashgan kislotalar deyiladi.

Karboksil guruhi va galogen atomining o‘zaro holatiga qarab ular α , β , γ - va xakozo galogen almashgan kislotalarga; galogen atomlarining soniga qarab esa bir va ko‘p galogen almashgan kislotalarga bo‘linadilar va quyidagicha nomlanadilar:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOH}$	хлор сирка кислота, хлор этан кислота
$\text{CH}_3 - \underset{\text{Br}}{\text{CH}} - \text{COOH}$	бром пропион кислота, 3-бромпропан кислота
$\text{CH}_3 - \underset{\text{J}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	йод мой кислота, 3-йод бутан кислота
$\text{CH}_2\text{F} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	фтор мой кислота, 4-фтор бутан кислота
$\text{CHCl}_2 - \text{COOH}$	икки хлор сирка кислота, дихлор этан кислота
$\text{CCl}_3 - \text{COOH}$	уч фтор сирка кислота, три фтор этан кислота

Olinish usullari. Kislotalarni bevosita galogenlash bir muncha qiyinchilik tug‘diradi. Chunki karboksil guruhidagi elektronlar bulutining yuqoridagicha siljishi natijasida uglerod atomi neytral holatda bo‘ladi.

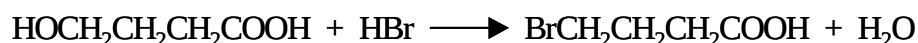
1. α -galogen almashgan kislotalarni olishda Gel-Folgt-Zelinskiylar tomonidan yaratilgan usul, ya’ni kislotalarga xlor yoki bromni fosfor ishtirokida ta’sir etish keng qo‘llaniladi:



Bu usul bilan fluor va yod almashgan kislotalarni olib bo‘lmaydi.

2. β - galogen almashgan kislotalar to‘yinmagan kislotalarga galoid vodorodlar ta’sir ettirilib olinadi.

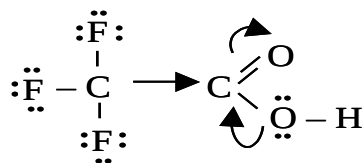
3. γ - galogen almashgan kislotalar oksikislotalar yoki laktonlarga galoidvodorodlar ta’sir ettirib olinadi:



Fizik va kimyoviy xossalari. Galogen almashgan kislotalar suyuq yoki qattiq holatda bo‘lishlari mumkin. Ular kislotalarni va galogenli birikmalarning xossalarni namoyon qiladilar.

Galogen almashgan kislotalarni kislotali xossalari tegishli kislotalarnikiga qaraganda bir-necha marotaba katta. Buning sababi karboksil guruhi bilan galogen atomlarining o'zaro ta'siri hisoblanadi.

Masalan:

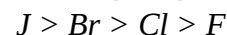


Buning natijasida – ON–guruhidagi vodorodning uzilishi osonlashadi.

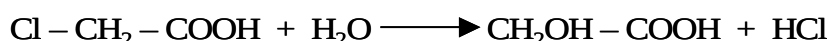
Fikrimizning dalili sifatida galogen almashgan kislotalarning kislotalik doimiyli (konstantasini) keltiramiz:

	$K \cdot 10^{-5}$		$K \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	1,75	CF_3COOH	50000
FCH_2COOH	200	CCl_3COOH	20000
ClCH_2COOH	150	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCOOH}$	140
JCH_2COOH	75	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	8

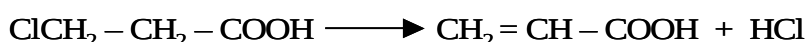
Keltirilgan misollardan ko'rinib turibdiki, galogen atomlari sonining ortib borishi kislotalik kuchiga o'rtisiga sabab bo'ladi. Undan tashqari kislotalik galogen atomlarining joylashuvi va tabiatiga ham bog'liqdir. Kislotalik galogen atomlarining tabiatiga ko'ra quyidagicha ortadi:



Galogen almashgan kislotalarning kimyoviy xususiyatlari galogen atomlarining holatiga bog'liqdir. α -Galogen almashgan kislotalarni suv bilan salgina qizdirilganda galogen atomlari gidroksil guruhiga almashinadi:



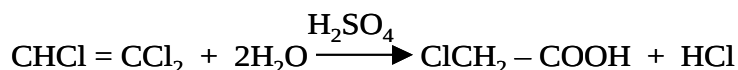
β -Galogen kislotalar suv bilan qo'shib qizdirilganda galogen vodorodni yo'qotib to'yinmagan kislotalarga aylanadilar.



γ -galogen kislotalar bu sharoitda dastlab tegishli γ -oksi- kislotalarni hosil qiladilar, so'ngra hosil bo'lgan oksikislota suvni yo'qotib, laktonlarga aylanadilar.

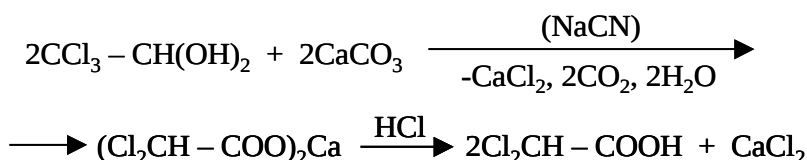
Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Monoxlorsirka kislota. $\text{SN}_2\text{SI-SOON}$, 189°S da qaynaydigan $56,5-61,3^\circ\text{S}$ da suyuqlanadigan kristall modda.

Uni sirka kislotaga yod ishtirokida xlor ta'sir ettirib yoki trixloretilenni 98% - li sulfat kislota bilan qizdirish orqali hosil qilinadi:



Monoxlorsirka kislota juda ko'p gerbitsidlar, o'simlik o'stirish vositalari, indigo bo'yog'i va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Dixlorsirka kislota $\text{SNSI}_2\text{-SOON}$; $5-6^\circ\text{S}$ da suyuqlanadi, 194°S qaynaydi. Uni xloralgidratga kalsiy karbonat bilan katalizator ishtirokida ta'sir etib olinadi:



Dixlorsirka kislota texnikada antibiotiklar sintezida boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

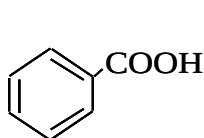
Boshqa galogen almashgan kislotalar ham sanoatda turli sintezlarda keng qo'llaniladilar.

Galogen almashgan kislotalar turli kimyoviy o'zgarishlarga oson kirisha olganliklari sababli ularning sintezi muhim ahamiyat kasb etadilar.

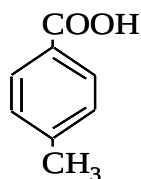
6.6. Aromatik karbon kislotalar

Aromatik karbon kislotalarning tuzilishida aromatik halqa bilan birga bir necha karboksil guruhi mavjud bo'ladi. Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bog'langan yoki yon zanjirda bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi yon zanjirda joylashgan kislotalar alkil – aromatik karbon kislotalar deb qaraladi.

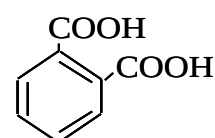
Aromatik kislotalar karboksil guruhining soniga qarab bir va ko'p asosli kislotalarga bo'linadilar. Agar karboksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa ularning nomi aromatik uglevodorod nomidan hosil qilinadi, agar karboksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarning nomi tegishli yog' qator kislotasining nomidan olinadi, masalan:



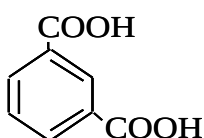
бензой кислота;
бензен карбон кислота



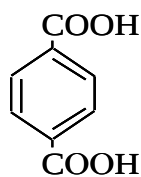
п-толуил кислота;
п-толуен карбон кислота



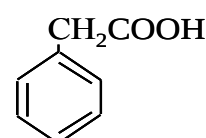
фтал кислота



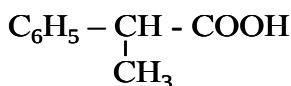
изофтал кислота



терефтал кислота



фенил сирка кислота

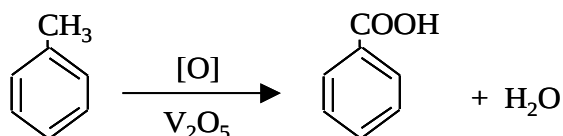


метилфенил сирка кислота;
2-метилпропан кислота

Bir asosli aromatik kislotalar. Olinish usullari. Bir asosli aromatik karbon kislotalarni yog' qator kislotalarni olishdagi barcha usullar bilan olish mumkin.

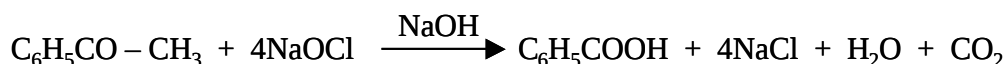
Quyida bir asosli aromatik karbon kislotalarni olishda keng qo'llaniladigan ayrim usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. Aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhni oksidlab aromatik kislotalar olish eng keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi.



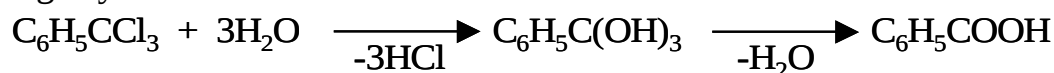
Oksidlashni suyuq fazada ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi yordamida olib borish mumkin. Bundan tashqari oksidlashni havo kislorodi va katalizator ishtirokida olib borish mumkin.

2. Aromatik ketonlarni natriy gipoxloridi bilan oksidlaganda ham aromatik kislotalar hosil bo'ladi:

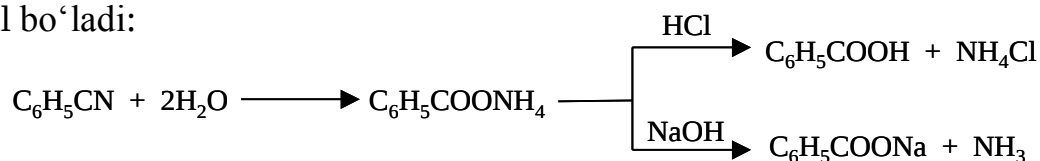


Bu jarayonda boshqa oksidlovchilardan ham foydalanish mumkin.

3. Yon zanjirida bitta uglerod atomida 3 ta galogen tutgan aromatik uglevodorodlarni galogenli hosilalarini gidroliz qilinganda ham aromatik kislotalarga aylanadilar:

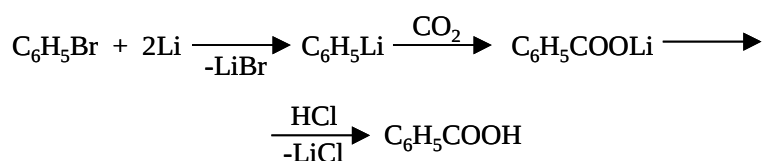


4. Aromatik kislotalarning nitrillarini gidrolizlaganda reaksiyani ishqoriy yoki kislotali muhitda o'tkazilishiga qarab aromatik kislota yoki aromatik kislota tuzi hosil bo'ladi:



Bu usul yog' qator kislotalarini olishda keng qo'llaniladi.

5. Aromatik kislotalarni metallorganik birikmalar orqali ham hosil qilish mumkin.

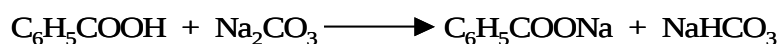


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Benzol qator aromatik monokarbonkislotalari 100⁰S dan yuqori haroratda suyuqlanadigan rangsiz kristall moddalardir. Agar karboksil guruhiga nisbatan para-holatda o'rinbosar bo'lsa, bunday kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aromatik karbon kislotalar teng uglerod sonli yog' qator kislotalariga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadilar va qaynaydilar. Aromatik monokarbonkislotalar sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydilar.

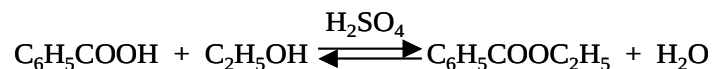
Monokarbonkislotalarning suvli eritmalarida ular yaxshi dissotsiyalangan bo'ladilar va ularning kislotalik doimiyligi yog' qator kislotalarnikiga nisbatan katta, masalan, sirka kislotaning dissotsiyalash doimiysi 1,8·10⁻⁵ ga, benzol kislotaniki esa 6,6·10⁻⁵ ga teng.

Kimyoviy xossalari. Aromatik kislotalar yog' qator kislotalari uchun xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirisha oladilar.

1. Aromatik kislotalarga ishqorlar yoki karbonatlar bilan ta'sir etilganda tuzlar hosil bo'ladi:

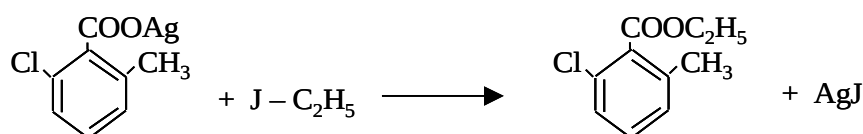


2. Aromatik kislotalarga mineral kislotalar ishtirokida spirtlar bilan ta'sir etilganda efirlar hosil bo'ladi:

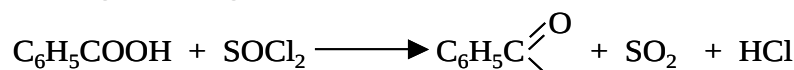


Agar o-holatda o'rinbosarlar bo'lmasa efir hosil bo'lishi oson boradi. Agar o-holatlardan birida o'rinbosar bo'lsa efir hosil bo'lish qiyinroq, har ikkala o-holatlarda o'rinbosarlar bo'lsa, u holda fazoviy qiyinchilik tufayli efir hosil bo'lish jarayoni ketmaydi.

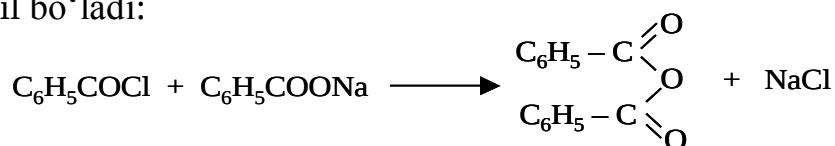
o-Holatda o'rinbosarlar bo'lgan kislotalarning efirlarini shu kislotalarning kumushli tuzlariga galoid alkillar ta'sir ettirib hosil qilinadi:



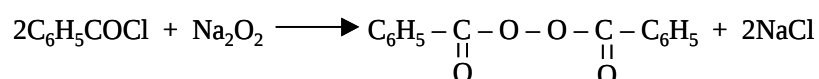
3. Kislotalarga fosforning yoki oltingugurtning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota galoidangidridlari hosil bo'ladi:



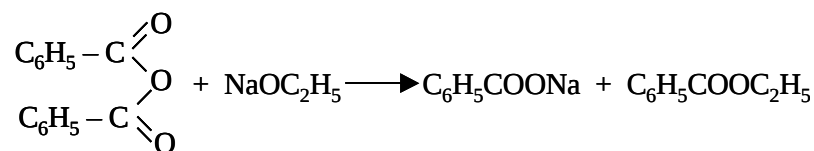
4. Kislota galoidangidridlariga tuzlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:



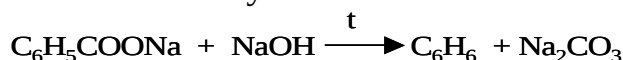
5. Benzoil xloridga natriy peroksid bilan ta'sir etilganda benzoil peroksid hosil bo'lib, polimerlanish reaksiyalarining boshlovchisi (tashabbuskor) bo'lib xizmat qiladi:



Benzoil peroksidga alkogolyatlar bilan ta'sir etilganda natriybenzoy kislotaning tuzi hosil bo'ladi:



6. Aromatik karbon kislotalarning natriyli tuzlariga ishqorlar qo'shib qizdirilganda dikarboksillanish reaksiyasi hosil bo'ladi:

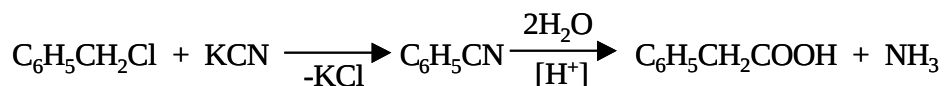


Alohida vakillari va ularning qo'llanilishi. Benzoy kislota sof holda benzoy qatroni (smolasi) tarkibida uchraydi. Benzoy efiri ko'rinishida ayrim balzamlar tarkibiga kiradi. Glutar kislota ko'rinishida esa, u ayrim xayvonlarning peshobida

uchraydi. Sanoatda toluolni oksidlab olinadi. Benzoy kislota 121,5⁰S da suyuqlanadigan rangsiz iproqlar ko‘rinishiga ega.

Suv bilan hosil qilgan kristall gidrati 90⁰S da suyuqlanadi. Bo‘yoqlar va yoqimli xid beruvchi vositalar konservantlar ishlab chiqarishda qo‘llaniladi. Benzoy kislota muhim hosilalaridan biri benzoil xlorid bo‘lib, u o‘ziga xos xidga ega. Turli molekular tarkibiga benzoil guruhini kiritishda foydalaniladi.

Fenilsirka kislota $S_6N_5SN_2SOON$ -76⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. Benzilxloriddan nitril va magniy organik birikma orqali olinadi:



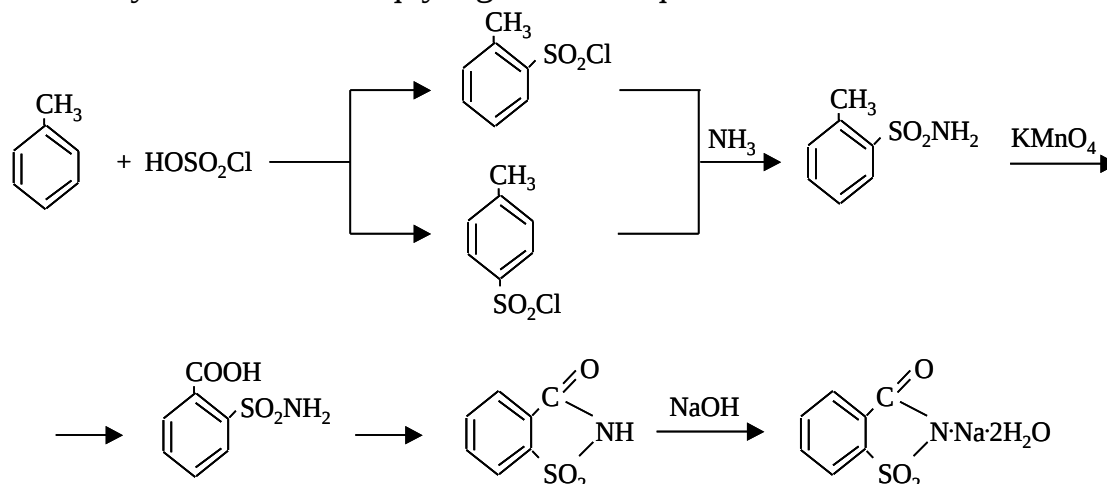
Bu kislota va uning efirlari parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Almashingan bir asosli aromatik kislotalar

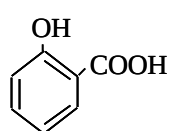
Almashingan aromatik kislotalar orasida sulfobenzol kislotalar, aromatik oksi- va aminokislotalar muhim ahamiyatga ega.

Sulfobenzol kislotalarning hosilasi bo‘lgan saharin oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

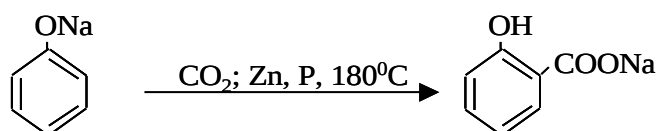
U qandga nisbatan 500 marta shirin lekin, inson organizmida deyarli o‘zlashtirilmaydi. U toluoldan quydagi sxema orqali olinadi:



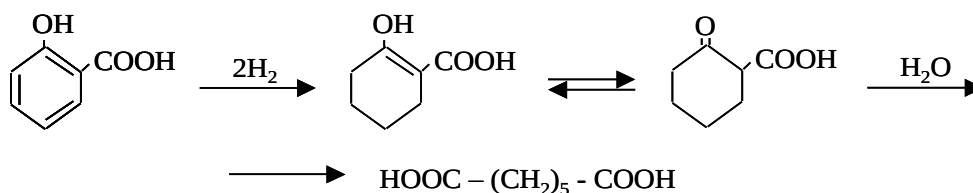
Aromatik oksikislotalar orasida ko‘p atomli, bir asosli kislotalar katta ahamiyatga ega.



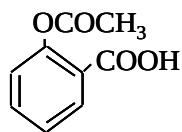
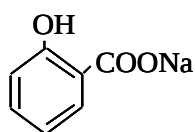
Salitsil kislota 197⁰S da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi. Sanoatda natriy fenolatga bosim ostida uglerod IV oksidi tasir ettirib olinadi (Kolbe-Shmidt usuli).



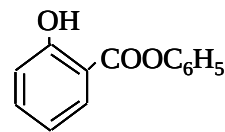
Salitsil kislota fenol va benzoil kislota xossalarini takrorlaydi. Oson qaytarilib pimelin kislotani hosil qiladi:



Salitsil kislota va uning efirlari tabiatda keng tarqalgan. Ular tibbiyotda va anilin bo'yoq sanoatida ishlatiladi. Tibbiyotda salitsil kislota natriyli tuzi, salitsil kislota asetati – aspirin va salitsil kislota fenil efiri – salol haroratni pasaytiruvchi, dezinfeksiyalovchi vosita sifatida qo'llaniladi:



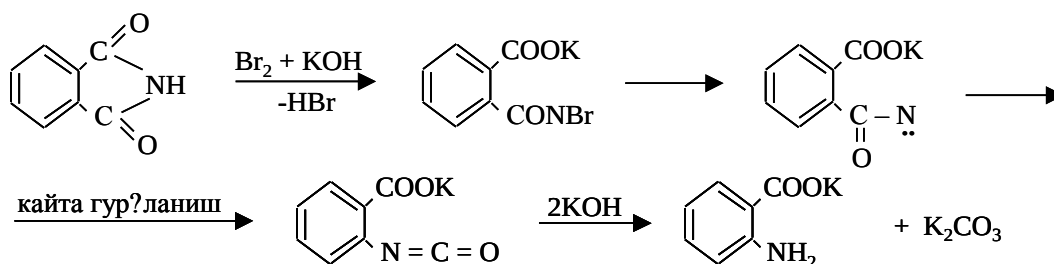
аспирин



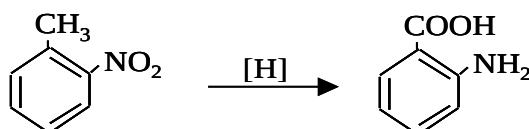
салол

Aromatik aminokislotalarda amino- va karboksil guruhlar benzol halqasida yoki yon zanjirda joylashgan bo'lishi mumkin. Amino- va karboksil guruhi benzol halqasida joylashgan kislotalar katta ahamiyatga ega.

Aminobenzoy kislotalarning hammasi (ularni soni uchta) tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarib hosil qilinadi. o-Aminobenzoy kislota – antranil kislota deb ataladi. Uni ftalinidni gipobronidlar bilan oksidlab olinadi (Gofman reaksiyasi):



Antranil kislota o-nitrotoluolni sulfat kislota yoki ishqor eritmasida izomerlab olish mumkin:

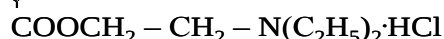
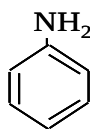
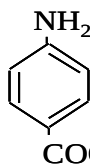


Antranil kislota ko'p miqdorda bo'yoq sanoatida ishlatiladi, undan qimmatli bo'yoq – indigo olinadi.

Antranil kislota metil efiri parfyumeriyada ishlatiladi.

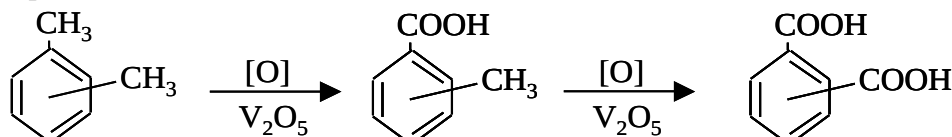
m-Aminobenzoy kislota ham bo'yoq sanoatida ishlatiladi.

p-Aminobenzoy kislota va uning hosilalari esa tibbiyotda ishlatiladi.

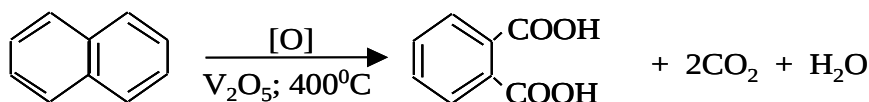


Ikki asosli aromatik kislotalar. Ikki asosli aromatik kislotalar yuqorida eslatib o'tganimizdek uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:

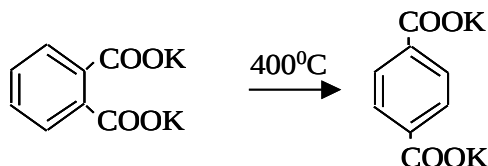
1. Ftal, izoftal va tereftal kislotalarni benzolning tegishli gamoglarini oksidlash orqali olinadi:



2. Ftal kislota sanoatda naftalini oksidlab olinadi:



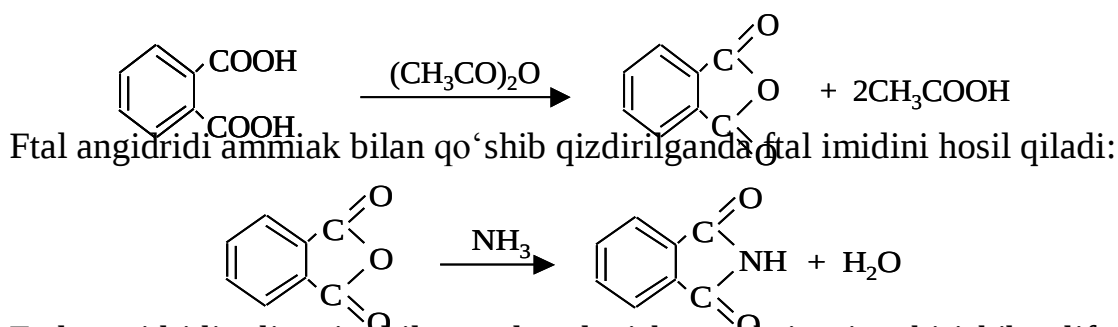
3. Tereftal kislota ftal kislotaning kaliyli tuzini izomerlab olinadi. Reaksiya SO_2 muhitida 400°S da yoki kadmiy ftalat ishtirokida boradi. Tereftal kislotani hosil bo'lish unumi 95% tashkil qiladi:



4. Tereftal kislota yana benzol kislotaning kaliyli tuziga 300 atm bosim ostida SO_2 biriktirib olinadi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki asosli kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda kam eridigan moddalardir.

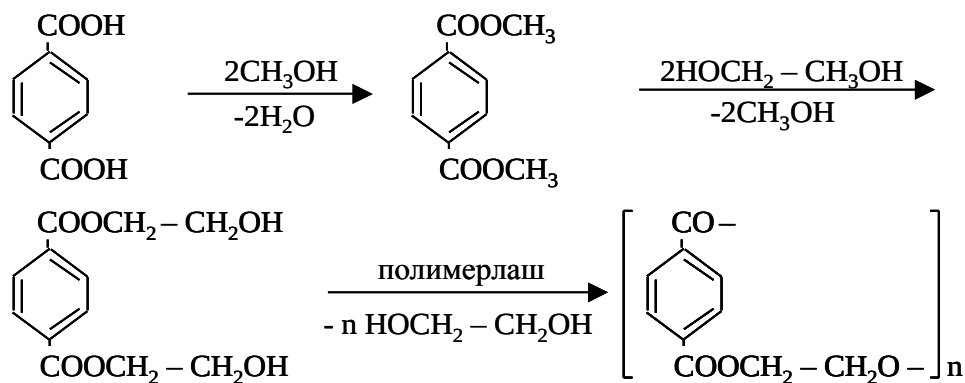
Ftal kislota oson angidrid va boshqa yopiq halqali birikmalar hosil qila oladi. Ftal kislotani sirka angidridi bilan qo'shib qizdirilgan ftal angidridi hosil bo'ladi:



Ftal angidridi glitserin bilan polimerlanish reaksiyasiga kirishib gliftalni hosil qiladi. Gliftal lak sifatida ishlatiladi.

Ftal kislota va uning efirlari sintetik polimer olishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Ftal kislotalar orasida eng katta ahamiyatga ega bo'lgani tereftal kislota hisoblanadi. U su'niy tola –lavsan (terilen yoki daxron) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Lavsan, ya'ni polietilenglikol teriftalat sanoatda quydagi sxema bo'yicha olinadi:



Nazorat savollari

1. Karbon kislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi?

2. Atsil radikali nima?
3. Yog‘ kislotalari deb qanday moddalarga aytiladi?
4. Palmitin va stearin kislotalar qaerlarda uchraydi?
5. Qanday birikmalarga qattiq va suyuq sovun deyiladi?
6. Benzoy kislota va uning Na li tuzi oziq-ovqat sanoatining, qaysi sohasida va nima uchun ishlatiladi?
7. Benzoil peroksid oziq-ovqat sanoatining qaysi sohasida ishlatiladi? U qanday hususiyatga ega?
8. Fenil sirka kislota qaerlarda ishlatiladi?
9. Nima sababli galogenli karbon kislotalar kuchliroq kislota hisoblanadi?
10. Karbon kislota angidridlari deb qanday moddalarga aytiladi?
11. Yog‘ va moylar nima uchun taxirlanadi?
12. Qanday mumlar sanoat ahamiyatiga ega?
13. To‘yinmagan kislotalar to‘yingan kislotalardan nimasi bilan farq qiladi?
14. Akril kislota va uning qo‘llanilishi haqida nimalarni bilasiz?
15. To‘yinmagan kislotalar hosilalaridan olinadigan qaysi polimer mahsulotlarni bilasiz?
16. Fumar va malein kislotalardan qaysi biri va nima uchun tabiatda uchramaydi?
17. Adipin kislota sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?
18. Malon kislota efirlari asosida qanday moddalar sintez qilinishi mumkin?
19. Ftal angidridi sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?
20. To‘yinmagan kislotalar to‘yingan kislotalardan nimasi bilan farq qiladi?
21. Akril kislota va uning qo‘llanilishi haqida nimalarni bilasiz?
22. To‘yinmagan kislotalar hosilalaridan olinadigan qaysi polimer mahsulotlarni bilasiz?
23. To‘yinmagan kislotalarning qaysi tabiiy birikmalari bor?
24. Ikki asosli karbon kislotalar bir asoslilaridan qaysi xossalari bilan farqlanadi?
25. Dikarboksillash reaksiyasi nima? Misollar keltiring.
26. Fumar va malein kislotalardan qaysi biri va nima uchun tabiatda uchramaydi?
27. Adipin kislota sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?
28. Malon kislota efirlari asosida qanday moddalar sintez qilinishi mumkin?
29. Malein angidridi asosidagi Dils-Alder reaksiyasi mohiyati nimada?
30. Ftal angidridi sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?

Tayanch so‘z va iboralar

Bir, ikki, uch asosli kislotalar, butan kislota, sof aromatik kislota, alkil aromatik kislota, karboksil guruh tabiati, kislotalilik xossa, eterifikatsiya reaksiyasi, kislotalarning galogenli hosilalari, α -, β -, γ - kislotalar, chumoli kislota, sirka kislota, palmitin kislota, qattiq, suyuq, oddiy sovunlar, benzoy kislota, benzoil kislota, fenil sirka kislota. Lipidlar, yog‘ va moy kislotalar, stearin kislota, olein kislota, linolen kislota, alif, yog‘ va moylarning taxirlanishi, mumlar. To‘yinmagan bir asosli kislotalar, metilakrilat, metilmetakrilat, akril, metakril, kroton kislota, olein kislota, dolchin kislota, sorbin kislota, linol kislota, linolen

kislota, to'yingan ikki asosli kislota, oksal kislota, malon kislota, qahrabo kislota, ftal kislota, adipin kislota, lavsan, malein va fumar kislotalar.

VII-bob Azotli organik birikmalar

Azotli organik birikmalarga nitrobirikmalar, aminabirikmalar, nitrillar va izonitrillar misol bo'ladi.

7.1. Nitrobirikmalar

Ma'ruza rejası:

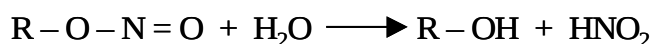
1. Nitrobirikmalar ta'rifi, sinflanishi, o'ziga xosligi
2. Alkil va arilnitrobirikmalar olinishi va fizikaviy xossalaridagi umumiylik va farq
3. Nitrobirikmalar kimyoviy xossalari va ahamiyati

Tuzilishi. To'yingan nitrobirikmalar $S_nN_{2n+1}NO_2$ yoki $R-NO_2$ umumiy formula bilan ifodalanadilar. Ular nitril kislota efirlari $R-O-N=O$ bilan izomer bo'lib, ulardan quyidagi hususiyatlari bilan farq qiladilar.

1. Nitrit kislota efirlari (alkilnitritlar) nitrobirikmalarga qaraganda past harorata qaynaydilar.

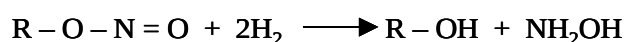
2. Nitrobirikmalar alkilnitritlariga qaraganda kuchli qutblanganlar va ularning dipol momentlari katta.

3. Alkilnitridlar onson gidrolizlanadilar:

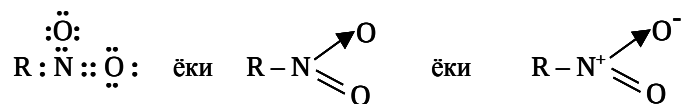


Nitrobirikmalar gidrolizga uchramaydilar.

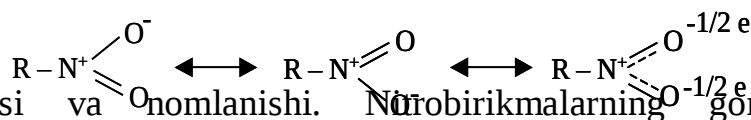
4. Nitrobirikmalar qaytarilganda aminobirikmalar, alkil nitritlardan esa spirtlar va gidroksilamin hosil bo'ladi:



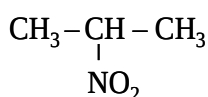
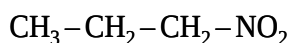
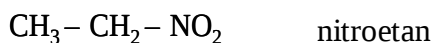
Nitrobirikmalar yarim qutblangan bog'lanish hosil qilib tuzilgan bo'lib, ularning tuzilishini quyidagi oktet formulalar bilan ifodalanshi mumkin:



Nitrobirikmalarni yana quyidagi formulalar ko'rinishida ifodalaniladi:



Izomeriyasi va nomlanishi. Nitrobirikmalarning gomologik qatori nitrometan SN_3NO_2 dan boshlanadi. Nitroguruhining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga bo'linadilar va quyidagicha nomlanadilar:

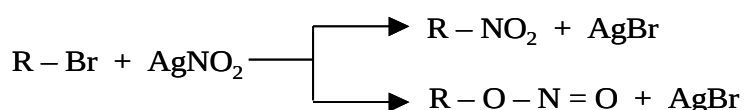
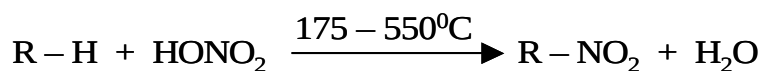


1-nitropropan

2-nitropropan

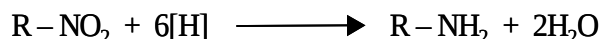
2-metil-2-nitropropan

Olinish usullari. Nitrobirikmalarni alkanlarga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirib (Konovalov reaksiyasi) va galoidalkillarga kumush nitrat ta'sir ettirib olinadi.

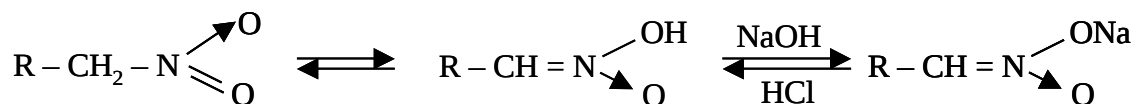


Fizikaviy va kimyoviy xususiyatlari. Nitrobirikmalar yoqimli xidga ega bo'lgan, suvda kam eriydigan suyuqliklardir. Zaharli, parchalanmasdan xaydaladi. Tuzilishida to'rttagacha uglerod bo'lgan nitrobirikmalarning zichligi birdan kichik.

Nitrobirikmalarning eng muhim xossalaridan biri ularni qaytarganda aminobirikmalarga aylanishi hisoblanadi:

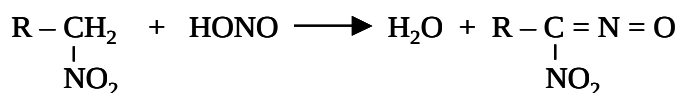
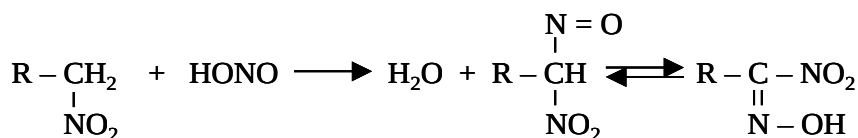


2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar ishqorlarda tuz hosil qilib eriydi. Buning sababi ularning ikki xil tautomer shakl – neytral va psevdokislota shaklida mavjud bo'la olishligi hisoblanadi:



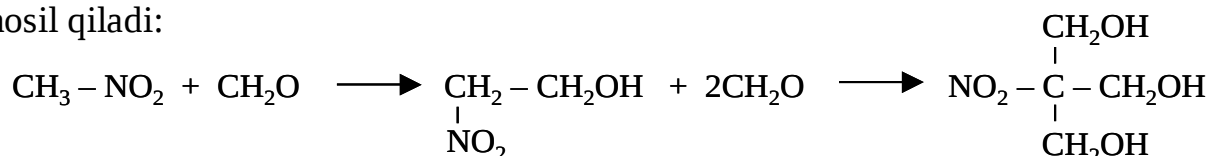
Psevdokislotalar dissotsiatsiyaga uchraydilar, lekin ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladilar.

3. Nitrogrupp bilan bevosita bog'langan ugleroddagi vodorod atomlari o'ta qo'zg'aluvchan bo'ladi. Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislota, aldegidlar va boshqalar bilan reaksiyaga kirisha oladilar:



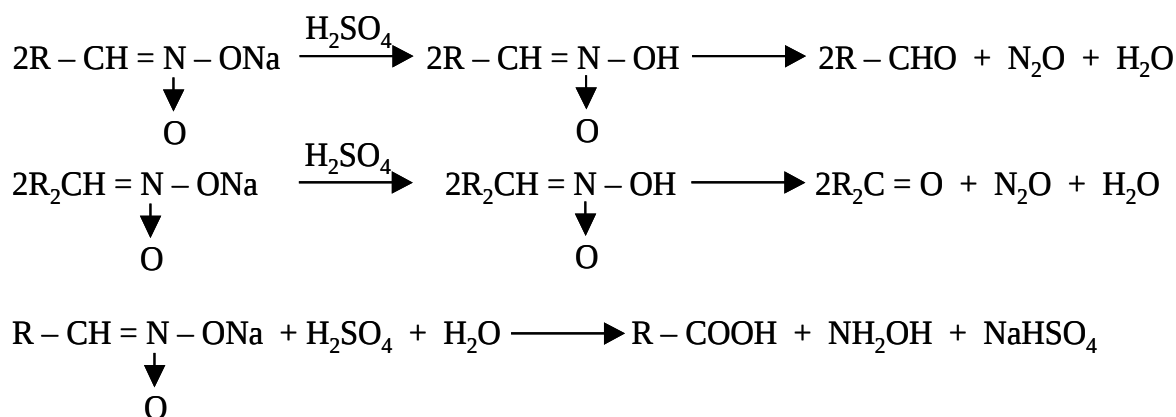
b) Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar aldegidlar bilan reaksiyaga kirishib, nitrospirtlarni hosil qiladilar.

Nitrometan formaldegid bilan reaksiyaga kirishib, trimetilol nitrometanni hosil qiladi:



Trimetilolnitrometan emulgatorlar portlovchi va yuvuvchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

4. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarga kislota ta'sir etirilganda aldegidlar, ketonlar va kislotalarni hosil qiladi:



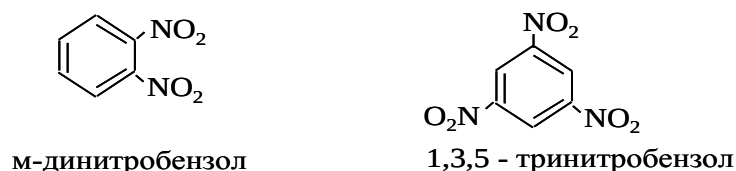
Ishlatilishi. Nitrobirikmalar erituvchi sifatida, aldegid, kislota, keton va boshqalar olishda, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

7.2. Aromatik nitrobirikmalar

Tuzilishida benzol halqasi bilan birgalikda – NO₂- nitroguruhi ishtirok etadigan birikmalarga nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkiga: nitroguruhi benzol halqasida joylashgan va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadilar va quyidagicha nomlanadilar:

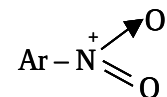


Nitroguruhning soniga qarab nitrobirikmalar mono-, dinitrobirikmalarga :



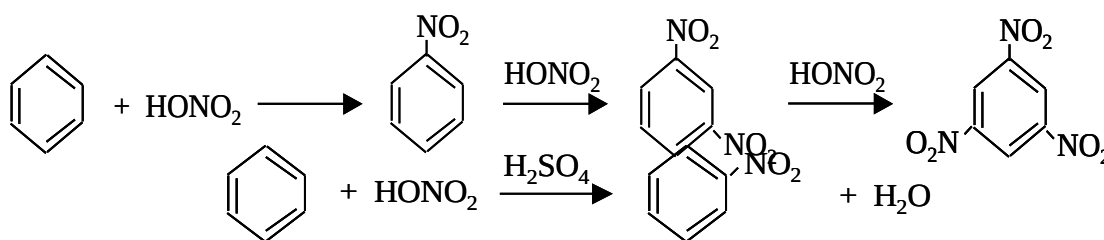
Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi moddalar, erituvchilar, xid beruvchi moddalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladilar.

Yog' qator nitrobirikmalari kabi aromatik nitro-birikmalar ham yarim qutblangan tuzilishga egadirlar:

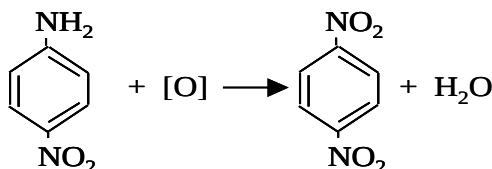


Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar.

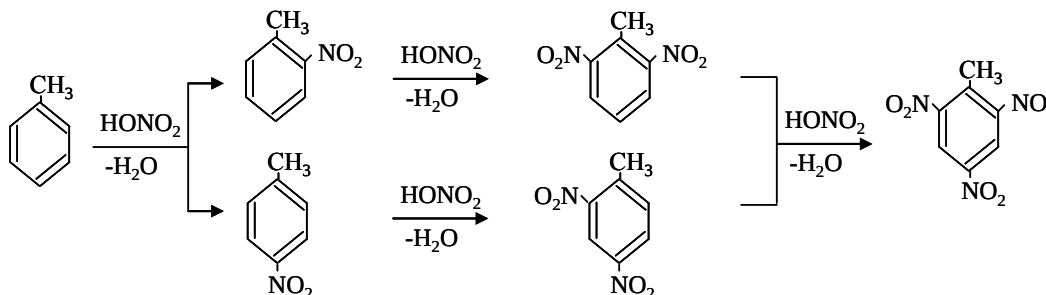
Olishish usullari. Nitroguruhi halqada joylashgan nitrobirikmalar benzol va uning gomologlariga konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) ta'sir ettirib olinadi. Bunda birinchi nitroguruh 50-60°S da halqadagi vodorod bilan oson almashadi, ikkinchi nitroguruh qiyinlik bilan almashinadi. Almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga boradi. Uchinchi nitroguruh halqaga juda qiyinchilik bilan kiritiladi. Dinitrobenzol tutovchi nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan qo'shib 5 kun qizdirilganda 45% unum bilan 1,3,5-trinitrobenzol hosil bo'ladi:



δ- yoki π- holatdagi di- yoki trinitrobirikmalar tegishli nitroanilinlarni oksidlab olinadi:



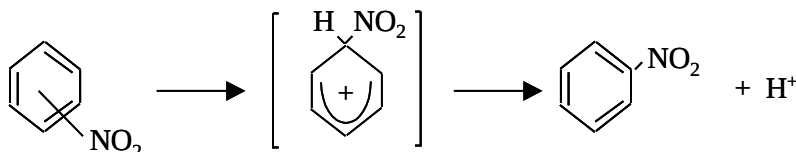
Benzolning gomologlari benzolga qaraganda oson nitrolanadilar. Masalan, toluolni nitrolaganda mono-, di- va trinitrotoluollar aralashmasi hosil bo'ladi:



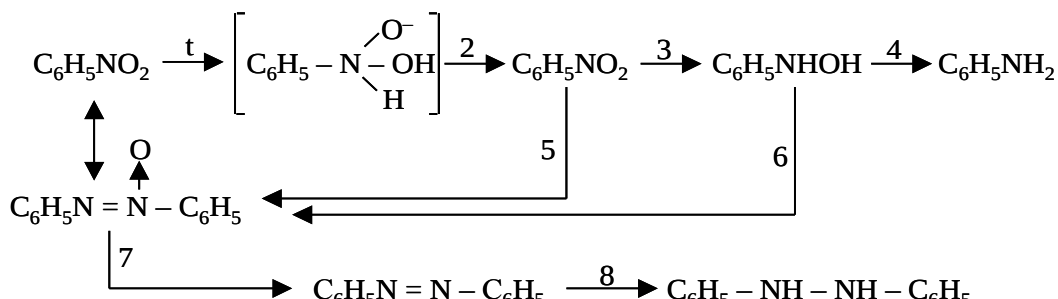
Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga va nitrolanayotgan uglevodorodlarning tuzilishiga bog'liq, benzolni nitrolash uchun 90% li sulfat kislota ishlatiladi. Sulfat kislota konsentratsiyasining 90% dan 80% ga kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligini 3000 marta kamayishiga sabab bo'ladi.

$$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$$
$$2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$

Hosil bo'lgan nitroniy ioni benzol halqasi bilan dastlab π - so'ngra δ -kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ioni) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi.

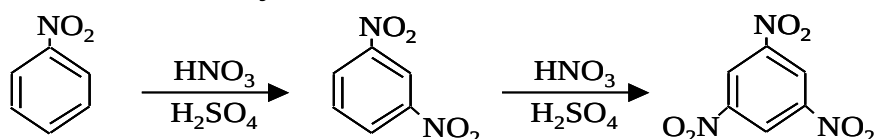


Nitrobenzolni qaytarilish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:

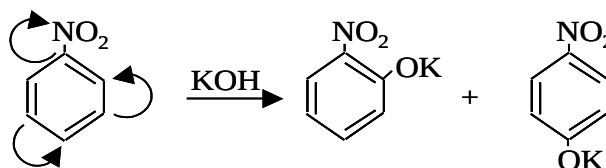


Neytral va kuchsiz kislotali muhitlarda 3-4 reaksiyalar hosil bo‘lib, kislotali muhitda oraliq mahsulotlarni ajratib olib bo‘lmaydi. Neytral muhitda nitrobenzol bilan fenilgidroksilaminni ajratib olish mumkin. Ishqoriy muhitda 5-8 reaksiyalar sodir bo‘ladi va bu sharoitda oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin.

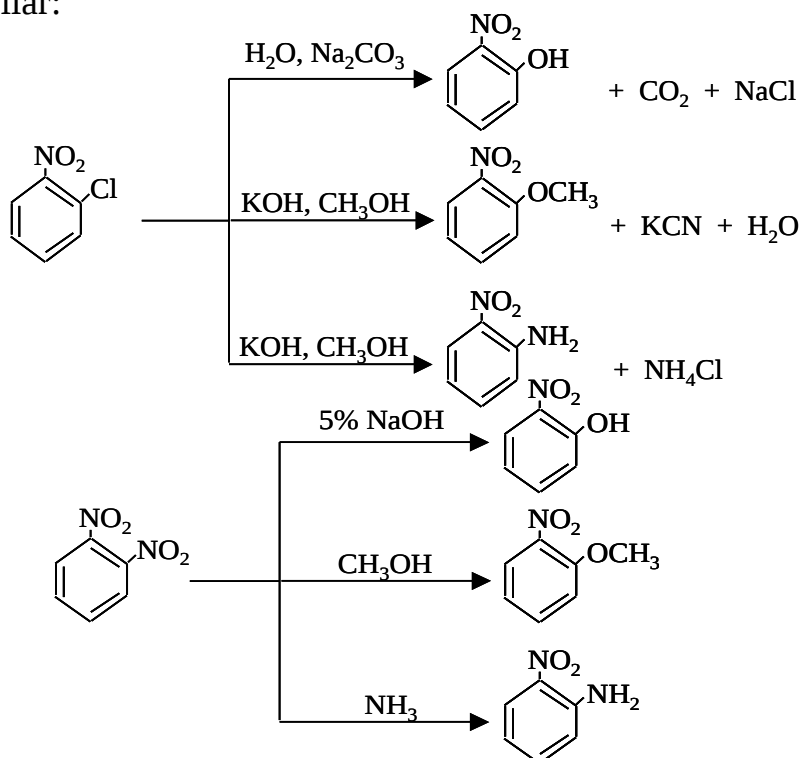
2. Nitroguruhi ikkinchi tur yo‘naltiruvchi bo‘lganligi sababli elektrofil agentlarini meta-holatga yo‘naltiradi. Nitroguruhi benzol halqasining reaksiyaga kirishuvchanlik xossasini kamaytiradi.

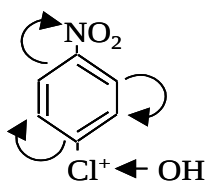


Nukleofil agentlarini esa o- va p-holatlarga yo‘naltiradi. Agar nitrobenzolga kukun holidagi o‘yuvchi kaliy qo‘shib qizdirilsa o- va p-nitrofenolyatlar aralashmasi hosil bo‘ladi:



Nitroguruhi kuchli elektroakseptor guruh bo‘lganligi sababli, u o‘ziga nisbatan o- yoki p- holatlarda joylashgan atomlar va guruhlar kuchli ta’sir etadi. Agar nitroguruhiga nisbatan o- yoki p- holatlarda galogen yoki nitroguruh bo‘lsa, ular (galogen yoki nitroguruh) gidroksil, alkoloksil yoki aminoguruhi bilan oson almashina oladilar:





Nitroguruhga nisbatan o- yoki p- holatlardagi o‘rinbosarlarni qo‘zg‘aluvchanligiga sabab, nitroguruh ta‘sirida bu holatlarda elektron bulutining zichligi kamayadi va nisbatan musbat zaryad tutadi. Bu esa xujum qilayotgan elektrofil agentni o- yoki p- holatlardagi o‘rinbosarlar bilan almashinishini osonlashtiradi.

Alohida vakillari. Nitrobenzol ko‘p miqdorda benzolni nitrolab olinadi. Toza nitrobenzol achchiq danak xidiga ega bo‘lgan rangsiz suyuqlik. Suvda erimaydi. Zaharli. Asosan anilin ishlab chiqarishiga sarflanadi.

Trinitrobenzol benzoldan qiyin hosil bo‘ladi. Asosan, trinitrotoluolni oksidlab va dekarboksillab olinadi. 172⁰S da suyuqlanadi, kuchli portlovchi modda.

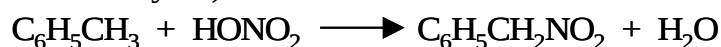
Nitrotoluollar. Toluollarni nitrolab olinadi. Ular bo‘yoqlar uchun xom ashyo bo‘lgan taloidinlarni olishda ishlatiladi.

Trinitrotoluol (trotil). Toluolni nitrolab olinadi. 80,6⁰S da suyuqlanadigan sariq rangli kristall, portlovchi modda.

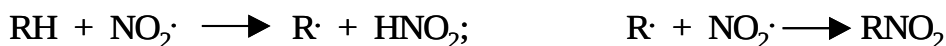
Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar.

Olinish usullari. Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarni olishda yog‘ qatori nitrobirikmalarni olishdagi usullardan foydalanish mumkin.

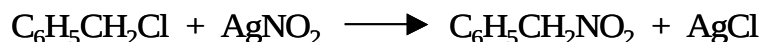
1. Benzol gamologlarni yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kislota bilan nitrolash (Konovalov reaksiyasi).



Reaksiya quyidagi mexanizm orqali boradi:

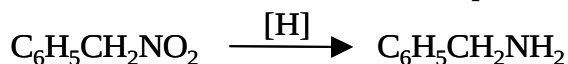


2. Yon zanjirda gologen tutgan aromatik birikmalarga kumush nitrit ta‘sir ettirib olinadi:

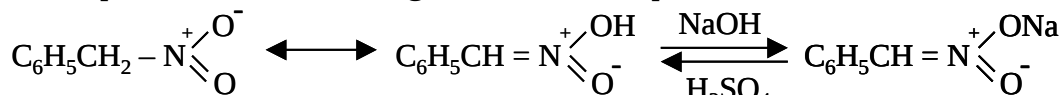


Fizik va kimyoviy xossalari. Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo‘lib, suvda yomon eriydi.

1. Bular qaytarilganlarida aminobirikmalarni hosil qiladilar:



2. Ishqorlar bilan ta‘sir etilganda tuz hosil qiladilar:



Bu reaksiya nitroguruhi yon zanjirda joylashgan birikmalarni nitroguruhi halqada joylashgan birikmalardan farqlash uchun ishlatiladi.

Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar chumoli aldegid, nitrat kislota va boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirisha oladilar. Bu reaksiyalar bilan biz yog‘ qator nitrobirikmalari misolida tanishib chiqqanmiz.

Nazorat savollari

1. Nitrobirikmalar tuzilishining o‘ziga xosligi nimada?
2. Nitrolash reaksiyasini qanday fazada o‘tkazgan yaxshi?

3. Nitrobirikmalar qaytarilishining ahamiyati qanday?
4. Tautomeriya xodisasi qanday nitrobirikmalarda sodir bo‘ladi?

Tayanch so‘z va iboralar

Nitrobirikmalar, oktet formula, nitrobirikmalarning qaytarilishi, atsinitro-shakl, tautomer o‘zgarish, nitroarenlar.

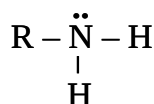
7.3. Aminobirikmalar

Ma’ruza rejası:

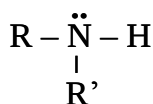
1. Aminlarning o‘ziga xos sinflanishi, nomlanishi
2. Aminlarning olinishi va fizikaviy xossalari
3. Alkil (aril) aminlarning kimyoviy xossalari. Ayrim vakillari va ahamiyati
4. Diaminlar

Aminobirikmalarning ammiak molekulasidagi vodorod atomlarini uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo‘lgan birikmalar deb qarash mumkin.

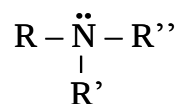
Ammiakdagi bitta vodorod radikalga almashsa birlamchi, ikkita vodorod almashsa ikkilamchi va uchta vodorod almashsa uchlamchi amin hosil bo‘ladi:



бирламчи
амин



иккиламчи
амин



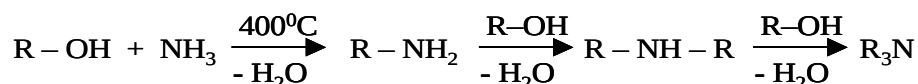
учламчи
амин

Nomlanishi va izomeriyasi. Aminobirikmalarni emperik nomenklatura bo‘yicha nomlashda aminoguruh bilan bog‘langan radikal nomi oxiriga amin so‘zi qo‘shib o‘qiladi. Sistematik nomenklatura bo‘yicha nomlashda esa aminobirikma molekulasidagi uglerod atomining soniga qarab, unga mos keladigan to‘yingan uglevodorod nomi oldiga «amino» so‘zi qo‘shib o‘qiladi va aminoguruhning holati raqamlar bilan ko‘rsatiladi.

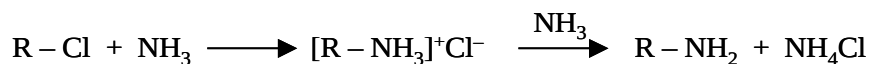
Аминобирикмалар формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
CH_3NH_2	Метиламин	Аминометан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этиламин	Аминоэтан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Пропиламин	1-аминопропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Изопропиламин	2-аминопропан
CH_3NHCH_3	Диметиламин	Метиламинометан
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Метилэтиламин	Метиламиноэтан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Диметилэтиламин	n,n-диметиламиноэтан

Olinish usullari. Aminobirikmalarni spirtlar va galoidalkillarga ammiak ta'sir ettirib, nitrobirikmalar, nitril va izonitrillarni qaytarib kislota amidlarini oksidlab olish mumkin.

1. Spirtlarga yuqori haroratda katalizator ishtirokida ammiak bilan ta'sir ettirilganda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi:

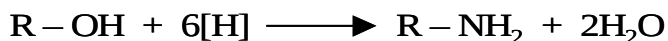


2. Galoidalkillarga ammiak bilan ta'sir etilganda dastlab tuz hosil bo'ladi. Bu tuz ammiak bilan parchalanganda aminobirikma erkin holda ajralib chiqadi:



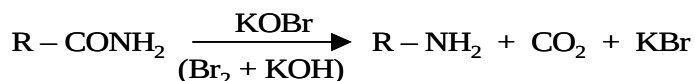
Bu jarayonda ham birlamchi amin bilan birga ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasi hosil bo'ladi.

3. Nitrobirimalarni qaytarib aminobirikmalar olish usuli 1842 yilda rus kimyogari N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan bo'lib, aminobirikmalarning asosiy qismi sanoatda shu usul bilan olinadi:



Bunda qaytaruvchi sifatida vodorod va boshqalardan foydalaniladi. Jarayonni neytral, kuchsiz kislotali va ishqoriy muhitlarda olib borish mumkin.

4. Aminobirikmalarni kislota amidlarini parchalab (Gofman reaksiyasi) hosil qilish mumkin:



5. Nitrillar qaytarilganda birlamchi, izonitrillardan esa ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi:

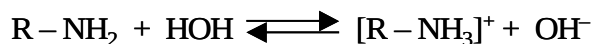


Fizik xossalari. Aminlarning dastlabki vakillari – metilamin, dimetilamin, trimetilamin – oddiy sharoitda gaz. Suvda yaxshi eriydi, ammiak xidiga ega. Qolgan aminlar ammiak xidiga ega bo'lgan suyuqliklardir; yuqori aminlar yoqimsiz xidga ega bo'lgan suyuq yoki qattiq moddalardir. Teng uglerod atomi saqlagan ikkilamchi aminlar birlamchi aminlarga qaraganda past haroratda qaynaydi. Masalan: dietilamin 56⁰S da n-butilamin 75⁰S da qaynaydi.

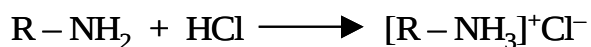
Oddiy aminlar ammiakdan farq qilib havoda yonadi.

Kimyoviy xossalari. Aminlar kimyoviy jihatdan ammiakka o'xshash reaksiyalarga kirishadilar. Ular reaksiya vaqtida nukleofil hususiyatni namoyon qiladilar.

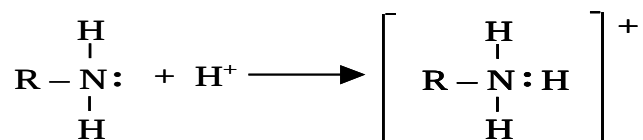
1. Aminlarni suvdagi eritmalari asos xossasiga ega, buni quyidagicha tushuntirish mumkin



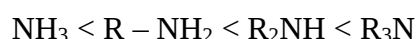
2. Aminlar mineral kislotalar bilan tuz hosil qiladilar



Aminobirikmalarning asoslik xossasi azot atomidagi juftlashmagan elektronlarning protonni biriktirib olish qobiliyati tufayli namoyon bo'ladi



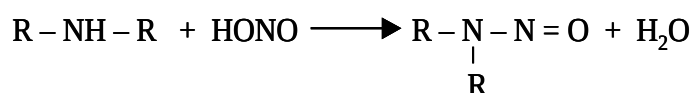
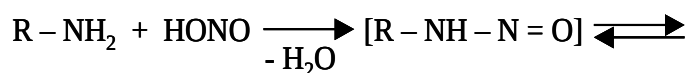
Aminlarning asoslik xossasi quyidagi tartibda ortadi



3. Aminlar alkillanish xususiyatiga ega. Buni biz aminlarni olish usullarida ko'rib chiqqan edik.

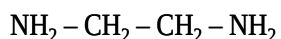
4. Aminlar atsillash reaksiyalariga kirisha oladilar. Atsillovchi agent sifatida kislota angidridlari va kislota galoid angidridlaridan foydalanish mumkin:

5. Nitrit kislota birlamchi va ikkilamchi aminlarga turlicha ta'sir etadi. Nitrit kislota ta'sirida birlamchi aminlar spirtlarga aylanadilar, ikkilamchi aminlar esa nitro va aminlarni hosil qiladilar, uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydilar:



Ishlatilishi: aminlar organik asoslar sifatida, dori-darmonlar, erituvchilar, pestitsidlar sifatida ishlatiladi.

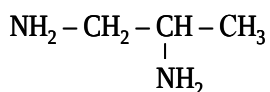
Diaminlar xaqida tushuncha. Molekulasida ikkita aminoguruh saqlagan birikmalar diaminlar deyiladi



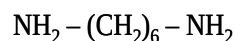
диметилендиамин; 1,2-диаминоэтан



триметилендиамин; 1,3-диаминопропан

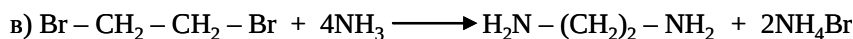
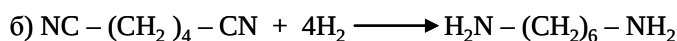
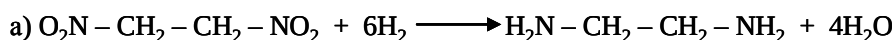


пропилдиамин; 1,2-диаминопропан

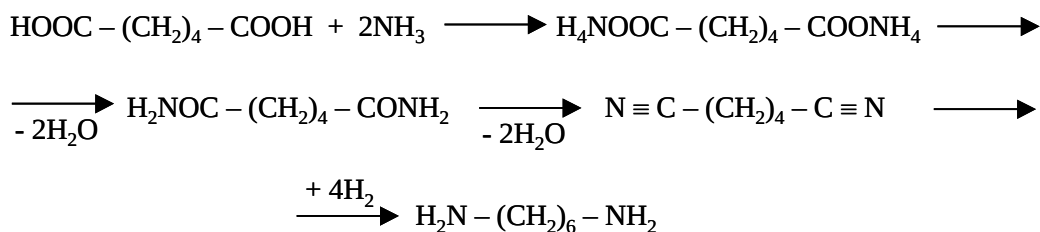


гексаметилендиамин; 1,6-диаминогексан

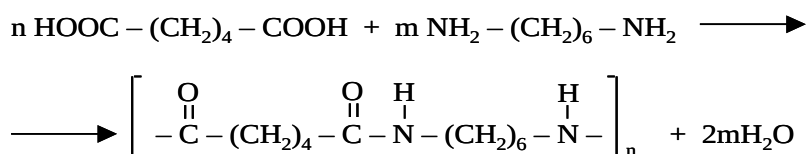
Diaminlar aminlarni olishdagi barcha usullar bilan olinishi mumkin.
Masalan:



Geksametilendiamin (GMDA) sanoatda adipin kislotadan quyidagicha olinadi:



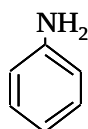
GMDA naylon tolasi olishda ishlatiladi. Naylon tolasi GMDA bilan adipin kislotani o'zaro polikondensatlab olinadi:



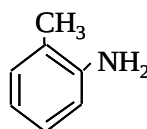
Diaminlar organik kimyoda polimerlar olish, dori-darmonlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

7.4. Aromatik aminobirikmalar

Aromatik aminobirikmalar ham xuddi yog' qatori aminobirikmalari kabi ammiakning hosilalari hisoblanadilar. Toza aromatik aminobirikmalarda aminoguruh benzol halqasidagi uglerod atomi bilan bevosita bog'langan bo'ladi.
Masalan:



анилин

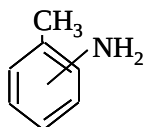
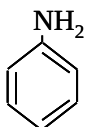


о-толуидин

Aminoguruhi yon zanjirda joylashgan aminobirikmalar yog' qator aminobirikmalarning xossalarini takrorlaydilar.

Aminoguruhi benzol halqasida joylashgan aminobirikmalar. Bular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminobirikmalar ko'rinishida mavjud bo'ladilar. Bundan tashqari, ular toza aromatik va alkil aromatik aminobirikmalar ko'rinishida ham mavjud bo'ladilar, masalan $\text{S}_6\text{N}_5\text{-NN}_2$; $\text{S}_6\text{N}_5\text{NN-SN}_3$ va x.k.

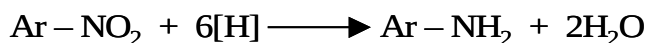
Birlamchi aminlar. Birlamchi aminlar Ag-NN_2 umumiy formula bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:



agar benzol halqasida biror guruh ikkinchi guruhga nisbatan aniq holatga qo'yilmasa, bunda bu guruhning o-, m- yoki p-holatlarda bo'lishi mumkin deb tushuniladi.

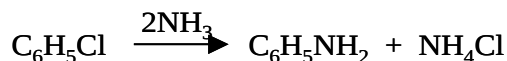
Birlamchi aromatik aminobirikmalar asosan quyidagi usullar yordamida olinadilar:

1. Aromatik nitrobirikmalarni qaytarib aromatik aminobirikmalar hosil qilish (N.N.Zinin):

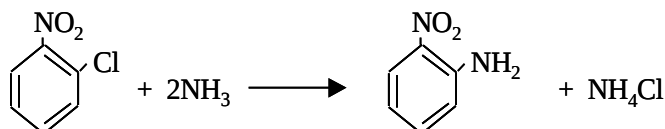


Bu jarayonda qaytaruvchi sifatida temir va xlorid yoki sulfat kislota; kaliy va xlorid kislota; vodorod sulfid yoki ishqoriy metallar sulfidlari, gidrosulfidlari ishlatilishi mumkin. Bundan tashqari xozirgi kunda elektrokimyoviy qaytarish usullari ham keng qo'llanilmoqda.

2. Aromatik aminlarni aromatik galogenli birikmalarga ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan galogen atomi kam qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayon yuqori bosim, harorat va mis birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Agar galogenga nisbatan o- yoki p- holatlarda nitroguruh joylashgan bo'lsa, bu holda galogen aminoguruh bilan oson almashinadi:

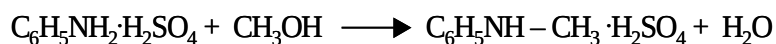
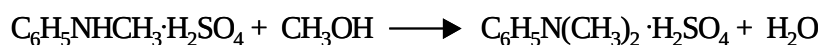


3. Toza aromatik birlamchi aminlarni kislota amidlaridan Gofman reaksiyasi yordamida olish mumkin:

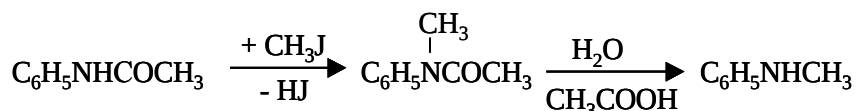


Ikkilamchi aminlar va ularning olinish usullari. Toza aromatik ikkilamchi aminlar Ag-NN-Ag; alkil aromatik ikkilamchi aminlar Ag-NN-Ag umumiy formula bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ – difenilamin; $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ – metilfenilamin (metilanilin).

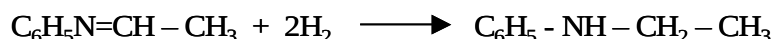
1. Ikkilamchi alkilaromatik aminlar birlamchi aromatik aminlarni galogenalkanlar yoki spirtlar bilan alkillash yordamida olinadilar. Sanoatda alkillash mineral kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan olib boriladi. Bunda ikkilamchi va uchlamchi alkil aromatik aminlar tuzlarining aralashmasi hosil bo'ladi:



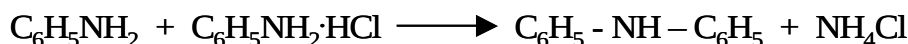
Toza ikkilamchi alkilaromatik aminlarni olish uchun dastlab birlamchi aromatik aminlar atsillanadi va alkillanadi, so'ngra esa gidrolizlanadi:



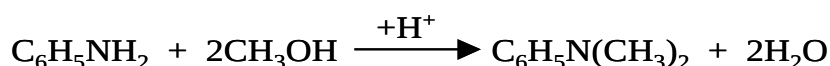
2. Ikkilamchi alkil aromatik aminlar azometillar (infra asoslari) ni gidrogenlab olinishi mumkin:



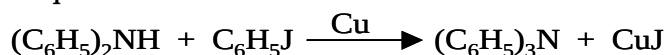
3. Toza aromatik etilanilin birlamchi aminlarni ikkilamchi aminlar tuzlari bilan qizdirib olinadi:



Uchlamchi aminlar. Bularga trifenil amin $(\text{S}_6\text{N}_5)_3\text{N}$; difenil – metilamin $(\text{S}_6\text{N}_5)_2\text{N}-\text{CN}_3$; dimetilanilin $\text{S}_6\text{N}_5\text{N}(\text{SN}_3)_2$ va boshqalar misol bo'ladi. Uchlamchi aminlar birlamchi aminlarni alkillab yoki arillab olinadi:



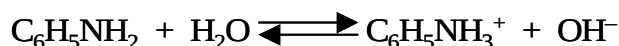
Toza uchlamchi aromatik aminlar ikkilamchi aminlarni arilyodidlar bilan mis kukuni ishtirokida qizdirib olinadilar:



Fizik va kimyoviy xususiyatlari. Aromatik aminlar – suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, yoqimsiz xidga ega. Suvda kam eriydi, zaharli.

Aromatik aminlarning asoslik xossalari yog' qator aminlarnikiga nisbatan kuchsiz ifodalangan.

Masalan, metilaminning dissotsiyanlash konstantasi $4,4 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'lsa, anilinniki esa $3,8 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Ularning suvdagi eritmalari asos xossasiga egadir:



Anilinning asos xossasini metilaminnikiga nisbatan kichiklik sababini azotdagi juftlashmagan elektronlarni benzol halqasidagi elektronlar o'zaro ta'siri va ularning tutash elektron bulut hosil qilishi bilan tushuntirish mumkin:



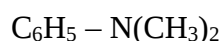
Bu tutatish tufayli azotdagi juftlashmagan elektronlarning protonini biriktirib olish qobiliyati kamayadi.

Benzol – halqasida elektroakseptor guruhining bo'lishi ham aromatik aminlarning asosil xossasini kamayayishiga sabab bo'ladi. Masalan, o-, m- va p-nitroanilinlarning asos xossalari $1 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-12}$ va $1 \cdot 10^{-24}$ ga teng.

Alkilaromatik aminlarning asosil xossalari birlamchi aminlarnikiga qaraganda kattadir. Masalan,

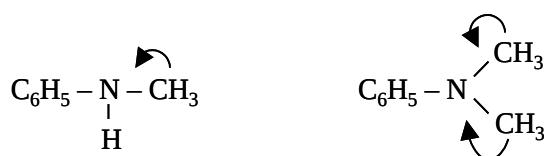


$$K = 7,1 \cdot 10^{-10}$$



$$K = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Bunga sabab, alkil guruhlar o'z elektron bulutlari zichligini azot atomi tomon siljitadilar:

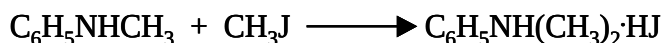
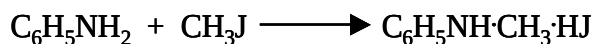


Bu, o'z navbatida azot atrofida elektron buluti zichligini keskin ortishiga sabab bo'ladi va bunday amin kuchli asos xossasiga ega bo'ladi.

Toza ikkilamchi aromatik aminlarni asoslik xossasi birlamchi aminlarnikiga qaraganda kichik bo'ladi. Bunga sabab fenil guruhi elektroakseptor guruhi bo'lganligi sababli azotdagi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Uchlamchi toza aromatik aminlar asos xossasini namoyon etmaydilar.

Aromatik aminlar aminoguruh va benzol halqasi hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

1. Alkilaminlarga o'xshash birlamchi va ikkilamchi aminlar azotdagi vodorodni alkil guruhiga almashtira oladilar. Bu jarayondan ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olishda foydalaniladi:



2. Birlamchi va ikkilamchi aminlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilganda, azotdagi vodorodlar kislota qoldig'iga almashinadi. Masalan, anilinga sirka angidridi yoki sirka kislota qo'shib qizdirilganda atsetanilid hosil bo'ladi:

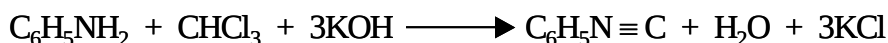


Aminlarning atsillik hosilalari kislota amidlariga o'xshab, asos xossasiga ega emas, ular kristall moddalar bo'lib, yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lganliklari uchun alohida aminlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladilar.

3. Birlamchi aromatik aminlarni aldegidlar bilan qo'shib sekin qizdirilganda azometinlar, Shiffa asoslari hosil bo'ladi:

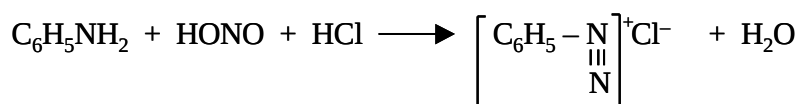


4. Birlamchi aromatik aminlarni xloroform va ishqorning spirtdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda karbilaminlar yoki izotsianidlar hosil bo'ladi. Izotsianidlar o'ta qo'lansa xidga ega.

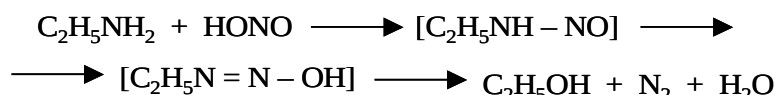


Bu reaksiya birlamchi aminlarni aniqlashda ishlatiladi.

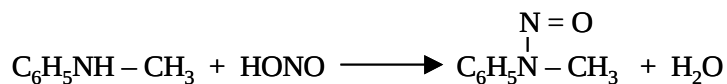
5. Birlamchi aromatik aminlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi g'oyat katta ahamiyatga ega. Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda diazoniyl tuzlari hosil bo'ladi. Diazoniyl tuzlari kimyoviy jihatdan g'oyat faol birikmalar bo'lib, ular turli birikmalarni olishda dastlabki modda bo'lib ishlatiladilar. Bu xaqda diazo- va azobirikmalar bo'limida to'liq tanishib chiqamiz:



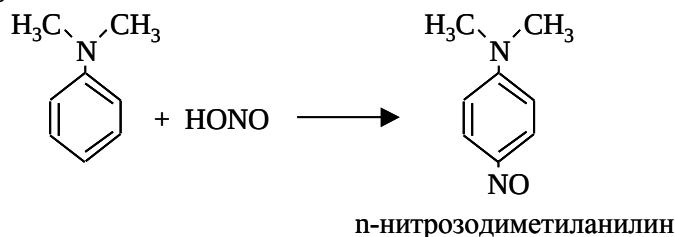
Avval ko‘rib o‘tganimizdek yog‘ qator aminlari bu sharoitda spirtlarni hosil qiladilar:



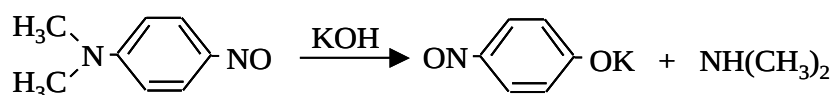
Ikkilamchi aminlarga nitrat kislota bilan ta‘sir etilganda nitroza aminlarni hosil qiladilar:



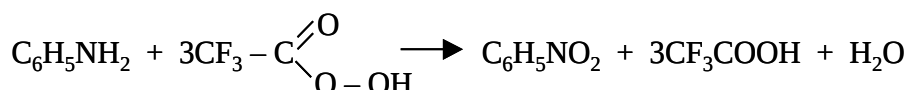
Uchlamchi aminlarga nitrit kislota bilan ta‘sir etilganda, ular nitroza guruhini p-holatga yo‘naltiradilar:



1) p-nitrozodialkylanilinlar ishqorlar ishtirokida nitrozon ion va ikkilamchi anilinlarga parchalanadilar:

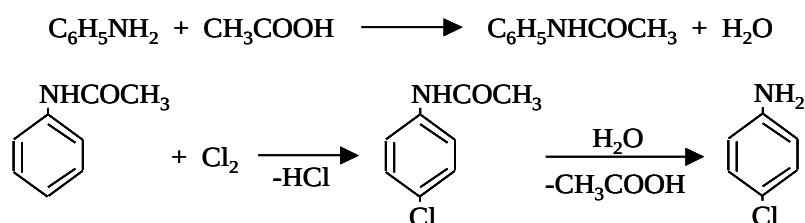


7. Aminlarning oksidlanishi. Aromatik aminlar yog‘ qator aminlariga qaraganda oson oksidlanadilar. Ular, xatto uzoq saqlanganda ham oksidlanib ketadilar, Anilinni xromli aralashma bilan oksidlanganda qora bo‘yoq «qora anilin» hosil bo‘ladi. Aromatik aminlar trifloratsetil gidroperoksidi bilan oksidlangan tegishli nitrobirikmalarni hosil qiladilar:



8. Benzol halqasidagi aminoguruhga nisbatan o- va p-holatdagi vodorod atomlari yuqori qo‘zg‘aluvchanlikka ega. Shuning uchun aromatik aminobirikmalar almashinish reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda almashinish asosan p-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

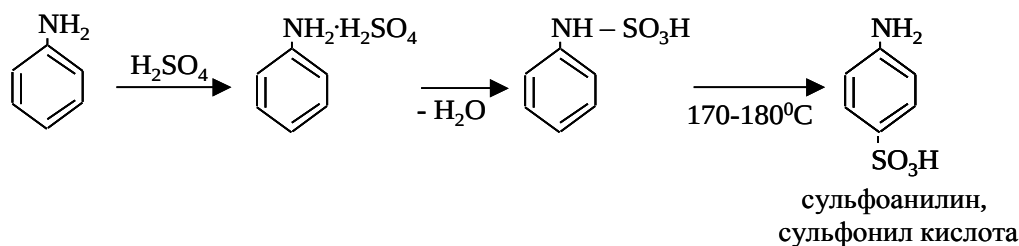
Aromatik aminlarni galogenlanganda asosan bir necha modda aralashmasi hosil bo‘ladi va jarayon aromatik aminning oksidlanishi bilan birga sodir bo‘ladi. Shuning uchun galogenlashda toza aromatik amin emas, balki uning atsil hosilasidan foydalaniladi:



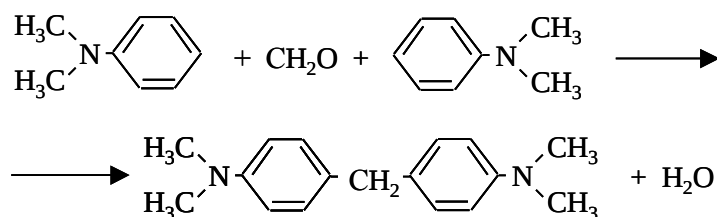
Aromatik aminobirikmalarni bevosita nitrolab bo‘lmaydi, chunki bunda nitrat kislota aminoguruhni oksidlab yuboradi. Shuning uchun dastlab aminoguruh

himoyalani, ya'ni aromatik guruh atsilanadi va so'ngra nitrolanadi. Hosil bo'lgan nitroatsetinilidni gidrolizlanganda nitroanilin hosil bo'ladi:

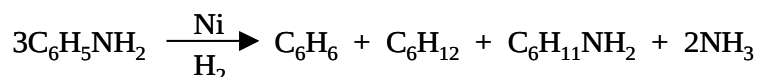
Aromatik aminlarni sulfolanganda ham p-izomer hosil bo'ladi:



9. Aromatik halqadagi vodorodlar o'ta qo'zg'aluvchan bo'lganligi tufayli uchlamchi aminlar turli molekulalar bilan jipslashish reaksiyalariga kirisha oladilar. Masalan, dimetilanilinga chumoli aldegid bilan ta'sir etilganda N,N-tetrametil-p,p'-diamino-difenilmetan hosil bo'ladi:



10. Anilinni katalizator ishtirokida qaytarilganda, benzol, siklogeksan va siklogeksilamin aralashmalari hosil bo'ladi:



Alohida vakillari. Anilin – 6⁰S da suyuqlanadigan, 182⁰S da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, suvda yomon eriydi. Saqlash vaqtida qorayib ketadi, zaharli. Birinchi marotaba 1826 yilda indigoni oxak bilan xaydash natijasida hosil qilingan. 1842 yilda anilinni N.N.Zinin nitrobenzolni qaytarib hosil qilgan. Kam miqdorda toshko'mir smolasida bo'ladi. Texnikada nitrobenzolni qaytarib olinadi. Katta miqdorda bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Dimetilanilin – 193⁰S da qaynaydigan suyuqlik, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Difenilamin – 54⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. Bo'yoqlar tayyorlashda, poroxni barqarorlashtirishda ishlatiladi.

Toluidinlar – tegishli nitrotoluollarni qaytarish orqali olinadilar. Bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladilar.

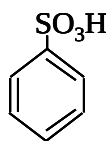
VIII-bob Aromatik sulfokislotalar

Ma'ruza rejası:

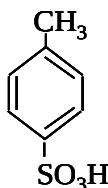
1. Nomlanishi.Izomeriyasi.

2. Olinishi, fizik va kimyoviy xossalari

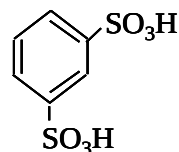
Aromatik halqada SO_3N – sulfo guruhi tutgan birikmalarga aromatik sulfokislotalar deyiladi. Benzol halqasida bitta, ikkita yoki uchta sulfoguruh bo‘lishi mumkin. Masalan:



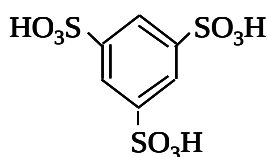
бензосульфокислота;
сульфобензол



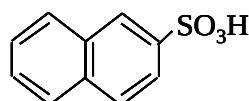
п-толуолсульфокислота



м-бензолдисульфокислота



сим-бензолтрисульфокислота

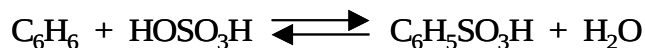


β-сульфонафталин

Sulfokislotalarning tuzilishini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin.

Olinish usullari. Sulfon kislotalar $\text{Ar}-\overset{++}{\text{S}}(\text{OH})\text{O}^-$ aromatik uglevodorodlar va ularning hosilalarini bevosita sulfolab olinadilar.

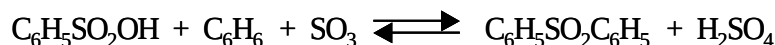
Benzol sulfokislota benzolga sovuqda konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi:



Agar sulfat kislotalarning konsentratsiyasi 65% dan kam bo'lsa, sulfolash jarayoni bormaydi. Sulfat kislotalardan to'liq foydalanish maqsadida reaksiya issiqlikda ortiqcha benzol ishtirokida olib boriladi. Hosil bo'layotgan suv ortiqcha benzol bilan xaydaladi.

Sulfokislotalarni sulfat kislotalardan ajratish uchun ular tuzlarining eruvchiligidagi farqdan foydalaniladi. Sulfokislotalarning kaliyli yoki bariyli tuzlari kalsiy yoki bariy – sulfatga qaraganda suvda yaxshi eriydi. Ayrim hollarda sulfokislotalar ularning natriyli tuzlari ko'rinishida ajratib olinadilar.

1947 yildan boshlab aromatik sulfokislotalar aromatik uglevodorodlarga sulfat angidridi ta'sir ettirib olina boshlandi.



Di- va trisulfokislotalar aromatik uglevodorodlarga katalizatorlar ishtirokida tutovchi sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi.

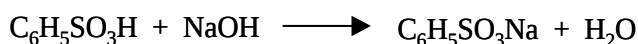
Fizikaviy xususiyatlari. Sulfon kislotalar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Gigroskopik xususiyatga ega. Kislotalik kuchi katta.

Sulfon kislotalar aromatik birikmalar kimyosida katta ahamiyatga ega. Ular yordamida aromatik uglevodorodlarning turli hosilalarini olish mumkin.

Kimyoviy xususiyatlari. Sulfon kislotalarning reaksiyalarini uch turga bo'lish mumkin. 1) sulfoguruhning reaksiyalari; 2) sulfoguruh almashinadigan reaksiyalar; 3) benzol halqasining reaksiyalari.

Sulfoguruhning reaksiyalariga quyidagilar misol bo‘la oladi:

1) Tuz hosil qilish:



2) Xlorangidridlar hosil qilish:

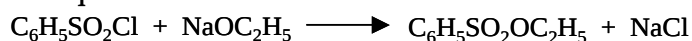


бензолсульфохлорид

Sulfoxloridlarni aromatik uglevodorodlarga xlorulfon kislota bilan bevosita ta’sir ettirib ham hosil qilish mumkin:



Sulfon kislota xlorgidridlaridan foydalanib sulfon kislota bilan bevosita ta’sir ettirib ham hosil qilish mumkin:



бензолсульфо-

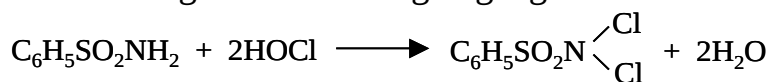
кислотанинг этил эфири



бензолсульфамид

Sulfon kislota efirlari yaxshi alkillovchi vosita hisoblanadilar.

Sulfon kislota amidlari kristall moddalar bo‘lib, ishqorda eriydilar. Gipoxloridlar bilan ta’sir etilganda vodorod galogenga almashinadi:

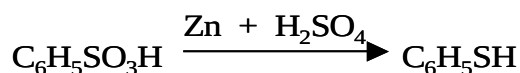


бензолсульфодихлор-

амид (дихлорамин-Б)

Dixloramin – B va xloramid – T ($\text{n} - \text{SN}_3 - \text{S}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NClNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dezinfektsiylovchi vosita (bakteritsid) sifatida keng qo‘llaniladi.

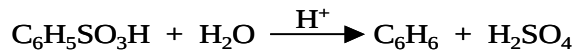
3) Sulfokislotalarni rux kukuni va sulfat kislota aralashmasi bilan qaytarilganda tiofenollar hosil bo‘ladi:



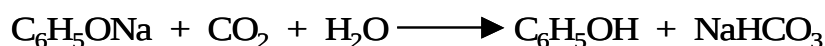
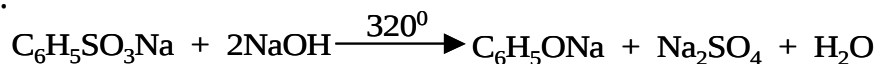
II. Sulfoguruh almashinadigan reaksiyalarga quyidagilar misol bo‘ladi.

1. Sulfonkislotalarning gidrolizi.

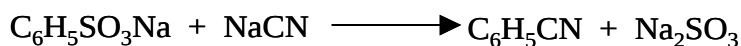
Sulfon kislotalarga kislotali muhitda suv bug‘i bilan ta’sir etilganda gidrolizlanadilar:



2. Sulfonkislotalarning tuzlariga ishqorlar qo‘shib qizdirilganda fenolyatlar hosil bo‘ladi:

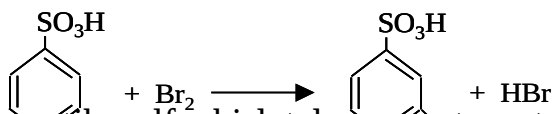


Sulfonkislotalar tuzlari sianid kislota tuzlari bilan qo‘shib qizdirilganda nitrillar hosil bo‘ladi:



Hosil qilingan nitrillarni gidrolizlab karbonkislotalar olish mumkin.

Benzol halqasining reaksiyalariga sulfonkislotalarni galogenlash va nitrolash jarayonlari misol bo'la oladi. Sulfoguruh ikkinchi tur yo'naltiruvchi bo'lganligi tufayli ta'sir etayotgan reagentlarni faqat m-holatga yo'naltiradi:



Ishlatilishi. Aromatik sulfonkislotalar sanoat va texnikada qo'llaniladilar. Ular bo'yoqlar olishda, fenol ishlab chiqarishda ishlatiladilar.

Alkil-arilsulfon kislotalarning natriyli tuzlari sintetik yuvuvchi vositalar sifatida ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Aminlarning ammiakka o'xshashligi va farqini ko'rsating.
2. To'rtlamchi sof aril ammoniy bormi?
3. Aminlarning suvdagi eritmasi qanday xossa namoyon qiladi? Buni yana nimalarda ko'rish mumkin?
4. Alkil va aril aminlarga nitrit kislotasi qanday farq bilan ta'sir qiladi?
5. Diaminlarning ahamiyati nimada? Poliamidlar nima?
6. Toluoldan qancha aromatik mono-, di- va trisulfokislotalar olish mumkin? Ularning struktura formulalarini yozing va nomlang.
7. Sulfanil kislotaning tuzilishi qanday?
8. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlar qanday usullarga asoslanib benzolsulfoxlorid yordamida farqlanadi?
9. Benzoldan o-,m- va p-xlorbenzolsulfokislotalar olish usullarini taklif qiling.
10. Benzolsulfokislotaning desulfolanish sxemasini yozing.

Tayanch so'z va iboralar

Aminlar, ammoniy asoslar, donor-akseptor eritma, ionlanish konstantasi, Gofman reaksiyasi, Shiff asoslari, azometin, karbilamin, diazotlash, anilin-qora, anilin, antioksidant, N-metilalanilin, N,N-dimetilanilin, difenilamin, toluidin, diaminlar, geksametilendiamin. Benzolsulfokislota, o-,m- va p-toluolsulfokislotalar, p-xlorbenzolsulfokislotalar

IX-bob Diazo-va azobirikmalar

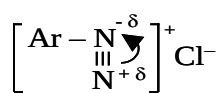
Ma'ruza rejası:

3. Diazo- va azobirikmalar ta'rifi. Ulardagi umumiylik va farq.
4. Olinishi, fizik va kimyoviy xossalari
5. Azobo'yagichlar hosil brlishi – azobirikish reaksiyasi

Aromatik diazo- va azobirikmalarning tuzilishida – N=N-guruh ishtirok etadi.

Agar – N=N-guruh faqat birikma qoldig'i bilan bog'langan, ya'ni Ag-N=N-Ag bo'lsa, bunday birikmalar azobirikmalar, agar bu ikki valentli qoldiqning bir valentligi aromatik, ikkinchi valentligi anorganik birikma qoldig'i bilan bog'langan, ya'ni Ar – N = N – X (X=-Cl, -Br, -J, -SO₃H, -NO₂, -OH, -ONa va boshqalar) bo'lsa, bunday birikmalarga diazobirikmalar deyiladi.

Diazobirikmalarning eng muhim vakillari diazoniyl tuzlari hisoblanadi. Diazoniyl tuzlari diazokation va aniondan tashkil topgandirlar, masalan: [S₆N₅N₂]⁺SI⁻

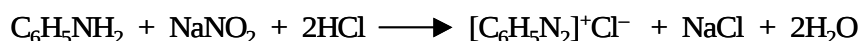


benzol diazoniyl xlorid. Diazoniyl tuzlari tabiatlariga ko'ra ammoniyli tuzlarga o'xshaydilar.

Diazokation-tutash elektron bulut hosil qilgan ion bo'lib, bunda har qaysi atomi qisman musbat zaryad tutadi:

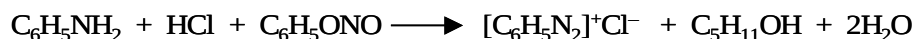
Olinish usullari. Diazobirikmalarni birlamchi aromatik aminlarga diazotirlovchi agent ta'sir ettirib olinadi.

Birlamchi aromatik aminlardan diazobirikma hosil qilish reaksiyasiga diazotirlash reaksiyasi deyiladi. Diazotirlashda birlamchi aromatik aminga nitrat va birorta boshqa mineral kislota aralashmasi bilan ta'sir ettiriladi. Nitrat kislota beqaror kislota bo'lganligi sababli uning o'rniga nitrat kislota tuzi bilan ta'sir ettiriladi. Reaksiya 0-4⁰S haroratda olib boriladi:

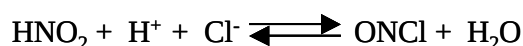
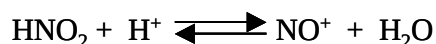


Mineral kislota reaksiya tenglamasida ko'rsatilgan 2 mol o'rniga 2,5 mol olinadi. Ortiqcha mineral kislota diazoniyl tuzini barqaror holda ushlab turishga xizmat qiladi.

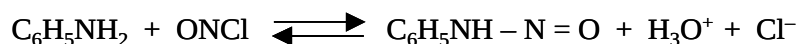
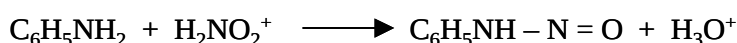
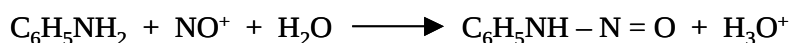
Agar erkin diazoniyl tuzini olish kerak bo'lsa, u holda, birlamchi aromatik aminga amilnitrit va mineral kislota aralashmasi bilan ta'sir ettiriladi:



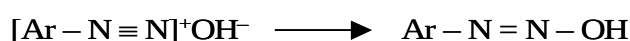
Aromatik aminlardan diazobirikmalar hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Nitrat kislota kislotali muhitda bir necha diazotirlovchi agentlar (H_2NO_2^+ ; N_2O_3 ; NO^+ ; NOCl) ni hosil qilishi mumkin, ya'ni



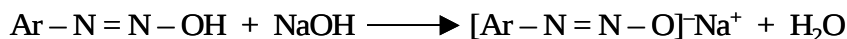
Yuqoridagi diazotirlovchi agentlar ma'lum sharoitda aromatik aminlar bilan ta'sir etishlari natijasida dastlab nitrozoaminlarni hosil qiladilar. Nitrozoaminlar kislotali muhitda oson diazoniyl tuzlariga aylanadilar, masalan:



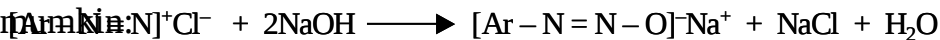
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{N}=\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{OH} \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
Diazoniyl tuzlari eritmalariga ishqor ta'sir ettirilganda diazogidratlar hosil bo'ladi:



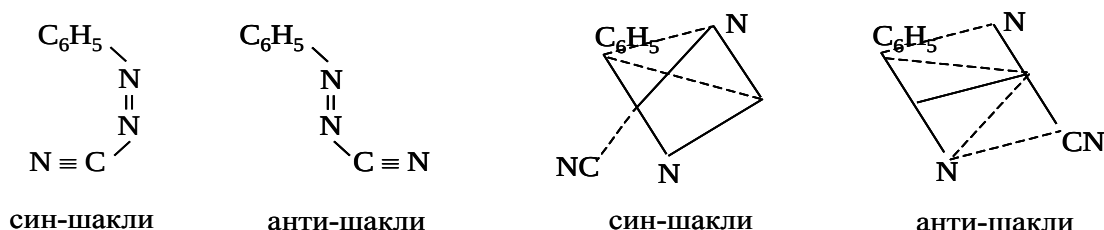
Diazogidratlar erkin holda ajratib olinmagan. Ular suvli eritmalarida amfoter xususiyatga egalar. Kislota taʼsir ettirilganda diazoniyl tuzlarini, ishqorlar taʼsirida esa diazotatlarni hosil qiladilar:



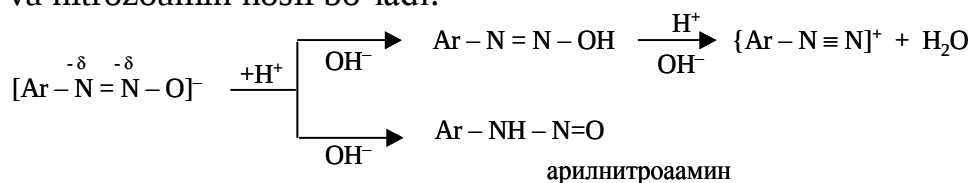
Diazoniyl tuzlarining ishqorlar bilan reaksiyasini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Diazotatlar, diazotsianidlar va $-\text{N}=\text{N}-$ guruh tutgan boshqa birikmalar sin va anti shakllarda mavjud boʻlishlari mumkin. Masalan, fenildiazoniyl sianid uchun quyidagi shakllarni yozish mumkin:

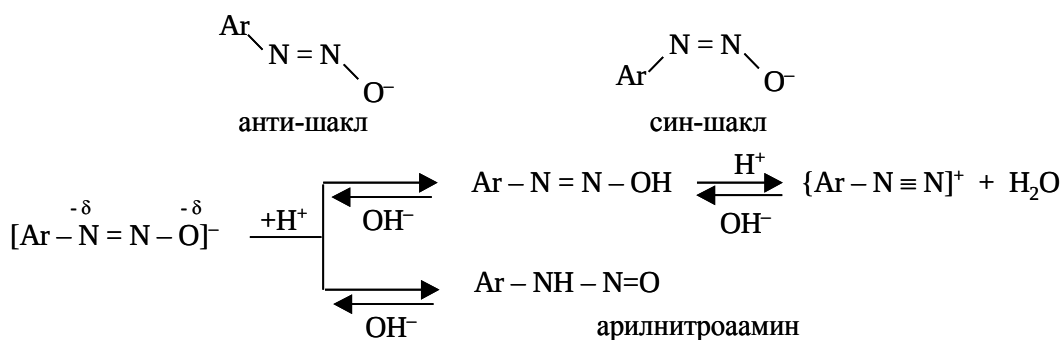


Diazotatga kislota bilan taʼsir etilganda ikkita shakldagi birikma – diazogidrat va nitrozoamin hosil boʻladi:



Aminnitroza suvda yomon eriganligi tufayli choʻkadi. Diazogidrat kislotali muhitda asta-sekinlik bilan diazoniyl tuziga oʻtadi. Diazobirikmalar eritmasida diazokation (AgN_2) va diazoanion (AgN_2O)⁻ mavjud boʻladi.

Diazobirikmalarning bir-biriga oʻtish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:

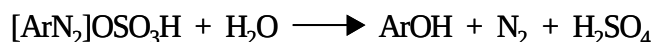


Kimyoviy xususiyatlari. Diazoniyl tuzlari reaksiyaga oʻta oson kirisha oladigan birikmalar boʻlib, aromatik aminlardan turli kimyoviy birikmalarni sintez

qilishda katta istiqbollarni ochadi. Diazoniy tuzlarining o'zgarish reaksiyalarini ikkiga bo'lish mumkin: azot ajralish bilan boruvchi reaksiyalar va azot ajralmaydigan reaksiyalar.

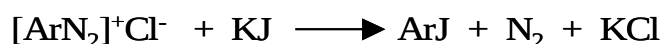
Azot ajralish bilan boruvchi reaksiyalar

1. Diazoniy tuzlari eritmasini kislotali muhitda qizdirilganda azot ajralib chiqib fenollar hosil bo'ladi:

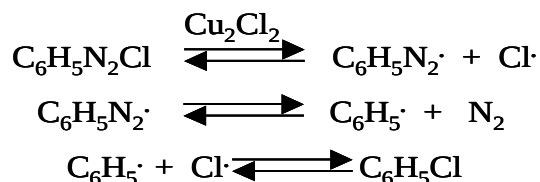


Bunda diazobirikmaning sulfat kislota bilan hosil qilgan tuzidan foydalanish maqsadga muvofiq. Buning sababi, boshqa kislotalar bilan qo'shimcha reaksiyalar borishi mumkin.

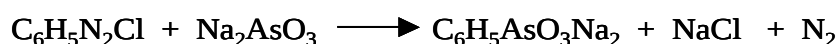
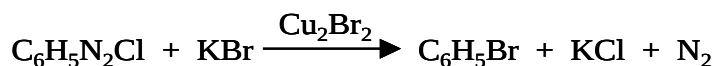
2. Diazoniy tuzlarini kaliy yodid bilan qo'shib qizdirilganda diazoguruhi yod bilan almashadi.



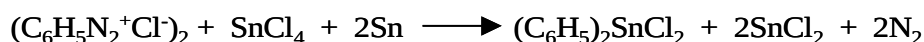
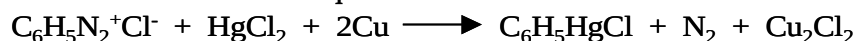
3. Diazoguruhning boshqa qoldiqlar bilan almashinishi katalizatorlar ishtirokida boradi. Katalizator sifatida kukun holdagi mis yoki uning tuzlari ishlatiladi. Mis tuzlari ishtirokida diazoniyl tuzlari quyidagicha parchalanadilar:



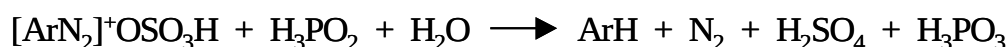
Diazoguruhni boshqa qoldiqlarga almashinishiga misollar keltiramiz:



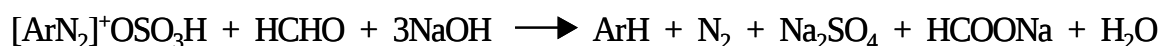
4. Diazoniy tuzlari simob, qalay xloridlari bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladilar:



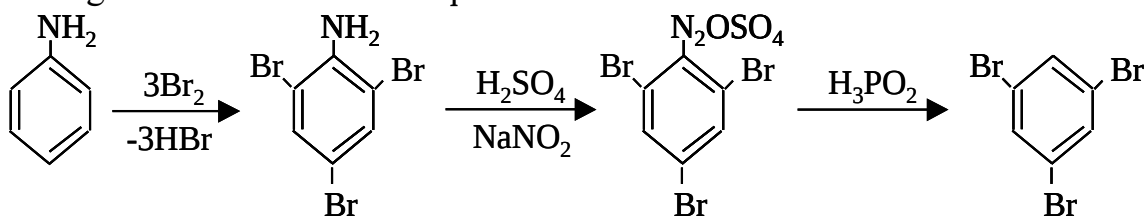
5. Diazoniy tuzlari qaytarilganda diazoguruhi vodorod bilan almashinadi. Qaytaruvchi sifatida fosfat kislota, chumoli aldegid yoki spirtlardan foydalanish mumkin:



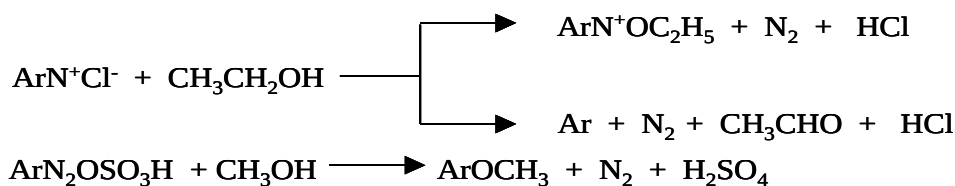
Qaytarishni chumoli aldegidning ishqordagi eritmasi bilan olib borish mumkin:



Diazoniy tuzlarining qaytarilish reaksiyasidan foydalanib, ayrim olinishi qiyin bo'lgan birikmalarni sintez qilib olish mumkin:

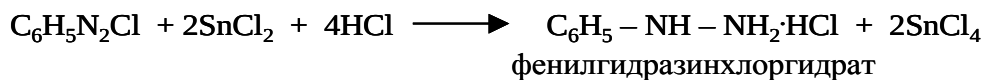


Qaytaruvchi sifatida ayrim hollarda alifatik spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida aromatik uglevodorod yoki oddiy efir hosil bo'lishi mumkin:



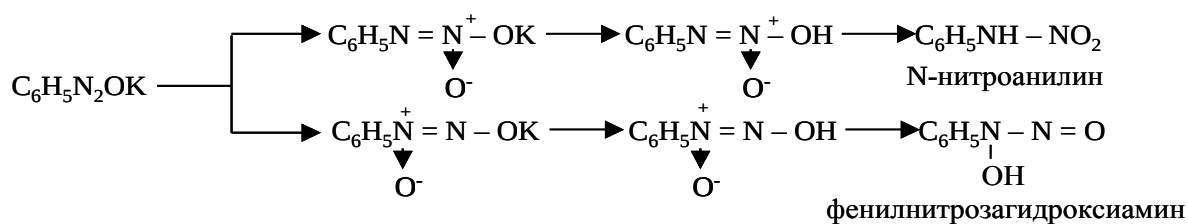
Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalari. Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalariga ularni qaytarish, oksidlash va azoqo'shish reaksiyalari misol bo'ladi.

Diazobirikmalarning qaytarilishi. Diazobirikmalar asta-sekinlik bilan qalay xloridini xlorid kislotadagi eritmasi bilan qaytarilganda arilgidrazinlarining tuzlari hosil bo'ladi:

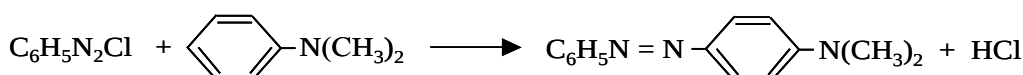
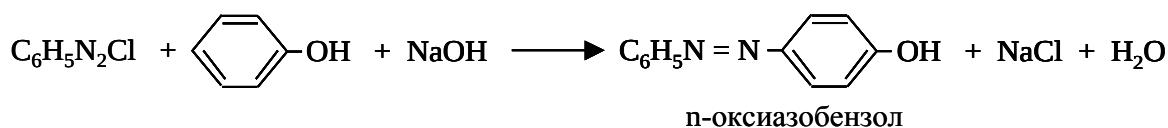


Arilgidrazinlar bo'yoqlar hamda tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladilar.

Diazobirikmalarning oksidlanishi. Diazotatlar vodorod peroksidi bilan oksidlanganda nitroaminlar va nitrozogidroksilaminlar hosil bo'ladilar:

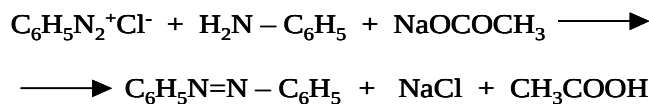


Azoqo'shish reaksiyalari. Diazoniy tuzlari fenollar, naftollar aromatik aminobirikmalar bilan azoqo'shish reaksiyalariga kirishadilar. Bu reaksiya kuchsiz ishqoriy muhitda boradi:

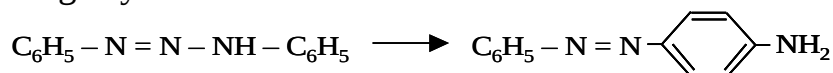


Azoqo‘shish elektrofil almashinish reaksiyasiga mansub bo‘lib, elektrofil agent sifatida diazokation ishtirok etadi.

Agar dastlabki modda sifatida birlamchi va ikkilamchi aminlar olinsa, bunda diazoaminlar hosil bo‘ladi. Reaksiya neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda boradi:



Hosil bo‘lgan diazoamin birikma kislota ishtirokida qizdirilganda aminoazobirikmaga aylanadi:



Bu reaksiyada oraliq modda sifatida diazoniyl tuzlari hosil bo‘ladi.

Azobirikmalarni tuzilishida xromofor guruh – N=N- bo‘lib, ular nurning ko‘z bilan ko‘rish mumkin bo‘lgan spektrini yutganligi sababli rangli bo‘ladilar. Oksi- va aminoazobirikmalar bo‘yoq sifatida ishlatiladilar. Oksi- va aminoguruhlar rangni kuchaytiruvchi (auksoxrom) lar hisoblanadilar.

Agar bo‘yoqlarning tuzilishida –SO₃N sulfoguruh bo‘lsa, bunday bo‘yoqlar suvda eriydilar.

Nazorat savollari

1. Azo- va diazobirikmalarnin farqi nimada?
2. Azot ajraluvchi va azotajralmas reaksiyalar yordamida qanday sinf birikmalarini olish mumkin?
3. Azobo‘yagich nima? Ular tarkibidaga xromofor, auksoxrom guruhlarning xizmati nimada?

Tayanch so‘z va iboralar

Diazobirikma, azobirikma, diazoniyl tuz, diazotlash, sin- va anti- izomerlar, psevdosos, psevdokislota, azotajraluvchi va azotajralmas reaksiyalar, xromofor, auksoxrom azobo‘yagichlar.

X BOB. ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR

Aralash funksiyali birikmalarning tuzilishida bir vaqtning o'zida 2 va undan ortiq funksional gurux ishtirok etadi. Ularga oksikislotalar, oksialdegid va oksiketonlar, aminokislotalar va boshqalar misol bo'ladi.

10.1. Oksikislotalar

Ma'ruza rejası:

- 1. Tuzilishi va olinishi usullari*
- 2. Fizik va kimyoviy xossalari*
- 3. Ayrım vakillari*

Oksikislotalarning tuzilishida gidroksil va karboksil guruxlari bo'ladi. Karboksil guruxi oksikislotaning asosligi (negizligi) ni, gidroksil va karboksil guruxi yig'indisi esa uning atomliligini belgilaydi. Masalan: sut kislota $\text{SN}_3\text{--SNON--SOON}$ - bir asosli 2 atomli oksikislota: olma kislota $\text{NOOS--SNON--SN}_2\text{--SOON}$ ning asosli 3 atomi : vino kislota $\text{NOOS--SNON--SNON--SOON}$ - 2 asosli 4 atomli kislota misol bo'ladi.

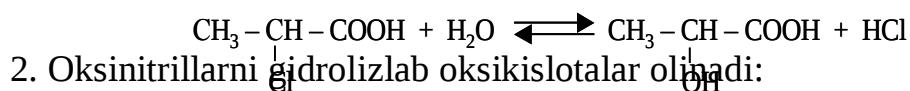
Bir asosli ikki atomli oksikislotalar.

Izomeriyasi va nomlanishi. Oksikislotalarning dastlabki vakillari tarifli nomenklatura bo'yicha nomlanadi (masalan, sut kislota). Kolganlarining nomi tegishli kislotalar nomiga oksi so'zini qo'shib hosil qilinadi. Gidroksil va karboksil guruxlarining o'zaro joylashuviga qarab ular α -, β -, γ - va boshqa oksikislotalarga

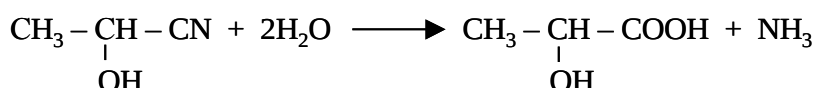
bo‘linadilar. Sistematik nomenklaturada gidroksil guruxining xolati raqam bilan ko‘rsatiladi. Oksikislotalarni nomlashga misollar keltiramiz.

$\text{HOCH}_2 - \text{COOH}$	оксисирка кислота; оксиэтан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	сут кислота; α -оксипропион кислота 2-оксипропан кислота
$\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	β -оксипропион кислота; 3-оксипропан кислота
$\text{HOCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{COOH}$	γ -оксимой кислота; 4-оксибутан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -оксиизомой кислота; 2-метил-2-оксипропан кислота

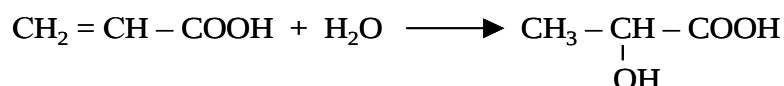
Olinish usullari. 1. Oksikislotalarni galogen almashgan kislotalarni gidroliz qilib olish mumkin. Bu usul α -oksikislotalrini olishning eng qulay usuli hisoblanadi. α -galogen almashgan kislotalar kislotalarni bevosita galogenlab olingani va ulardagi galogenni gidroksil guruxiga oson almashganligi sababli bu usul muxim ahamiyatga ega:



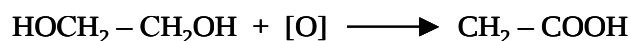
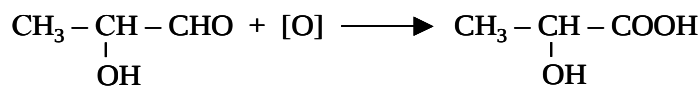
2. Oksinitrillarni gidrolizlab oksikislotalar olinadi:



3. β -oksikislotalar to‘yinmagan kislotalarga suv biriktirib olinadi:

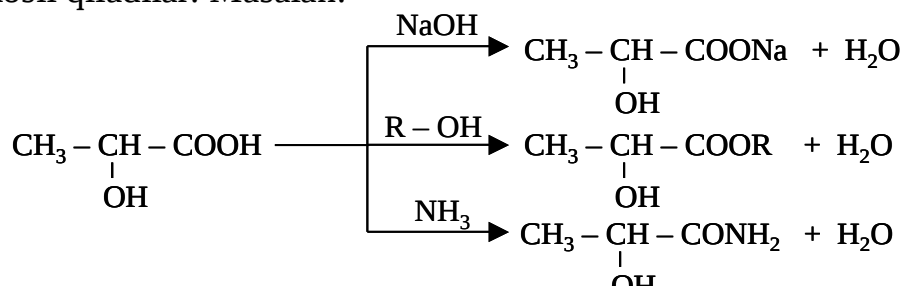


4. Oksialdegidlar va glikollarni oksidlab ham oksikislotalar olinadi:

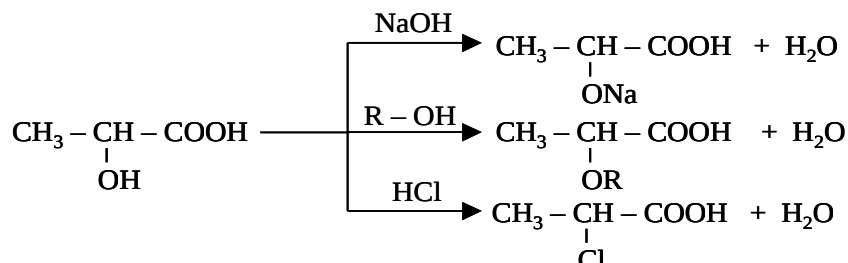


Fizikaviy xossalari. Oksikislotalar suyuq yoki qattiq moddalar bo‘lib suvda yaxshi eriydi. Oksikislotalarning kislotalik xususiyatlari tegishli kislotalarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Masalan, glikol kislotaning kislotalik konstantasi sirka kislotanikiga qaraganda 6,5 marta katta.

Kimyoviy xossalari. Oksikislotalar kimyoviy xossalari jixatidan kislotalar va spirtlarning xossalari takrorlaydilar. Kislotasi sifatida ular, tuz murakkab efir, amidlarni hosil qiladilar. Masalan:



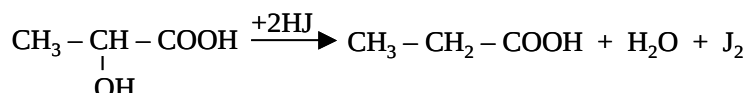
Spirtlarga oʻxshab alkogolyatlarni, oddiy efirlanish hosil qiladilar, gidroksil galogen bilan almashina oladi:



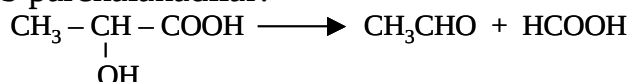
Reaksiyani karboksil yoki gidroksil guruxi xisobiga olib borish uchun ta'sir etadigan reagentlarni tanlab olib boriladi.

Oksikislotalar uchun yuqorida koʻrsatilgan reaksiyalardan tashqari yana bir qancha faqat oksikislotalar uchun xos boʻlgan reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir:

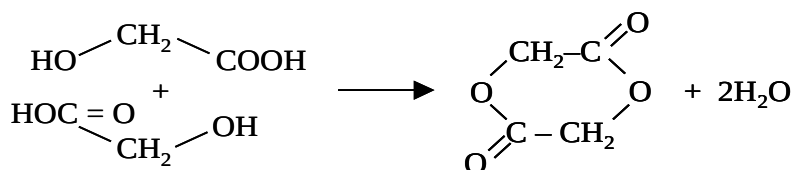
1. α -oksikislotalar oson qaytarilib toʻyingan bir asosli kislotalarni hosil qiladilar:



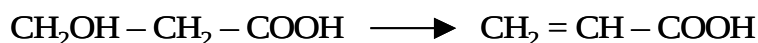
2. α -oksikislotalar suyultirilgan kislotalar bilan qoʻshib qizdirilganda chumoli kislota ajratib parchalanadilar:



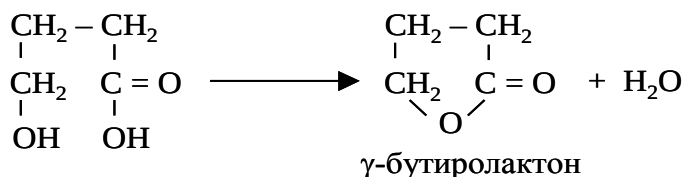
3. α -, β - va γ -kislotalar qizdirilganda turlicha oʻzgarishga uchraydilar. Bunda α -oksikislotalardan laktidlar hosil boʻladi:



β -oksikislotalar qizdirilganda oʻzlaridan suvni yoʻqotib toʻyinmagan kislotalarga aylanadilar:



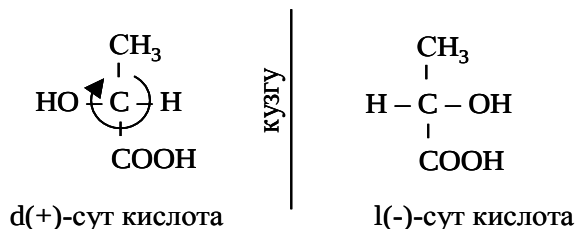
γ , δ - va boshqa kislotalar qizdirilganda laktonlarni hosil qiladilar.



Aloxida vakillari. Oksikislotalarning muxim vakillaridan biri sut kislota hisoblanadi. U sintetik usulda sirka aldegididlan olinadi va texnikada koʻnchilikda, gazmollarni boʻyashda va boshqa soxalarda ishlatiladi.

10.2. Optik izomeriya xaqida tushuncha

1874 yilda Vant-Tofo va Debel bir-biridan bexabar xolda deyarli bir vaqtda tarkibida kamida bitta to'rtta xar xil funksional gurux bilan bog'langan uglerod atomi bo'lgan organik birikmalar yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga yoki chapga burish xodisasini kashf etdilar. To'rtta xar xil funksional gurux bilan bog'langan uglerod atomini asimmetrik uglerod atomi deyiladi va S bilan belgilanadi. Yorug'likning qutblanishi tekisligini soat strelkasi bo'yicha yuradigan izomerni d – yoki (+) ishorasi bilan chapga buradigan izomerini esa l – yoki (-) ishorasi bilan belgilanadi. Asimmetrik uglerod atomi (p) bilan optik izomerlar soni (m) o'rtasida quyidagi matematik bog'liqlik mavjud.



Sut kislotasi misolida optik izomerlarning ifodalanishini ko'rib chiqamiz.



O'ngga buruvchi D-глицерин альдегид chapga buruvchi L-глицерин альдегид. tasvirini aks ettiradi.

O'ngga va chapga buruvchi izomerlarni antipodlar deyiladi.

1891 yilda Z.Fishsher, 1916 yilda Rozanov nisbiy standart sifatida o'ngga buruvchi glitserin aldegididan foydalanishni taklif qilgan edilar va uni D xarfi bilan belgilagan edilar.

Chapga buruvchi glitserin aldegidi esa L xarfi bilan ixtiyoriy ifodalangan edi.

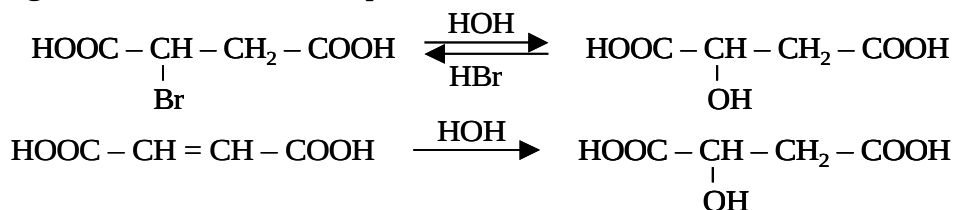
1951 yilda rentgenografik tadqiqotlar asosida nisbiy standart sifatida glitserin aldegidi to'g'ri tanlanganligi isbotlandi.

Optik aktiv moddalar konfiguratsiyasini D va L xarflari bilan o'ngga yoki chapga burishni esa d va l xarflari yoki (+) va (-) ishoralari bilan ifodalash qabul qilingan.

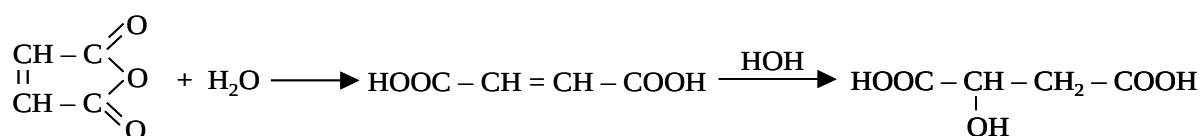
Ikki asosli uch atomli oksikislotalar. Ikki asosli uch atomli oksikislotialarga olma kislotasi misol bo'la oladi.



Olma kislotani brom qaxrabo kislotani gidrolizlab, yoki malein va fumar kislotalariga suv biriktirib hosil qilish mumkin.

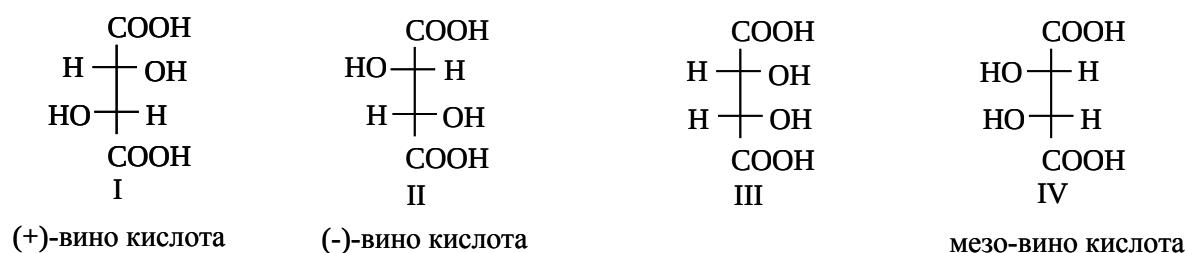


Kimyoviy xususiyatlari bo'yicha olma kislota α - va β -oksikislotalarning xossalarini takrorlaydi. Kaytarilganda qaxrabo kislotani, suvni toritb olinganda esa malein yoki fumar kislotani hosil qiladi. Sanoatda olma kislota malein angidridiga suv biriktirib olinadi. Bunda optik jixatdan faol bo'lmagan (ratsemat) olma kislota hosil bo'ladi. (suyuqlanish xarorati $130-131^{\circ}\text{S}$):



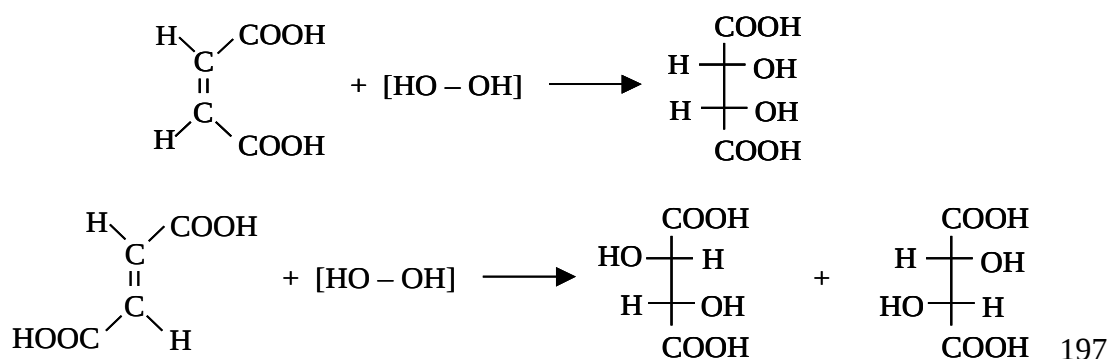
Olma kislota oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi.

Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar. Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalarga vino kislotalar NOOS – SNON – SNON – SOON misol bo'ladi. Vino kislota tuzilishida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi sababli to'rtta optik izomer hosil qilish kerak edi.

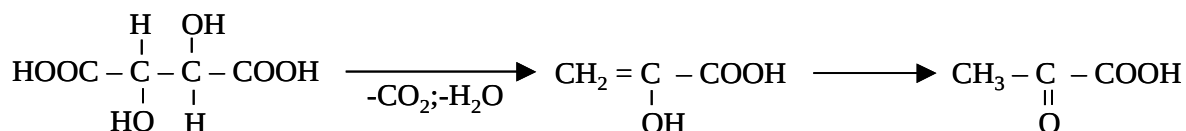


Tekshirishlar natijasida shu narsa aniqlanganki, vino kislotalar 4 ta emas, 3 ta izomer hosil qilar ekan. Yuqorida keltirilgan 3 va 4 formulalar bitta molekulani optik faol bo'lmagan vino kislotani tuzilishini ifodalay ekan. d va l vino kislotalardan hosil bo'lgan ratsemat – uzum kislota deb ataladi.

Vino kislotalar sintetik usulda dibrom qaxrabo kislotani gidrolizlab yoki malein va fumar kislotalarga vodorod peroksid ta'sir ettirib hosil qilinadi:



d - vino kislota o'simlik dunyosida keng tarqalga (uzumda, ryabinada va x.k.). uning kaliyli nordon tuzi uzumni bijg'ishi vaqtida changlarning tagida vino toshi ko'rinishida cho'kadi. d = vino kislota qizdirilganda pirouzum kislota aylanadi:



Vino kislota va uning tuzlari turli maqsadlarda bo'yochilikda oziq-ovqat sanoatida, radiotexnika, analitik kimyoda ishlatiladi.

10.3. Aldegid va ketokislotalar

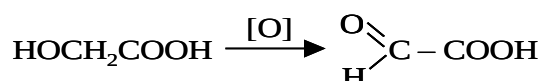
Ma'ruza rejasi:

1. Tuzilishi va olinishi usullari
2. Fizik va kimyoviy xossalari
3. Ayrim vakillari

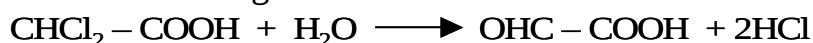
Tuzilishida bir vaqtning o'zida karbonil va karboksil guruxlari ishtirok etadigan birikmalar aldegidokislotalar yoki ketonokislotalar deyiladi. Karboksil va karbonil guruxlarini o'zaro xolatiga qarab ular α -, β -, γ - va x.k. Aldegido- va ketonokislotalarga bo'linadilar. Ular empirik va sistematik nomenklaturalar bo'yicha nomlanadilar. Quyida aldegid- va ketonokislotalarni nomlashga misol keltiramiz.

$\text{H} - \text{CO} - \text{COOH}$	глиоксил кислота; оксоэтан кислота
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$	пироузум кислота; 2-оксипропан кислота
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	ацетосирка кислота; 3-оксибутан кислота
$\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	формил сирка кислота; 3-оксипропан кислота

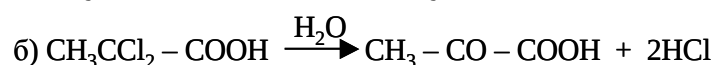
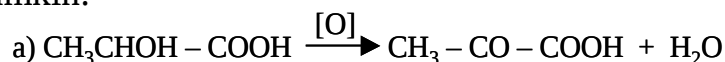
Olinish usullari. Glioksil kislota tabiatda g'o'r mevalar tarkibida uchraydi. Uni etil spirtini, glikolin yoki glikol kislota oksidlab hosil qilish mumkin:



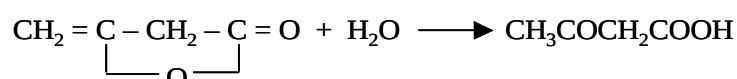
2) Dixlor sirka kislota gidrolizlab olish mumkin:



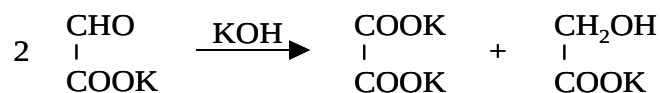
Pirouzum kislota uzum kislota dan, sut kislota dan yoki 2,2- dixlorpropan kislota dan olish mumkin:



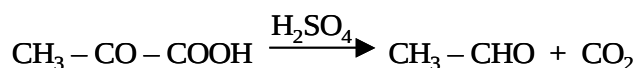
Atsetosirka kislota uning efirlarini gidrolizlab yoki diketenga suv ta'sir ettirib olinishi mumkin:



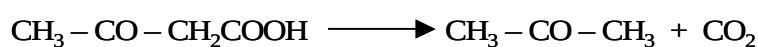
Xossalari. Glioksil kislota aldegidlar va kislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Uning kaliyli tuzi ishqor ishtirokida Kanitssaro reaksiyasiga kirisha oladi:



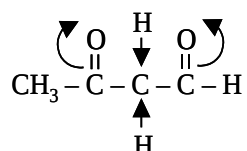
Pirouzum kislota sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda sirka aldegid va SO₂ ga parchalanadi:



Atsetosirka kislota va uning tuzlari beqaror birikmalar bo'lib qizdirilganda oson parchalanadi:

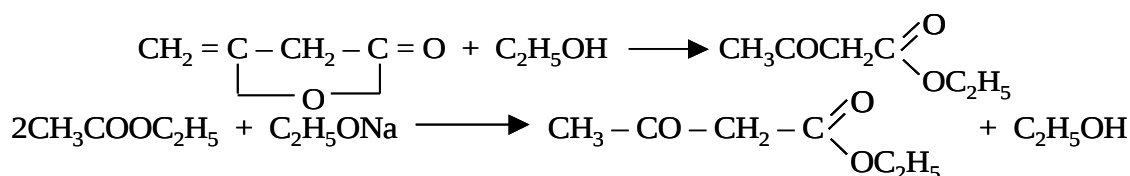


Atsetosirka kislota va uning tuzlarining beqarorligi sababi karbonil va karboksil guruxlar ta'sirida o'ta tutashishning vujudga kelishi va δ -bog'larining zaiflashuvi hisoblanadi, ya'ni



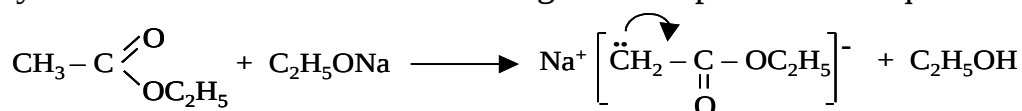
Atsetosirka kislotaning etil efiri organik sintezda muxim rol o‘ynaydi.

Atsetosirka efiri – 181⁰S da qaynaydigan yoqimli xidga ega bo‘lgan suyuqlik. Uni diketenga etil spirti ta’sir ettirib yoki etilatsetatdan olish mumkin:

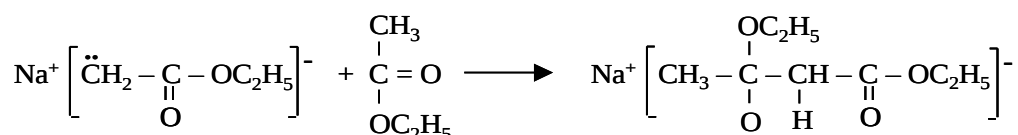


Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha ta'savvur etish mumkin.

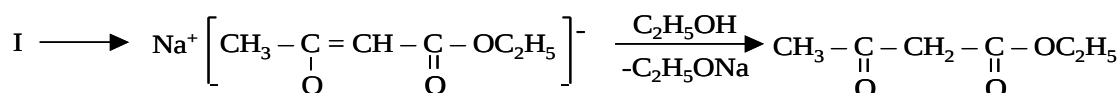
Natriy etilat ta'sirida etilatsetat metallorganik kompleksni hosil qiladi:



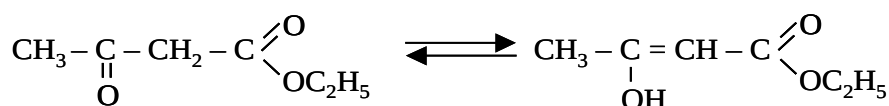
Bu kompleks bir molekula etilatsetatni biriktirib oladi:



I kompleksdagi karboksil ta'sirida protonlashgan vodorod va yarim atsetaldagi efir qoldig'i etil spirti hosil qilib ajralib chiqadi:



Atsetosirka efiri keto-yenol tautomeriyaga uchray oladi:

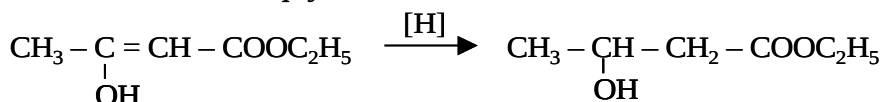


keton shakli

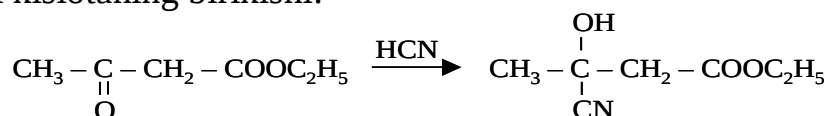
yenol shakli

Erituvchi sifatida geksan ishlatilganda yenol shakli 46,4 % ni tashkil etadi. Keton va yenol shakllarini bir-biridan ajratib olish mumkin. Atsetosirka efirining yenol shakli keton shakliga qaraganda beqaror. Atsetosirka efiri kimyoviy reaksiyalarga keton va yenol shakllarida reaksiyaga kirisha oladi.

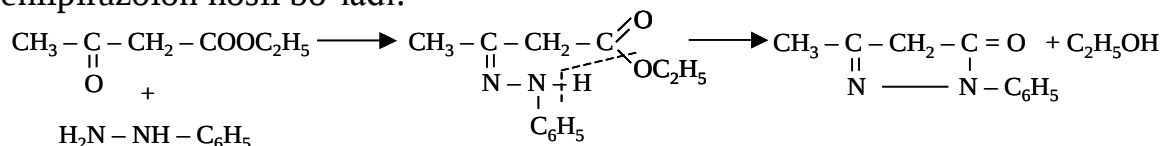
1) aktiv vodorod bilan qaytarish:



2) sinil kislotaning birikishi:

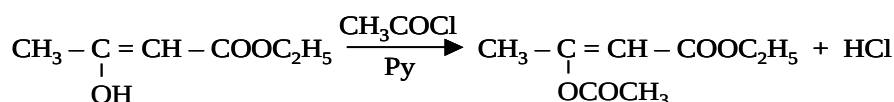


3) atsetosirka efirga fenilgidrazin bilan ta'sir ettirilganda metilfenilpirazolon hosil bo'ladi:

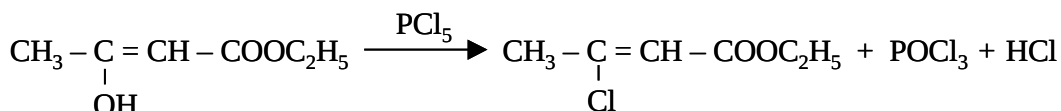


Yenol shaklidagi reaksiyalari:

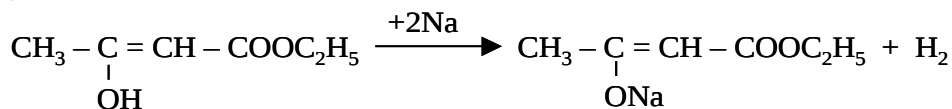
1. Piridin eritmasida atsetillash:



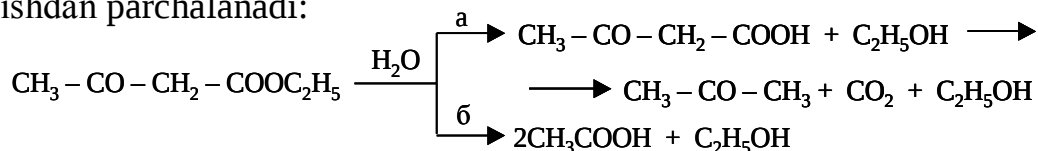
2. RSI₅ ta'siri:



3. Natriy atsetosirka efirini hosil bo'lishi:



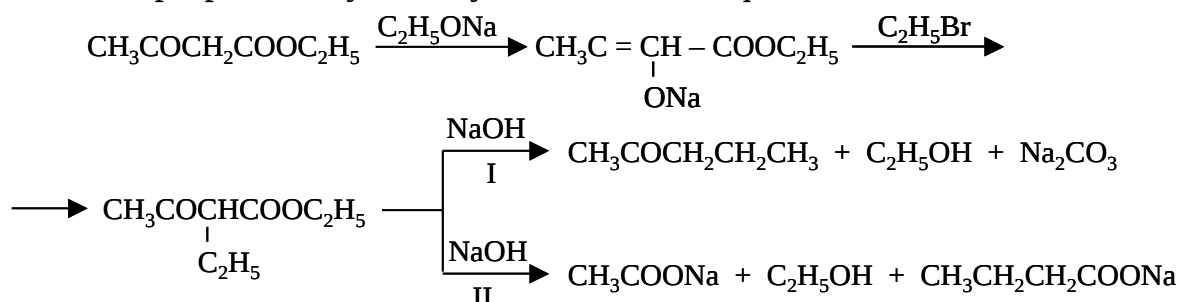
Atsetosirka efiri β-keton kislota efiri sifatida ishqor ta'sirida S – S bog'lanishdan parchalanadi:



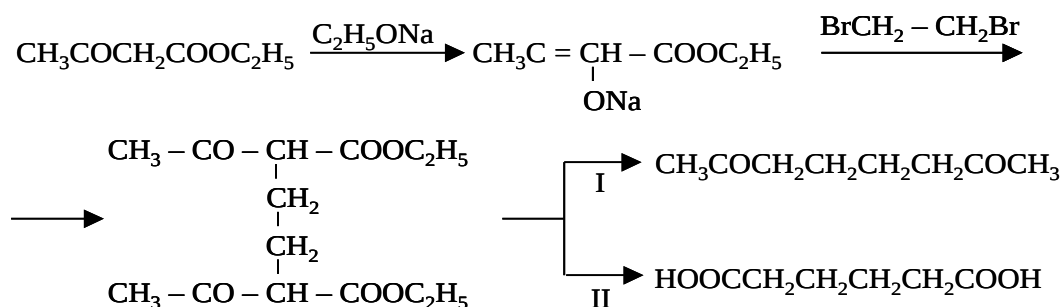
Suyultirilgan ishqorlar keton ajratib (a) parchalaydi, konsentrlagan ishqorlar ishtirokida kislota (b) ajratib parchalaydi.

Atsetosirka efirining organik sintezda ishlatilishi. Atsetosirka efiri organik sintezda turli birikmalar – ketonlar, kislotalar, diketonlar, ikki asosli kislotalar olishda katta ahamiyatga ega. Quyida atsetosirka kislotadan foydalanib olinadigan maxsulotlarga misollar keltiramiz.

Metil propil keton yoki moy kislotani sintez qilish:



Diketonlar yoki ikki asosli kislotalarni sintez qilish:



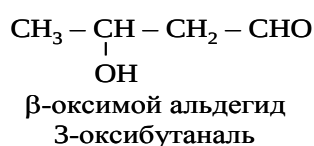
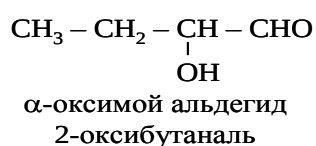
10.4. Oksialdegidlar va oksiketonlar

Ma'ruza rejasi:

1. Tuzilishi va olinishi usullari
2. Fizik va kimyoviy xossalari
3. Ayrim vakillari

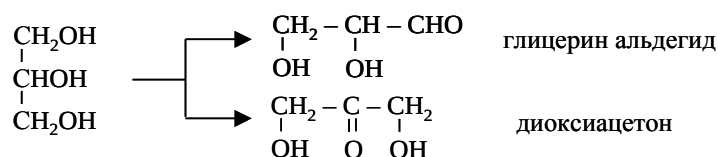
Tuzilishida bir vaqtning o'zida gidroksil va karbonil guruxlari bo'lgan birikmalar oksialdegidlar va oksiketonlar deyiladi.

Gidroksil va karbonil guruxlarning o'zaro xolatlariga qarab, ular α -, β -, γ - va x.k. oksialdegid va oksiketonlarga bo'linadilar:

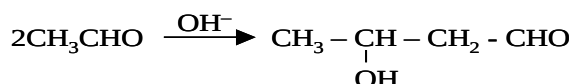


Oksialdegid va oksiketonlar ko'p atomli spirtlarni oksidlab, galogen saqlovchi aldegid va ketonlarni gidrolizlab, aldol kondensatlanish orqali va boshqa usullar bilan olinishi mumkin:

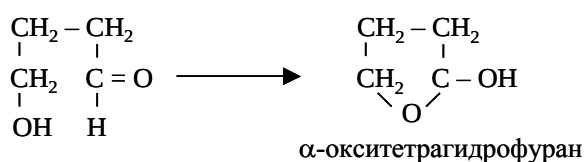
1. Ko'p atomli spirtlarni oksidlanganda oksialdegid va oksiketonlarning aralashmasi hosil bo'lishi mumkin, maslan:



2. Aldol kondensatlanish yordamida β -oksialdegid va oksiketonlarni hosil qilish mumkin:



1) α - va γ -oksialdegid siklik yarim atsetallarni hosil qiladilar:


$$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CHO} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CHO} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{фенил гидразин}}$$

$$\xrightarrow{2\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad || \\ \text{OH} \quad \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

ОЗОЗОН

$$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CHOH} \\ || \\ \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

202

Ma'ruza rejasi:

1. Tuzilishi va olinishi usullari
2. Fizik va kimyoviy xossalari
3. Ayrim vakillari

Karboksil va aminoguruhi saqlovchi organik birikmalarga aminokislotalar deyiladi. Oqsillar aminokislotalar qoldig'idan tashkil topganligi sababli, aminokislotalar juda katta ahamiyatga egadirlar.

Aminokislotalarning gomologik qatori aminosirka kislotadan boshlanadi. Aminochumoli kislotasi mavjud emas. Aminokislotalarni nomlashda emperik va sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

Emperik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminokislotalar nomi tegishli kislotasi nomi oldiga amino so'zi qo'shib hosil qilinadi. Karboksil va aminoguruhlarining holati α -, β -, γ - kabi hariflar bilan ifodalaniladi. Sistematik nomenklaturada esa aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi va aminokislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomidan hosil qilinadi.

Masalan:

$\text{HOOC} - \text{CH}_2\text{NH}_2$	аминосирка кислота, глицин, гликокол	аминоэтан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -аминопропион кислота, α -аланин	2-аминопропан кислота
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	β -аминопропион кислота, β -аланин	3-аминопропан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α -аминоизокапрон кислота, изолейцин	2-амино-3-метилпентан кислота
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	γ -аминомой кислота,	4-аминобутан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α -амино- β -оксимой кислота, треонин	2-амин-3-оксибутан кислота

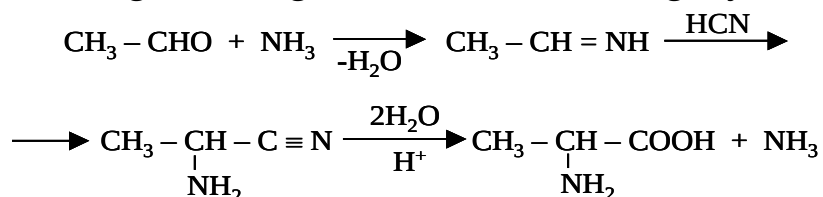
Aminokislotalar tuzilishida bir yoki bir necha karboksil guruhi bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi soni, uning asosligini belgilaydi. Aminokislotalarning tarkibida bir yoki bir necha aminoguruhi bo'lishi mumkin. Aminokislotalar izomeriyasi oksikislotalarnikiga o'xshash bo'ladi.

α - Aminokislotalarning olinish usullari. α -Aminokislotalar muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun ularni olishning bir necha usullar ishlab chiqilgan.

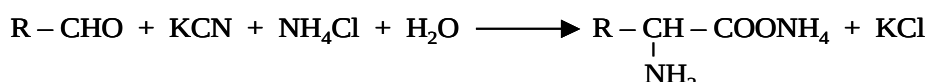
1. Xlor almashgan kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, α aminokislotalarni hosil qilish mumkin:



2. Aldegidlarga ammiak va sianid kislota ta'sir ettirib, α -aminokislotalar olinadi. Bunda dastlab aldemin, so'ngra α -aminokislotalarning nitrili hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitril gidrolizlanganda α -aminokislotalarga aylanadi:



N.D. Zelinskiy bu usulni ancha soddalashtirdi. U karbonil birikmaga ketma-ket ammiak va sianid kislota ta'sir ettirish o'rniga kaliy sianid bilan ammoniy xlorid aralashmasini ta'sir ettirdi:

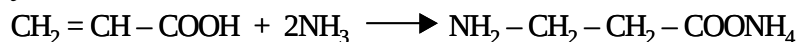


3. Aminokislotalar aralashmasi oqsilni gidrolizlab olinadi. Bunda 25 ga yaqin aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan alohida aminokislotalarni ajratib olish mushkul xislobalanadi. Odatda, bitta yoki ikkita aminokislotalarning miqdori aralashmada katta bo'ladi.

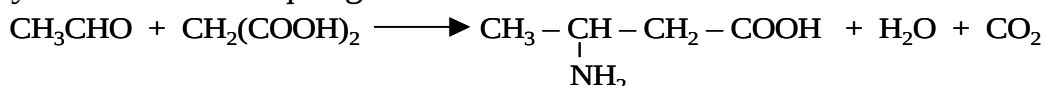
Miqdori ko'p bo'lgan aminokislotalarni ajratib olish va tozalash oson bo'ladi.

β -Aminokislotalarning olinish usullari. β -Aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib yoki malon kislota yordamida olinishi mumkin.

1. To'yinmagan kislotalarga ammiak Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalish bo'yicha birikada:

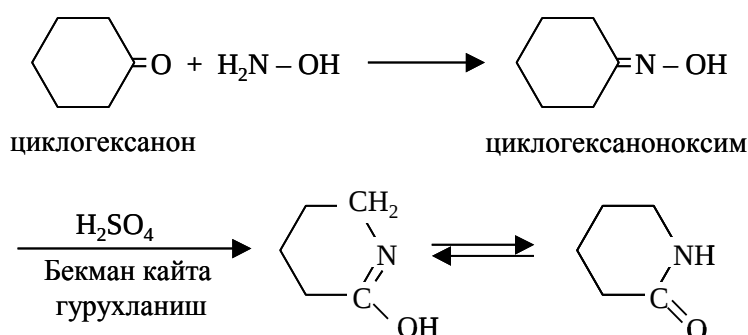


2. β -Aminokislotalarning juda ko'pchiligi V.M. Radionov tomonidan malon kislota yordamida sintez qilingan:

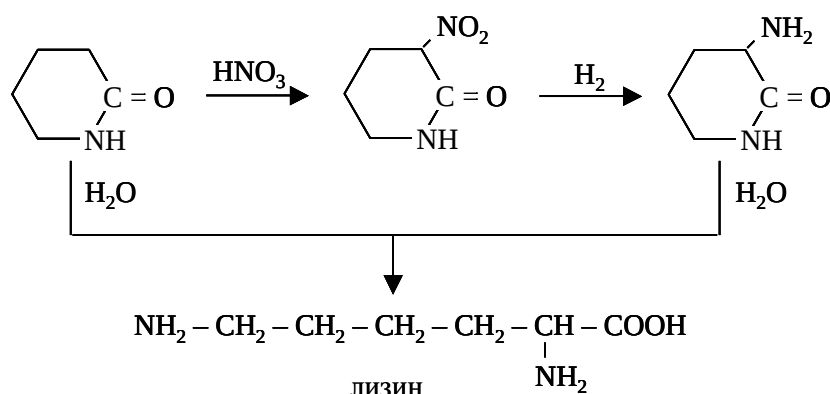


Bu reaksiyaning mexanizmi aniqlanilmagan.

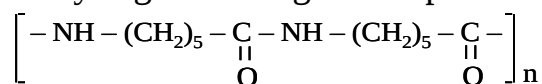
Muhim aminokislotalardan bo'lgan ω -aminokapron kislota va lizinni siklogeksanondan quyidagi sxema bo'yicha olinadi.



Kaprolaktam gidrolizlanganda ω -aminokapron kislota, nitrolab, so'ng qaytarib va gidrolizlanganda lizinni hosil qiladi:



Kaprolaktam polimerlanganda yoki aminokapron kislota polikondensatlanish reaksiyasiga uchratilganda kapron hosil bo'ladi.



Fizikaviy xossalari. Aminokislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Ularning suyuqlanish haroratlari bir-biridan kam farq qiladi.

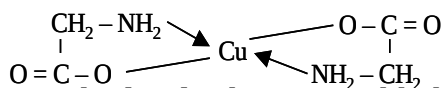
Bir asosli aminokislotalarning suvdagi eritmaları neytral xarakterga ega. Aminokislotalar ichki tuz (bipolyar ion) $\text{N}^+\text{H}_3 - \text{CH}_2\text{COO}^-$ ko'rinishida mavjud bo'ladilar. Ularning bunday tuzilishga ega bo'lishligi fizikaviy tekshirish usullari yordamida aniqlanilgan.

Bipolyar ion kislotali muhitda kation, ishqoriy muhitda esa anion sifatida mavjud bo'ladi. Aminokislota eritmaları izoelektrik nuqtada elektr tokini o'tazmaydi.

Tabiiy aminokislotalar ikkiga: almashtirib bo'lmaydigan (lizin, metionin, izoleysin, trionin, tiptofan, valin va boshqalar) va almashtirsa bo'ladigan aminokislotalarga bo'linadilar. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faollikka ega bo'lib, ulardan L-qatorga mansublari achchiq, yoki mazasiz, D-qatorga mansublari esa shirin mazaga egadirlar.

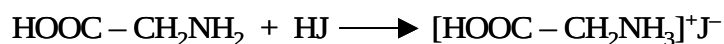
Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar kislotalar va aminlar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladilar. Bundan tashqari, aminokislotalarning o'zlariga xos reaksiyalari ham bor.

1. Aminokislotalar asoslar bilan tuz hosil qiladilar: aminokislotalarning og'ir metallar bilan hosil qilgan tuzlari kompleks xususiyatga ega bo'lib, rangli bo'ladi. Masalan, aminosirka kislotaning mis bilan hosil qilgan tuzi ko'k ranga ega.



2. Kislotalar kabi aminokislotalar ham murakkab efirlar, galogen anhidridlar, amidlar va boshqalarni hosil qiladilar.

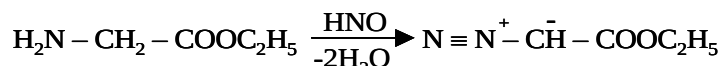
3. Aminokislotalar aminoguruh hisobiga anorganik kislotalar, kislota xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan tuz hosil qiladilar:



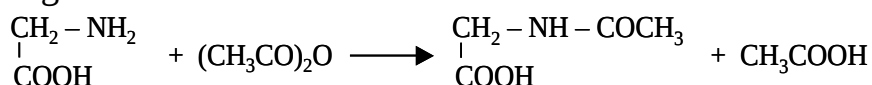
4. Aminokislotalarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda oksikislotalarni hosil qiladilar: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{HONO} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{O}=\text{N}-\text{N}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \longrightarrow$



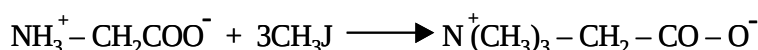
Aminokislotalarning efirlariga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda barqaror diazbirikmalar hosil bo'ladi:



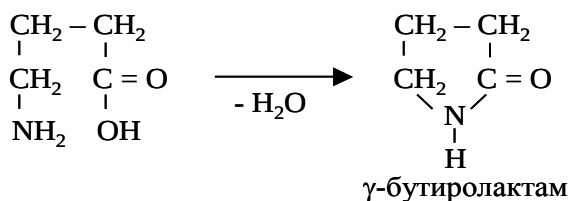
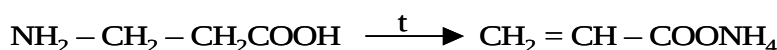
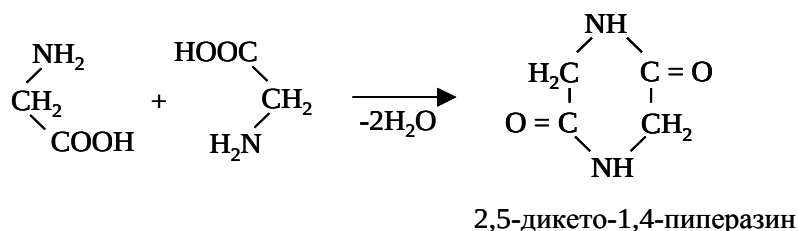
5. Aminokislotalarga kislota anhidridlari va galoid anhidridlar bilan ta'sir etilganda aminoguruh atsillanadi:



6. Aminokislotalardagi aminoguruhi alkylash reaksiyalariga kirisha oladi. Bunda ikkilamchi, uchlamchi aminokislotalar va to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi. To'rtlamchi ammoniy asoslarining ichki tuzi betaminlar deb ataladi:

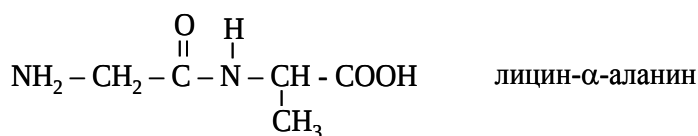
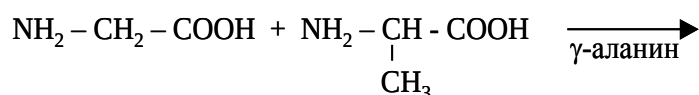


7. α -, β -, γ - Aminokislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydilar. α - Aminokislotalar qizdirilganda diketopiperazinni, β - aminokislotalar to'yinmagan kislotalarni, γ - va yuqori aminokislotalar esa laktonlarni hosil qiladilar:



Yuqoridagi reaksiyalar yordamida α -, β - va γ -aminokislotalarni bir birlaridan farqlash mumkin.

Aminokislotalar peptid, dipeptid va polipeptidlarni hosil qilib polimerlanadilar:



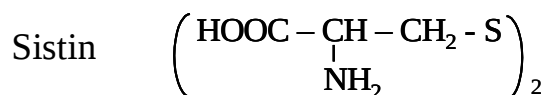
Bu reaksiya oqsilni sintez qilishda ishlatilganligi tufayli katta ahamiyatga ega. Aminokislotalarni ma'lum tartibda biriktirib, polipeptidlar hosil qilish uchun, ulardagi amino- yoki karboksil guruhi himoya qilanida.

Alohida vakillari. Aminosirka kislota (glikokol, glitsin) jelatinani, fibroinni gidrolizlab olinadi. Xlorsirka kislotaga ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin.

α -Aminopropion kislota (α -alanin). (+)-alanin hamma oqsillar tarkibiga kiradi. Siangidrin usuli bilan olinadi.

α -Aminoizokapron kislota (leysin). (+)-leysin ko'pchilik oqsillar, ayniqsa gemogloblin tarkibiga kiradi.

Diaminokapron kislota (lizin), (+)-lizin ayrim baliqlarning ikrasidagi oqsil tarkibiga kiradi. Almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar qatoriga mansub.



Sistin qoldig'i shoh, jun, soch, tirnoq, oqsili tarkibiga kiradi.

Nazorat savollari

1. α -, β -, γ -aminkislotalarni qaysi reaksiyalar yordamida bir-biridan farqlash mumkin?
2. Aminkislota tarkibidagi aminguruh sonini qanday aniqlasa bo'ladi?
3. Bipolyar ion nima?
4. Aminkislotalarning amfoterlik xossasi va izoelektrik nuqtasi deganda nimalar tushiniladi?
5. Aminkislota tarkibidagi karboksil guruh sonini qanday qilib aniqlasa bo'ladi?
6. Aminkislotalarda optik izomerlar bormi? Misollar keltiring.

Tayanch so'z va iboralar

Aminkislotalar, malon efiri asosida sintez, aminmalon efir, Radionov kondenslash, izoelektrik nuqta, diazoreagent, parchalanish, diketopiperazin, laktam.

XI-bob Geterotsiklik birikmalar

Ma'ruza rejasi

1. *Tuzilishi va sinflanishi*
2. *Besh a'zoli geterotsiklik birikmalar*
3. *Olti a'zoli geterotsiklik birikmalar, piridin. Alkaloidlar.*
4. *Kondenslangan geterotsiklik birikmalar, po'rin, indol*

Geterotsiklik birikmalar, yopiq zanjir hosil qilib tuzilgan bo'lib, yopiq zanjir hosil bo'lishida uglerod atomidan tashqari «begona» atomlar – kislorod, azot, oltingugurt kabi elementlarning atomlari ishtirok etadilar. Geterotsiklik birikmalar turli – tuman bo'lib, nazariy jihatdan kamida ikkita kovalent bog' hosil qila oladigan element halqa hosil bo'lishida ishtirok etishi mumkin. Azotli, kislorodli va oltingugurtli geterotsiklik birikmalar tabiatda ko'p tarqalgan va yaxshi o'rganilgan.

Yopiq zanjir hosil bo'lishida uglerod atomlari bilan birgalikda qatnashadigan elementlar geteroatomlar deb ataladi. Ularning halqadagi soniga qarab, geterotsiklik birikmalar bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli geterotsiklik birikmalarga bo'linadilar. Geterotsiklik birikmalar uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli geterotsiklik birikmalar (ular geterotsikllar deb ham ataladi) barqaror bo'ladilar. Geterotsiklik birikmalar jipslashgan tuzilishga ega bo'lishlari mumkin.

Geterotsiklik birikmalar tabiatda keng tarqalgan (darmondorilar, alkaloidlar, pigmentlar va boshqalar geterotsiklik birikmalar jumlasiga kiradi), ularning biologik jarayonlardagi, bo'yoqlar va dori-darmonlar olishdagi ahamiyatining kattaligi hamda ularni qishloq xo'jaligi mahsulotlarining chiqindilaridan, toshko'mir qatronidan olish imkoniyatining mavjudligi geterotsiklik birikmalar kimyosining rivojlanishiga asos bo'lgan. Hozirgi kunda butun dunyodagi kimyogar olimlar tomonidan olib borilayotgan tadqiqotlarning uchdan ikki qismi geterotsiklik birikmalarni sintez qilish va ularning xossalarini o'rganishga qaratilgan.

O'z xususiyatlari bilan yog' qator birikmalariga yaqin turadigan ko'pchilik geterotsiklik birikmalar – etilen oksid, laktonlar, ikki asosli karbon kislotalar anhidridlarining xossalari avvalgi bo'limlarda yoritilgan. Bu birikmalar ochiq zanjirli birikmalaridan oson hosil bo'ladi va halqaning uzilishi natijasida yana ochiq zanjirli birikmalarga aylanadilar.

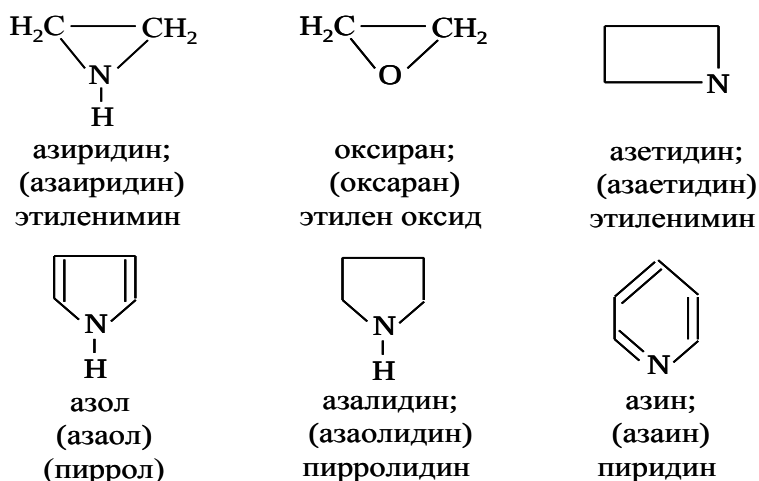
Geterotsiklik birikmalarning ayrimlari o'z xususiyatlari bilan boshqa organik birikmalardan farq qiladilar va oz yoki ko'p jihatdan aromatik birikmalarni xossalarini takrorlaydilar, bular aromatik birikmalar kabi birikish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishadilar. Ular benzol uchun xos bo'lgan galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkylash, atsillash kabi reaksiyalarga oson kirishadilar. Bu xususiyatlar ularning halqasida elektronlar sekstetining mavjudligi tufayli yuzaga keladi.

Halqadagi 2 ta π -bog' va geteroatomdagi juftlashmagan erkin elektronlarning o'zaro ta'siri natijasida halqadagi tutash elektron buluti yuzaga keladi va halqa bir

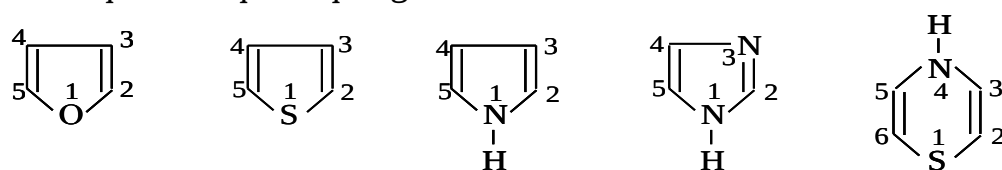
tekislikda joylashadi. Ammo benzol halqasidagi va geterotsikldagi π -elektronlar sekstetining barqarorligi turlichadir.

Aromatik uglevododorodlar uchun xos bo'lgan almashinish va birikish reaksiyalaridan tashqari, geterotsiklik birikmalar uchun halqadagi geteroatomning almashinishi, halqaning ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar ham xarakterilidir.

Geterotsiklik birikmalarni hozirgi vaqtda nomlashda quyidagi qoidaga amal qilinadi: geteroatomning tabiatiga qarab ular oksa (O), tio (S), azo (N); halqadagi atomlarning soniga qarab ir – (3), yet – (4), ol – (5), in – (6); to'yinganlik darajasiga qarab – idin- (N-li to'yingan halqa), - an- (N-siz halqa), -in- (to'yingan) hokazo qo'shimchalar ishlatiladi, masalan:

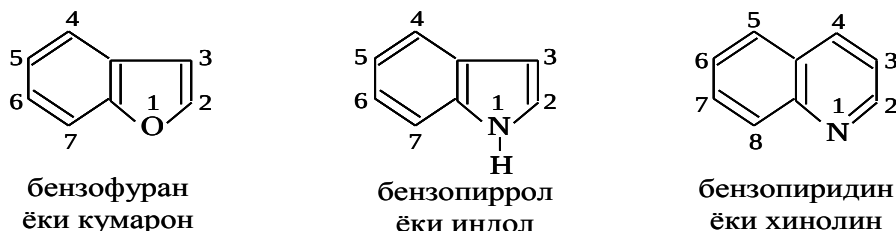


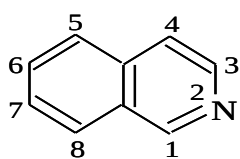
Yuqoridagi geterotsikllarni odatda pirrol, pirrolidin, piridin deb nomlanadi. Halqada bitta geteroatom bo'lsa, raqamlash bu geteroatomdan boshlanadi. Agar halqada bir necha geteroatom bo'lsa, raqamlashda avval kislorodga, so'ng oltingugurt va azotga raqam qo'yiladi. Agar halqada NH va N bo'lsa, raqam avval – NH- ga, so'ngra – N-ga qo'yladi. Besh va olti a'zoli geterotsiklik birikmalarni quyidagicha raqamlash qabul qilingan:



Bir a'zoli geterotsikllarda 2 va 5-holatlar α , α' , 3 va 4-holatlar β , β' -holat deb; olti a'zoli geterotsikllarda 2 va 6-holatlar α , α' -; 3 va 5-holatlar β , β' - va 4-holat γ -holat deyiladi.

Jipslashgan ko'p halqali geterotsikllarni alohida nomlar bilan ataladi (kumaron, indol, xinolin va h.k.). Ammo bu birikmalar molekulaning qanday halqalardan tashkil topganiga qarab nomlanishi mumkin. Agar halqaning geteroatom bo'lmagan qismida benzol halqasi bo'lsa benzo-, naftalin halqasi bo'lsa nafto – old qo'shimchalar ishlatiladi. Masalan:





Agar jipslashgan ko'p halqali geterotsikllarda geteroatom halqalarining jipslashgan joyida bo'lmasa, raqamlash halqalarning jipslashgan joyidagi atomdan boshlanadi.

11.1. Besh a'zoli, bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Tuzilishi, nomlanishi. Besh a'zoli geterotsiklik birikmalarning oddiy vakillari furan, tiofen va pirrol hisoblanadi. Ular aromatik xarakterga ega:



фуран

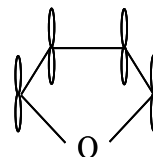


тиофен



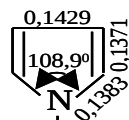
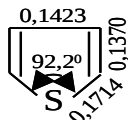
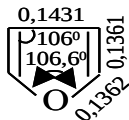
пиррол

Ularning molekulasida oltita π -elektronlar benzoldagi kabi umumiy elektron bulutini hosil qiladilar, masalan furanda:

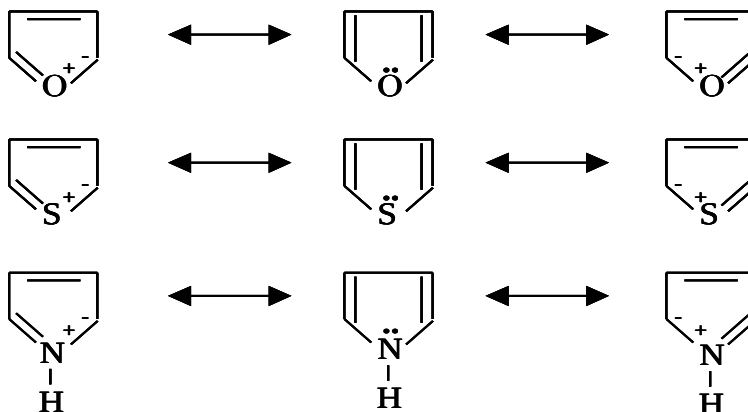


Natijada tutash elektron buluti hosil bo'ladi, halqa bir tekislikda joylashadi va oddiy bog'larning uzunligi qisqaradi.

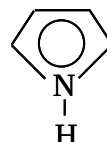
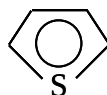
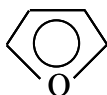
Rentgenografik o'lchashlar natijasida furan, tiofen va pirrol molekulalaridagi atomlar orasidagi masofalar quyidagi qiymatlarga ega ekanligi isbotlangan (nm hisobida):



Yuqoridagi formulalardan tashqari besh a'zoli geterotsikllar uchun quyidagi tuzilish formulalarini ham yozish mumkin:



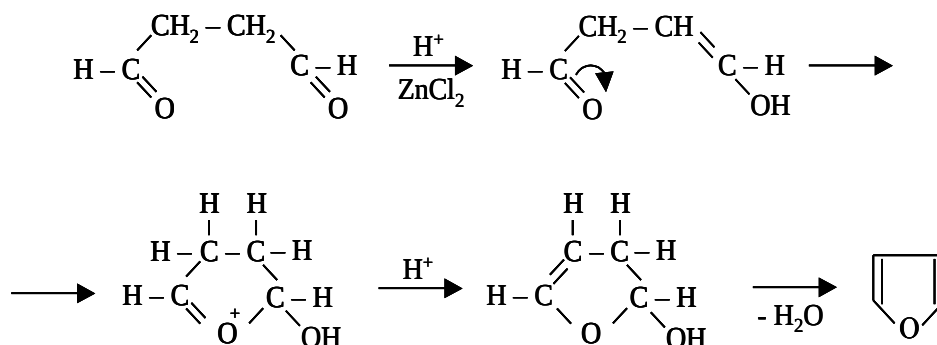
Ularning tuzilishini benzoldagi kabi quyidagicha ifodalash mumkin:



Olinish usullari. Bir getroatomli besh a'zoli geterotsikllar tuzilishidagi o'xshashlik ularni olishning umumiy usullari yaratilishiga sabab bo'lgan.

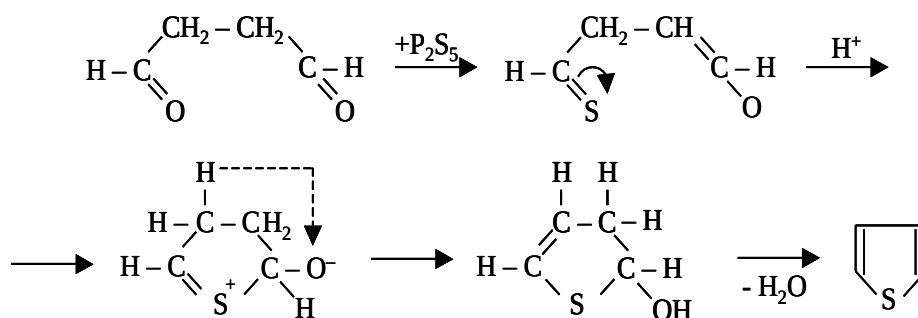
1. Furan, tiofen va pirrol olishning eng muhim usullaridan biri ularni 1,4-dikarbonilli birikmalardan suvni tortib olish orqali hosil qilish hisoblanadi.

a) Furan hosil bo'lishida karbonil guruhidagi nukleofil kislorod atomi ikkinchi karbonil guruhidagi elektrofil uglerod atomiga xujum qiladi. Bu jarayon kislota xususiyatiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida oson boradi. Hosil

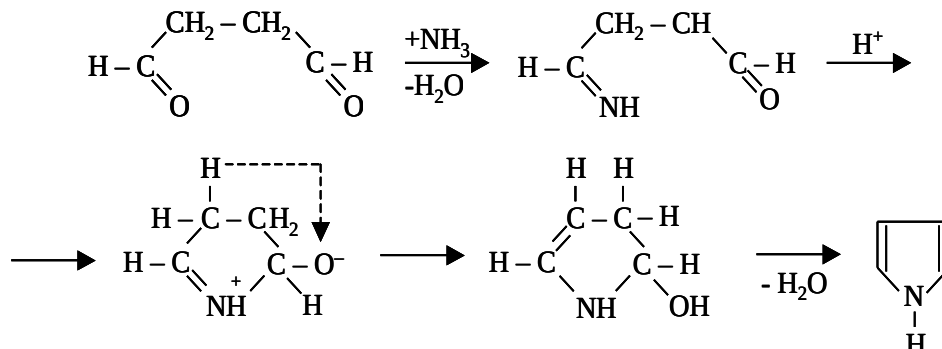


bo'lgan oraliq birikmalardan suv va proton chiqib ketishi natijasida furan halqasi hosil bo'ladi:

b) Tiofen hosil bo'lishi ham yuqoridagiga o'xshash sodir bo'ladi. Bunda dastlab karbonil guruhidan bir kislorod atomi fosfor pentasulfid ta'sirida oltingugurt bilan almashinib, ion guruhi hosil qiladi:

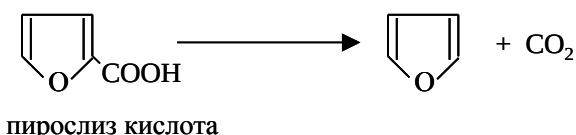
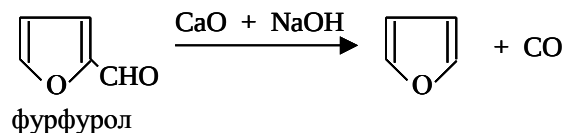


v) 1,4-dikarbonilli birikmalardan pirrol hosil bo'lishida oraliq mahsulot sifatida imin hosil bo'ladi:

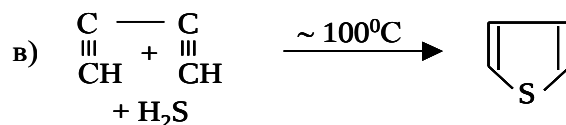
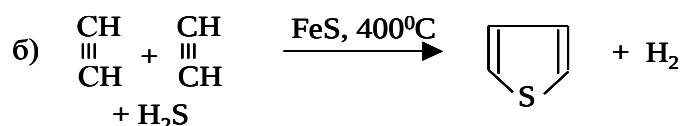
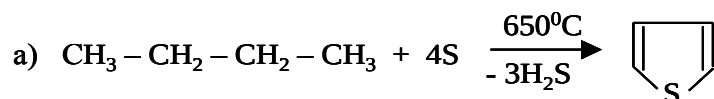


Bu umumiy usuldan tashqari furan, tiofen va pirrollar olishning alohida keng tarqalgan usullari ma'lum.

2. Furanni pirosliz kislotani dekarboksillab yoki furfurolni dekarbonillab olish mumkin:

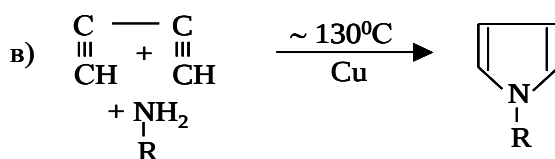
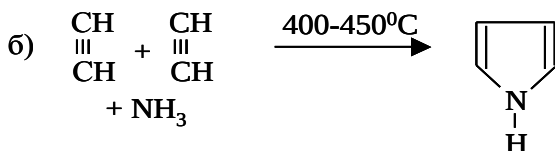
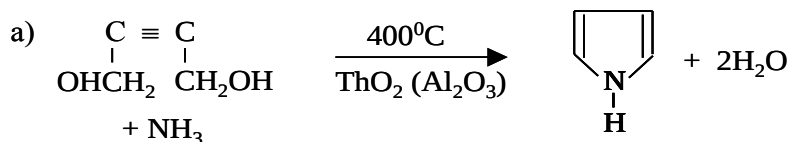


3. Tiofen n-butanga 650°S da oltingugurt ta'sir ettirib atsetilen yoki diatsetilenga vodorod sulfid ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Bu yerda R=N; alkil yoki aril bo'lishi mumkin

4. Pirrol 1,4-butindiolga, atsetilenga yoki diatsetilenga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



Bu yerda R=N alkil yoki aril bo'lishi mumkin.

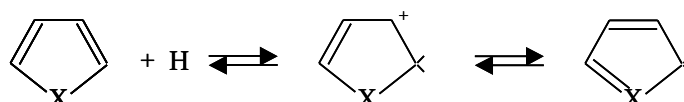
Fizik va kimyoviy xossalari. Furan, tiofen va pirrollar rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda deyarli erimaydilar. Furan 32⁰Sda, toifen 84,18⁰S, pirrol esa 131⁰S da qaynaydi.

Besh a'zoli geterotsikllar uchun biriktirib olish, almashinish, halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar, geteroatomni almashinishi hamda halqani kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar xosdir.

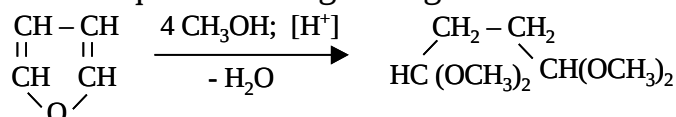
1. Kislota va asoslar ishtirokida boruvchi reaksiyalar.

Furan va pirrol kislotalar ta'siriga chidamsiz. Ular kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadilar yoki ularning halqasi ochilib ketadi.

Chunki, furan va pirrolga kislota bilan ta'sir etilganda ular protonni oson biriktirib oladilar va aromatik xususiyatni yo'qoladi:

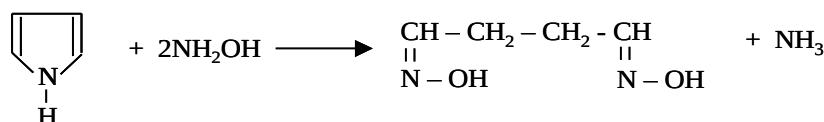


Furan halqasi konsentrlangan sulfat kislota, alyuminiy xlorid ta'sirida oddiy haroratda, boshqa mineral kislotalar ta'sirida esa qizdirilganda ochilib ketadi. Suyultirilgan xlorid kislota bilan qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi. Metanol va xlorid kislota aralashmasi bilan u qaxrabo aldegidining atsetalini hosil qiladi:



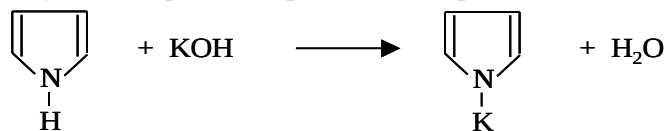
Pirrol ham konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirida rangli polimer moddalarni hosil qiladi.

Pirrolni gidroksiaminni spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,4-diketonlarning dioksimlari hosil bo'ladi:



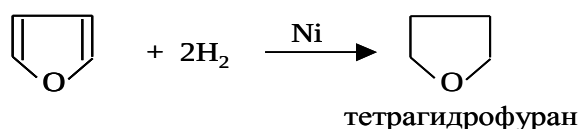
Tiofen furan va pirroldan farqli o'laroq kislota ta'siriga chidamli, ya'ni u kislotalar ta'sirida aromatik xususiyatini yo'qotmaydi.

Furan va tiofen ishqorlar va ishqoriy metallar ta'siriga chidamli. Pirrol esa kuchsiz kislota hisoblanadi. Uning kislotalik doimiysi $K=5,4 \cdot 10^{-15}$ ga teng. Shuning uchun u kaliy metalli bilan ta'sirlashib, pirrol kaliyni hosil qiladi. Pirrol kaliy pirrolni o'yuvchi kaliy bilan qo'shib qizdirish orqali ham hosil qilinishi mumkin:

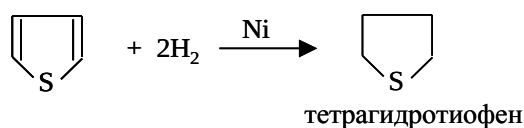


II. Birikish reaksiyalari.

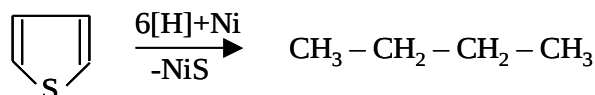
1. Vodorodning birikishi. Furanga vodorod 100-150⁰S da 100-150 atm bosim ostida, Reneye nikeli katalizatori ishtirokida birikib tetragidrofuranni hosil qiladi:



Tiofenga vodorod xona haroratida 20-40 atm bosimi ostida, palladiy ishtirokida birikadi va tetragidrotiofenni hosil qiladi:



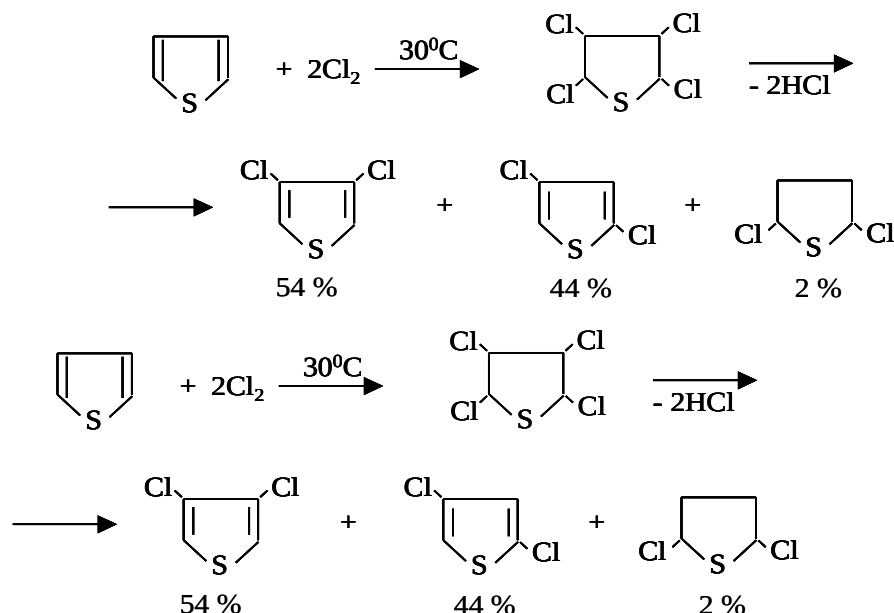
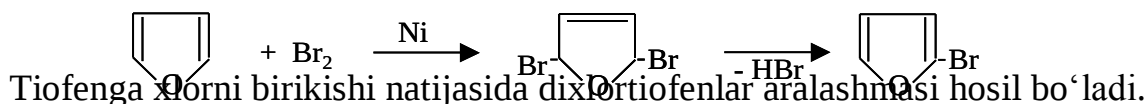
Agar gidrirlash Reneye nikeli ishtirokida olib borilsa reaksiya halqaning ochilishi bilan boradi:



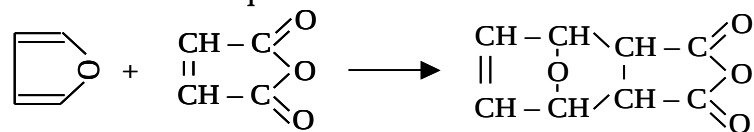
Pirrol furan va tiofendan farq qilib, vodorodni ajralib chiqish vaqtida gidrogenlanadi. Pirrolga ruxni sirka kislota bilan aralashmasi ta'sir ettirilganda 2,5-digidropirrolni hosil qiladi. Agar vodorod platina katalizatorligida biriktirilsa, u holda pirrolidin hosil bo'ladi.

2. Galogenlarning birikishi. Furan va tiofenga galogenlarni birikishi natijasida beqaror birikmalar hosil bo'ladi.

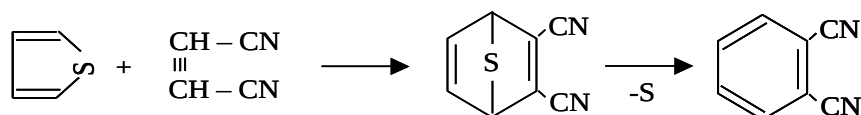
Furanga galogenlar past haroratda 2- va 5- holatlarga birikadi. Hosil bo'lgan birikma o'zidan oson galoid vodorodni yo'qotib, α -galogenfuranni hosil qiladi.



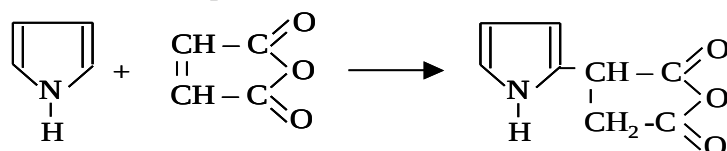
3. Diyen sintezi reaksiyalari. Furan diyen sintezi reaksiyasiga oson kirishadi. Reaksiya qaytar xarakterga ega. Masalan, u malein angidridi bilan reaksiyaga kirishib quyidagi birikmani hosil qiladi:



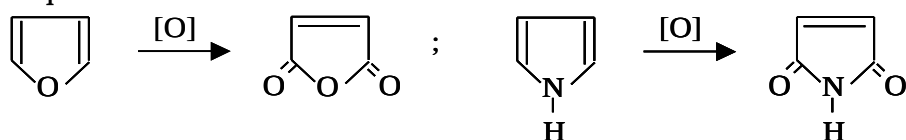
Tiofen hamma diyenofillar bilan reaksiyaga kirishmaydi. U ayrim diyenofillar, masalan, ditsianatsetilen bilan reaksiyaga kirishadi, bunda hosil bo'ladigan oraliq moddadan oltingugurt ajralib chiqib ftal kislotaning dinitrili hosil bo'ladi:



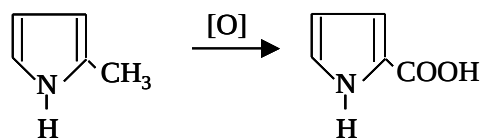
Pirrol diyenofillar bilan boshqacha yo'nalish bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Masalan, u, malein angidridi bilan ta'sir etishi natijasida 2-pirril qaxrabo kislotaning angidridini hosil qiladi:



4. Oksidlanishi. Besh a'zoli geterotsikllar asta-sekinlik bilan oksidlanganda oxirgi mahsulot sifatida turli moddalar hosil bo'lishi mumkin. Furan kuchsiz ishqoriy muhitda oksidlanganda malein angidridini pirrol esa malein kislota imidini hosil qiladi:

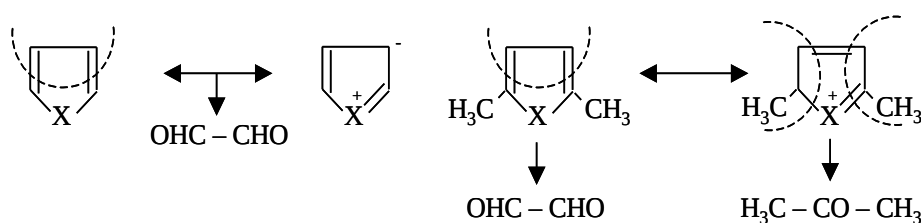


Past haroratda ishqoriy muhitda alkilpirrollar oksidlanganda pirrolkarbon kislotalar hosil bo'ladi:



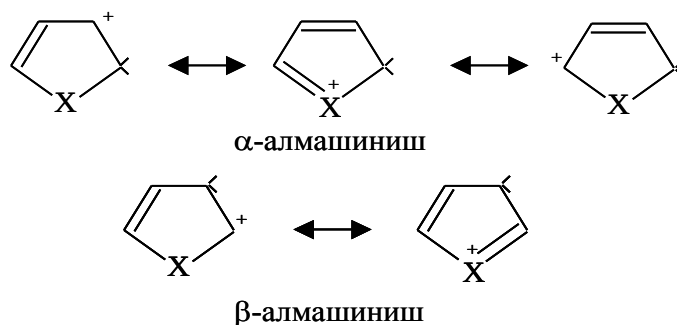
Tiofen oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, u qiyin oksidlanadi. Furan va pirrol ozonolizga oson uchraydi. Bu reaksiya furan va pirroldagi qo'sh bog'larni reaksiya vaqtida lokallanishini ko'rsatadi.

Furan va pirrol ozonolizga uchratilganda glioksalni, 2,5-dimetilfuran va 2,5-dimetilpirrollar – glioksal bilan metilglioksal hosil qiladilar:



III. Almashinish reaksiyalari. Furan, tiofen va pirrol elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga qaraganda oson kirishadilar. Geteroatomlar birinchi tur o‘rinbosari vazifasini o‘taydilar.

Almashinish hamma hollarda α -holatda boradi va agar bu holat band bo‘lsa, unda β -holatda boradi. Reaksiyaning bunday yo‘nalishi, α -holatda hosil bo‘lgan δ -komplekslarning o‘ta barqarorligini ko‘rsatadi:



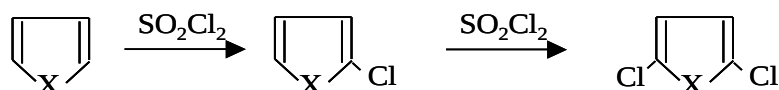
bu yerda X=O; S yoki NN

α -Holatda bo‘lgan meta-holatga yo‘naltiruvchi guruhlar keyingi o‘rinbosarni α -holatga borishiga to‘sqinlik qilmaydilar. Agar ikkala α -holatlar band bo‘lsa, u holda almashinish β -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

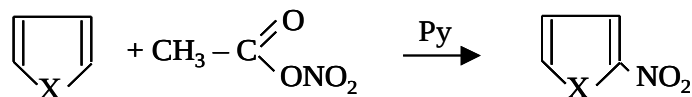
Elektrofil almashinish reaksiyalarini olib borish vaqtida furan va pirrolni atsidofoblik (kislotalar ta‘siriga chidamsizligini) hisobga olish zarur. Furan va pirrol halqasiga elektorakseptor guruhlar kiritilsa, ularning atsidofoblik xususiyatlari susayadi, bunday birikmalar bilan elektrofil almashinish reaksiyalarini oddiy sharoitlarda olib borish mumkin bo‘ladi.

1. Galogenlash. Furan, tiofen va pirrol galogenlanganda dastlab 2-, keyin 2,5-almashgan hosilalar hosil bo‘ladi.

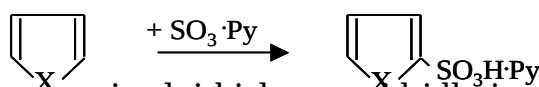
Halqadagi hamma vodorodlarni ham galogenga almashtirish mumkin. Xlorlash odatda sulfurilxlorid yordamida olib boriladi:



2. Nitrolash. Faqat tiofenni past haroratda azot kislotasi bilan nitrolash mumkin. Furan atsetil nitratning piridindagi aralashmasi bilan nitrolanadi. Pirrolning yuqori qaytaruvchanlik qobiliyati uni to‘g‘ridan-to‘g‘ri nitrolashga imkon bermaydi.



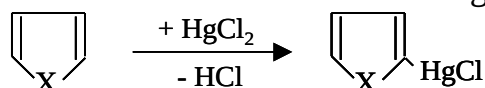
3. Sulfolash. Tiofen sulfat kislota bilan benzolga qaraganda oson sulfolanadi. Furan va pirrolni sulfolash uchun sulfat angidridining piridin bilan hosil qilgan kompleksini piridindagi aralashmasidan foydalaniladi. Bunda piridin bilan bog‘langan α -sulfokislotalar hosil bo‘ladi:



4. Atsillash. Furan va pirrolni kislota angidridlari yordamida rux yoki qalay xloridlari ishtirokida atsillash mumkin. Tiofen esa, faqat angidridlar emas, balki

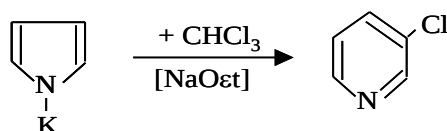
kislota xlorangidirdlari yordamida ham atsillash mumkin. Har ikkala holda ham atsillash α -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:

5. Xlorli simobning ta'siri. Barcha besh a'zoli geterotsikllar uchun xlorli simob bilan reaksiya xosdir. Bunda almashinish α -holatga boradi:



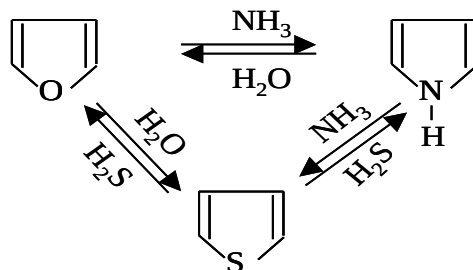
IV. Halqaning kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar. Dixlorkarbon ishtirokida besh a'zoli geterotsikllar o'z halqalarini aromatik qator birikmalariga qaraganda oson kengaytiradilar.

Pirrolkaliyga xloroform bilan etilat natriy ishtirokida ta'sir etilganda piridin hosil bo'ladi:



V. Geteroatom almashinadigan reaksiyalar. Kislorodning azot yoki oltingugurt bilan almashinishi geterotsiklik birikmalar uchun xos reaksiyalardan biri hisoblanadi.

Y.K. Yurev furan, tiofen va pirrolni o'zaro bir-birlariga aylantirish mumkin ekanligini ko'rsatdi. Jaryon 450⁰S alyuminiy oksidi ishtirokida boradi:

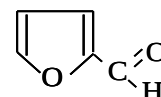


Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Furan – rangsiz suyuqlik bo'lib, 31⁰S da qaynaydi. Suvda erimaydi. Tarkibi S₄N₄O : S₄N₃O – qoldiqni furil deb ataladi.

Furanni qaytarib tetrogidrofuran (TGF) olinadi. TGF muhim erituvchilardan biri bo'lib, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Undan foydalanib tetrametilenglikol, adipin kislota geksametilendiamin va boshqa mahsulotlar olinadi.

Furanning muhim hosilalaridan biri furfurol hisoblanadi.



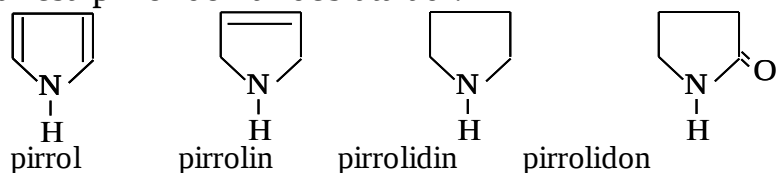
Furfurol 162⁰S da qaynaydi, suvda kam eriydi. Undan yongan nonning xidi keladi. Furfurolni asosan pentozan saqllovchi mahsulotlardan olinadi. Farg'onadagi furan birikmalari zavodida paxta sheluxasidan olinadi. Furfurol aromatik aldegidlarning barcha xossalarini takrorlaydi. U, plastmassalar ishlab chiqarishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

Tiofen – 84⁰S da qaynaydigan, suvda erimaydigan suyuqlik S₄N₃S – tiyenil deb ataladi. Tiofen kimyosi keyingi o‘n yilliklarda rivojlana boshladi. Buning sababi, tiofen hosilalari orasida shamollashga va boshqa kasalliklarga qarshi ishlatiladigan birikmalar topilganligidir.

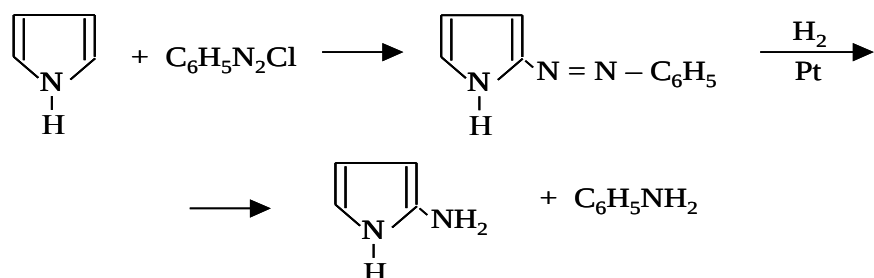
Pirrol – 130⁰S da qaynaydigan, suvda deyarli erimaydigan suyuqlik. Pirrol birinchi marta 1858 yilda Andersen tomonidan ajratib olingan va uning tuzilishi 1870 yilda Bayer tomonidan isbotlangan. Pirrol va uning gamologlari toshko‘mir smolasida va suyak yog‘ida uchraydi. Bu nom Runge tomonidan berilgan bo‘lib pirrol bug‘i xlorid kislota bilan namlangan qarag‘ay tayoqchani qizil ranga bo‘yaydi.

Pirrol hosilalari katta biologik ahamiyatga ega, ular o‘simlik xlorofilli, qon gemini, pigmentlar va boshqalar tarkibiga kiradi. Pirrolning qaytarilgan halqasi – pirrolidin juda ko‘p alkaloidlar va oqsillar tarkibida uchraydi.

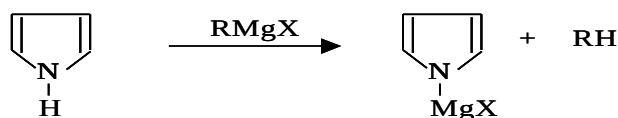
Digidropropiollar – pirrolinlar deb, tetragidropirrollar pirrolidinlar deb, ketopirrolidinlar esa pirrolidonlar deb ataladi:



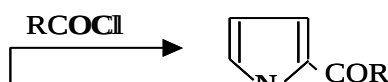
Kimyoviy xossalari jihatidan pirrol anilinga o‘xshab ketadi. U arildiazoniy tuzlari bilan azo qo‘shish reaksiyasiga kirisha oladi. Hosil bo‘lgan azobirikma platina katalizatorligida vodorod bilan qaytarilganda α -aminopirrol hosil bo‘ladi.



Pirrol molekulasidagi azot bilan bog‘langan vodorod ketonlar bilan almashinib, pirroliy anioni hosil qilish xususiyatiga ega. Pirrolning metallar bilan hosil qilgan hosilalari orqali turli birikmalar olish mumkin. Ko‘pincha bu maqsadlarda pirrolning Grinyar reaktivi bilan hosil qilgan pirrolmaginiy galogenidlardan foydalaniladi:

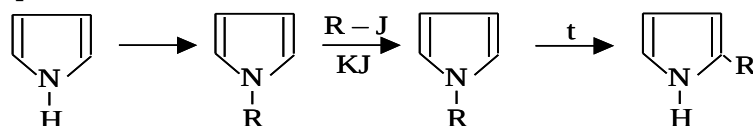


Pirrolmaginiygalogenidlar reaksiyaga oson kirisha oladigan birikmalar bo‘lib, ulardan foydalanib turli qimmatli birikmalarni sintez qilib olish mumkin.



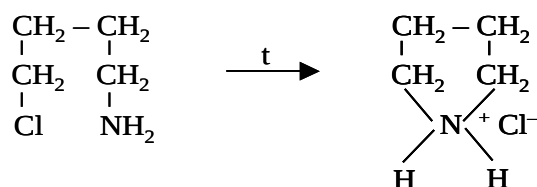
Quyidagi sxemada pirrolmagniybromid asosida olinishi mumkin bo'lgan ayrim birikmalarga misol keltiramiz.

Xuddi shunga o'xshash pirrolning kaliyli tuzi metilyodid bilan reaksiyaga kirisha oladi. Bunda hosil bo'ladigan N-alkilpirrollar qizdirilganda α -almashingan pirrollarni hosil qilib izomerlanadilar:

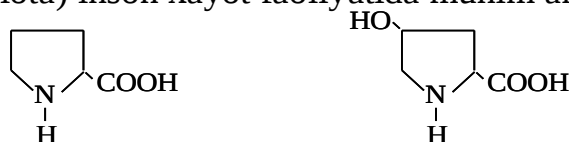


Pirrolning muhim hosilalaridan biri pirrolidin hisoblanadi.

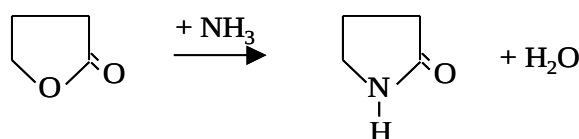
Pirrolidin 1-xlor-4-aminobutanni qizdirib yoki pirrolni to'la qaytarib olinishi mumkin:



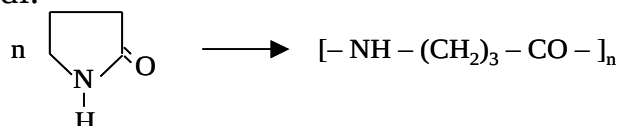
Pirrolidinining muhim hosilalaridan pirrolin va okispirrolin (4-oksi-2-pirrolidinkarbon kislota) inson xayot faoliyatida muhim ahamiyatga egadirlar:



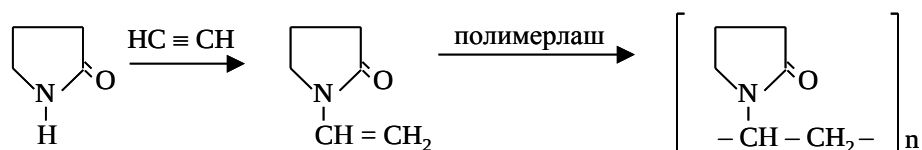
Pirrolidinining hosilalaridan bo'lgan pirrolidon γ -aminomoy kislotaning laktoni hisoblanadi. Sanoatda γ -butirolaktonga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



U ishqoriy katalizatorlar ishtirokida polimerlanib naylon-4 deb ataluvchi poliamidni hosil qiladi:



Pirrolidon atsetilen bilan birikib N-vinilpirrolidonni hosil qiladi:

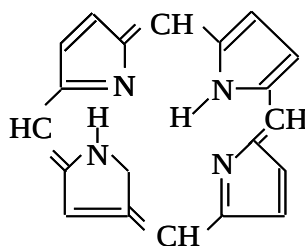


Polivinilpirrolidon sun'iy qon, yelim va boshqa mahsulotlar sifatida keng qo'llaniladi.

Alkillangan pirrol halqasi biologik muhim pigmentlar, xususan qon pigmenti, xlorofill, vitamin-1 va boshqalar tarkibiga kiradi. Ular temir, kobolt va boshqa metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilib, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydilar.

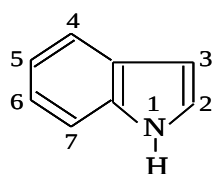
Bularning barchasi 16-a'zoli, bir tekislikda yotuvchi porfin halqasini saqlaydilar.

Porfin halqasi quyidagicha tuzilgan:



Indol. Indol jipslashgan geterotsiklik birikmalarga misol bo'ladi.

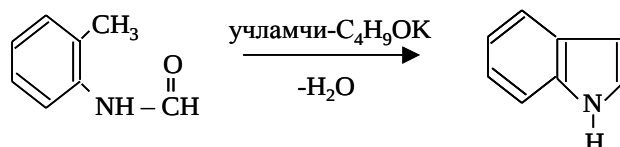
Indol birinchi marotaba 1886 yilda A. Bayer



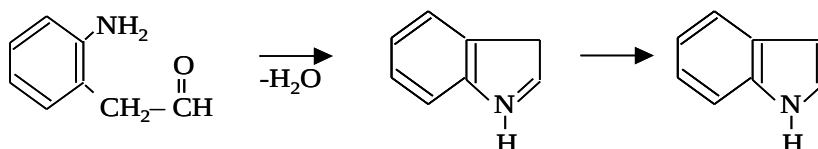
tomonidan oksiindolni rux kukuni bilan xaydash orqali olingan. Toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi, u 52⁰S da suyuqlanadigan rangsiz, qo'lansa xidli, kristall modda.

Indolni asosan quyidagi usullar yordamida sintez qilib olish mumkin:

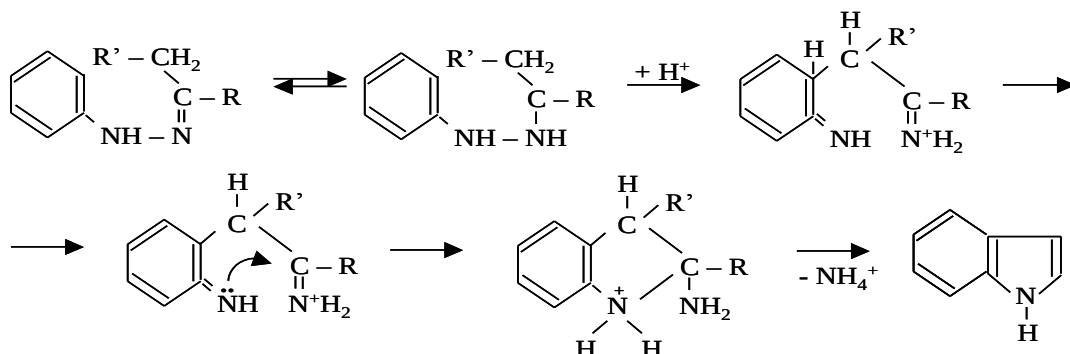
1. Formil-o-toluidinni ichki molekulyar jipslashtirish. Bu indol molekulasining tuzilishini isbotlashda muhim ahamiyat kasb etadi.



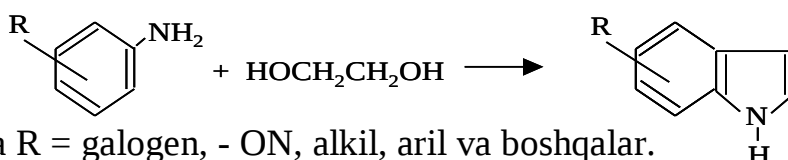
2. o-Aminofenilatsetaldegidni ichki molekulyar jipslashtirish orqali ham indol olinadi:



3. Indol hosilalarining olishning keng tarqalgan usullaridan biri aldegid va ketonlarning fenilgidrozonlarini rux kukuni yoki sulfat kislota bilan ko'shib qizdirish hisoblanadi. Bu usul Fisher tomonidan kashf etilgan bo'lib, A.YE. Arbuzov tomonidan takomillashtirilgan.

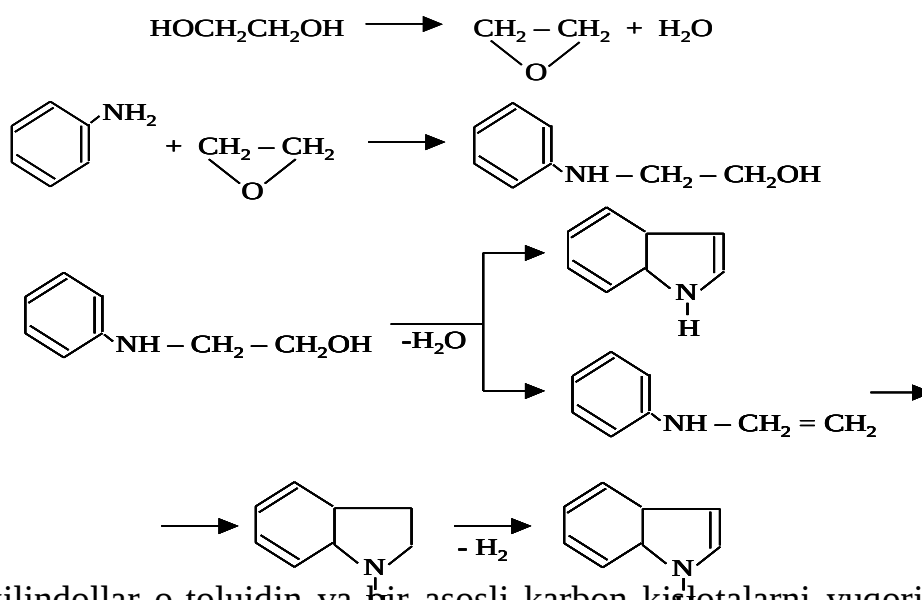


Keyingi yillarda adabiyotlarda indol va uning hosilalarini olishga bag'ishlangan qator yangi usullar paydo bo'ldi. Anilin va uning hosilalari glikollar yoki aminospirtlar bilan birgalikda yuqori haroratda (400-500⁰S) katalizatorlar ustidan o'tkazilgan indol va uning hosilalari hosil bo'ladi:

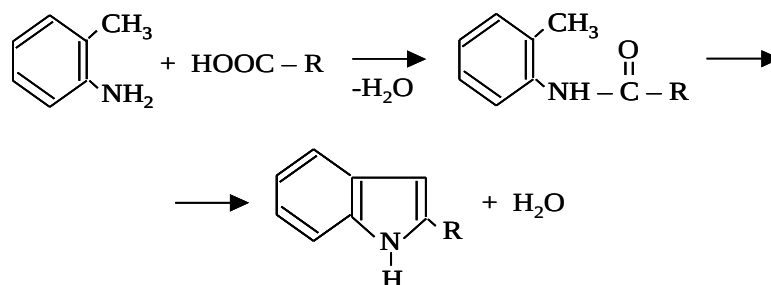


Bu yerda R = galogen, - ON, alkil, aril va boshqalar.

Bu reaksiyaning mexanizmini o'rganish natijasida indol bir necha bosqichda hosil bo'lishligi isbotlandi. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



2-alkilindollar o-toluidin va bir asosli karbon kislotalarni yuqori haroratda (400-500⁰S) katalizatorlar ustidan utkazilganda yaxshi unum bilan hosil bo'ladi (D.Yusupov va boshqalar).

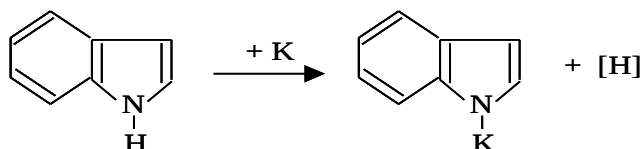


Bu yerda $R = \text{SN}_3$; - S_2N_5 ; - S_3N_7 , va boshqalar.

Indol va skatol (3-metilindol, suyuqlanish harorati 95°S) oqsil moddalarning chirishi natijasida hosil bo'ladilar. Har ikkisi ham o'ta qo'lansa xidga ega. Indol juda oz miqdorda erituvchilarga qo'shilganda gul xidini beradi. U jasmin va apelsin gullari tarkibida uchraydi.

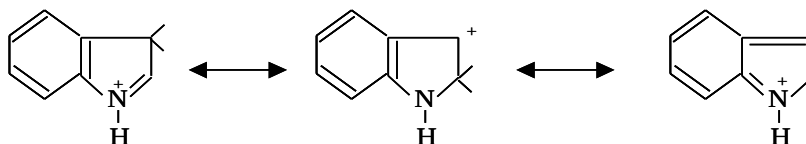
Indolning kimyoviy xossalari pirrolnikiga o'xshash. Indol pirrolga o'xshash kuchsiz asos xossasiga ega. Shuning bilan birga, u fenolning xossalarini takrorlaydi (kuchsiz kislota). Kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadi. Pirrolga uxshash xlorid kislota bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil rangga bo'yaydi (Erlix reaksiyasi).

Kimyoviy xossalari. 1. Indol kaliy yoki natriy bilan indol kaliy yoki indol natriyni hosil qiladi:



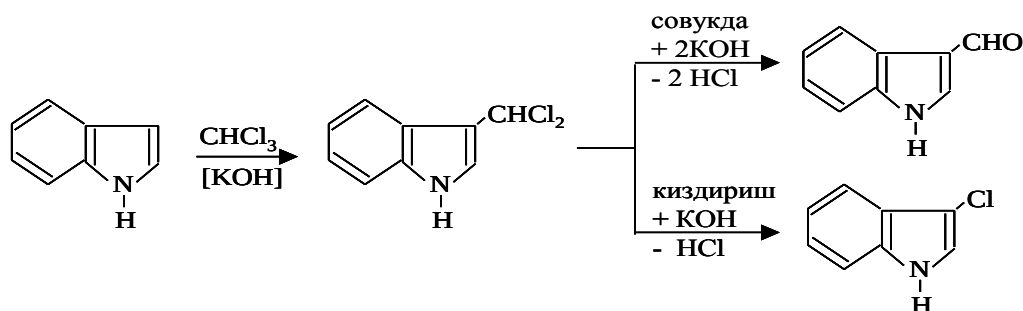
2. Elektrofil almashinish reaksiyalari vaqtida o'rinbosarlar asosan 3 – holatdagi vodorod bilan almashinadilar. Agar 3 – holat band bo'lsa u holda almashinish 2 – holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

3 – holatda almashish oson borishiga sabab, uning barqarorlik rezonansi benzol halqasidagi tutashishning yuqolishiga olib kelmaydi.

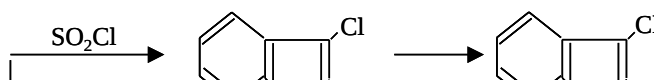


Indol platina katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda 2,3-digidroindol hosil bo'ladi.

Indol xloroform bilan ishqor ishtirokida 3-indolkarbaldegid va 3-xlorxinolin aralashmasini hosil qiladi.

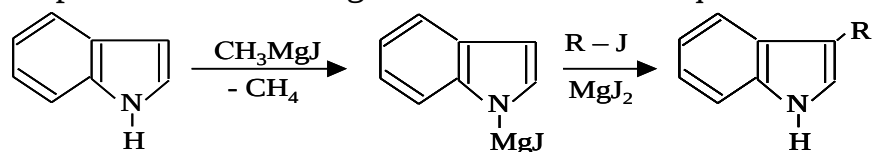


Indolni faqat sulfuril xlorid bilan galogenlash mumkin. U etilnitrit bilan nitrolanganda 3-nitroindol hosil bo'ladi. Indol sulfat angidridning piridin bilan hosil qilgan kompleksi bilan sulfolanganda indol 3-sulfokislota hosil bo'ladi. Atsiklik azoqushish va boshqa reaksiyalar ham 3 – holatdagi vodorod hisobiga



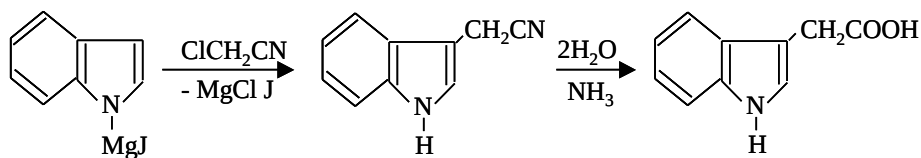
boradi. Quyida indol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalariga ayrim misollar keltirilgan.

Indol ham pirrol kabi metallorganik birikmalar hosil qiladi:

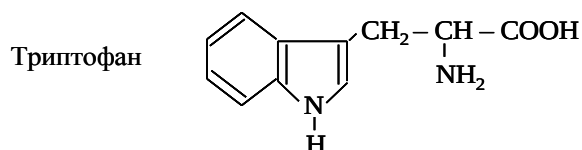


Indolilkarbon kislotalar. Indolilkarbon kislotalar muhim biologik aktiv birikmalar bo'lib, ular Fisher usuli bo'yicha ketono yoki aldegidokislotalar fenilgidrozonlarini rux xloridi bilan qizdirish orqali hosil qilinadi. Indolilkarbon kislotalar qattik moddalar bo'lib va indol hosilalariga oson parchalanadilar.

Indolilkarbon kislotalar orasida 3-indolilsirka kislota (gereroauksin) va triptofan 3-(3' - indol) – 2 –amiopropion kislotaning ahamiyati katta. Indolil sirka kislota indolilatsetonitrilni gidrolizlab olinishi mumkin:

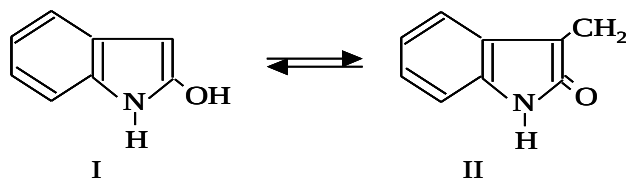


Indolilsirka kislota o'simliklarni o'sishiga yordam beruvchi garmon hisoblanadi.

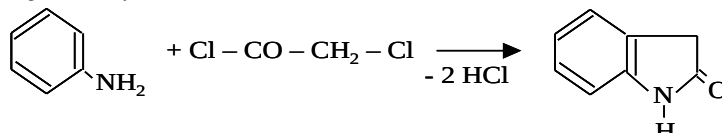


Triptofan almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar jumlasiga kiradi va ko'pchilik oqsillar tarkibida uchraydi. Oqsilning chirishi natijasida undan indolning barcha hosilalari hosil bo'ladi:

Oksiindollar. 2-oksiindol (α -oksiindol) (I)

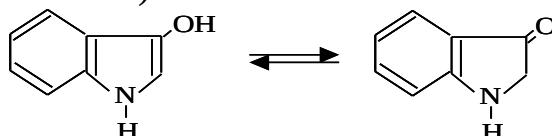


o-Aminofenilsirka kislotaning laktani (II) bilan tautomer shaklda mavjud bo'ladi. 2-oksiindol o-aminofenilsirka kislotani mineral kislotalar bilan qo'shib qizdirish, izatinni qaytarish yoki anilinni xloratsetilxlorid bilan reaksiyasi yordamida olinishi mumkin:

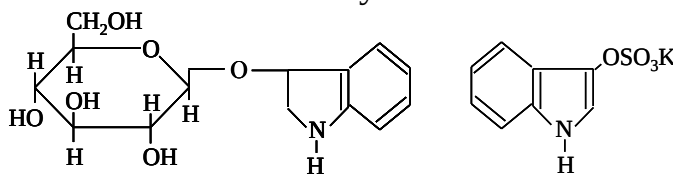


2-oksiindol rux bilan qo'shib qizdirilganda indolni hosil qiladi.

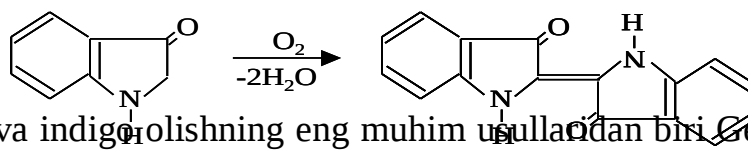
3-oksiindol (β - indoksil).



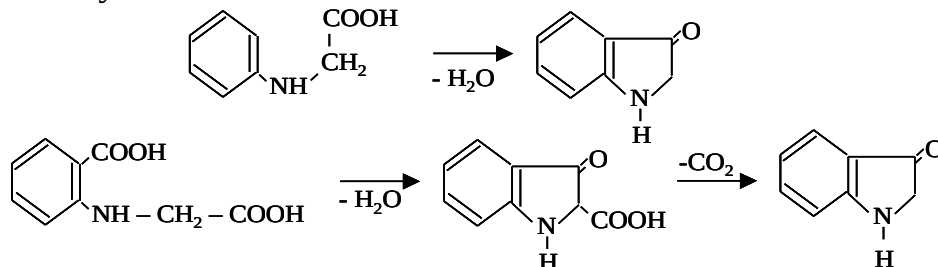
Indigotera turkumi o'simliklar tarkibida indikan ko'rinishida va odam peshobi tarkibida sulfat ko'rinishida uchraydi.



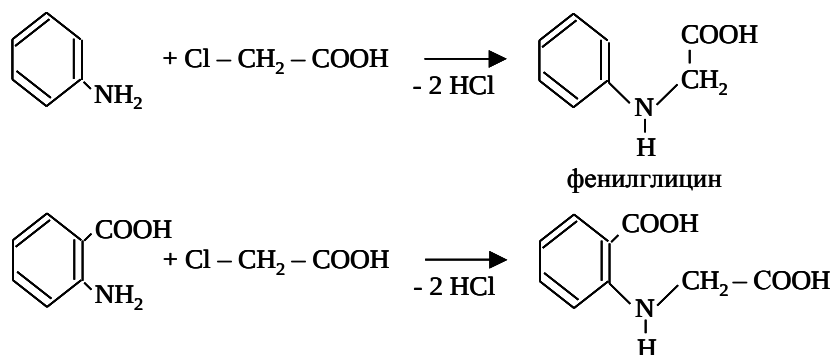
Indoksilning ishqoriy eritmaları havoda indigogacha oson oksidlanadi. Indoksil sanoatda indigo olish uchun yarim mahsulot hisoblanadi.



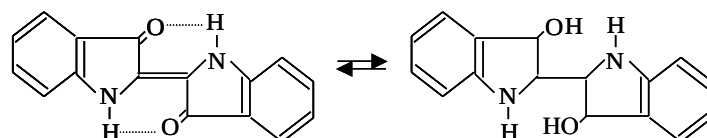
Indoksil va indigo olishning eng muhim usullaridan biri Geyman tomonidan taklif etilgan N – fenilglitsin (I) yoki N – (o-karboksifenil) glitsinni (II) ishqor bilan qo'shib qizdirish yo'li hisoblanadi:



N – fenilglitsinni anilin va xlorirka kislotadan, N – (o-karboksifenil)-glitsinni esa antranil va xlorirka kislotalardan olish mumkin:

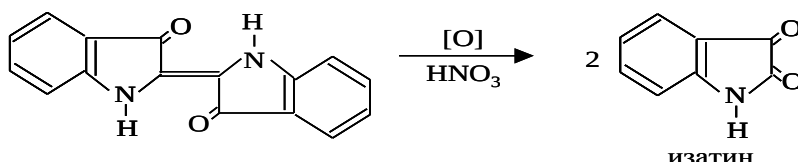


Indigo molekulasi bir tekislikda joylashgan va trans tuzilishga ega. Ko'k indigo 390°S da suyuqlanadi. U asosan erituvchilarda, kislota va ishqorlarda erimaydi. Indigoni bo'yagich sifatida ishlatish uchun u dastlab qaytariladi va oq indigoga aylantiriladi. Oq indigo bilan gazmol bo'yaladi. Bo'yalgan gazmol quritilish davomida undagi oq indigo oksidlanib ko'k indigoga aylanadi, bo'yashning bu turiga kub bo'yash deyiladi.

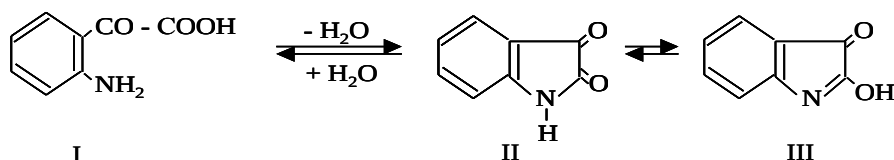


Sanoatda indigodan tashqari indigo karimin, tioindigo kabi bo'yagichlar keng ishlatiladi.

Indigo oksidlanganda izatinga aylanadi. Oksidlash azot yoki xrom kislotalari yordamida olib borilishi mumkin.



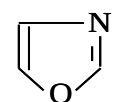
Izatin (II) to'q qizil rangli kristall modda. U o-aminofenilglioksil kislota (I) ning laktoni hisoblanadi. Ishqor qo'shib qizdirilganda o-aminofenilglioksil kislotani hosil qiladi.



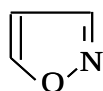
Izatin asosan imid (III) shaklida mavjud bo'ladi.

11.2. Ko'p geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalar

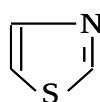
Bu sinf birikmalarinig tuzilishida ikki va undan ko'p geteroatom bo'ladi. Ularni umumiy nomda azollar deyiladi. Halqadagi bir geteroatom azot, ikkinchi geteroatom kislorod bo'lsa – oksazol; azot bo'lsa imidazol, oltingugurt bo'lsa tiazol deyiladi.



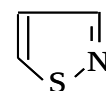
оксазол



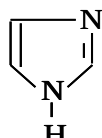
изоксазол



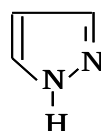
тиазол



изотиазол

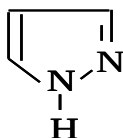


пиразол

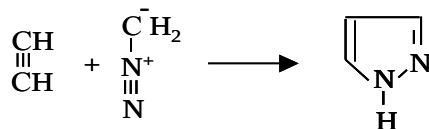


имидазол

Pirazol. Pirazol hosilalarini nomlashda raqamlash iminoguruhdan boshlanib, ikkinchi azot tomon yoʻnaltiriladi.

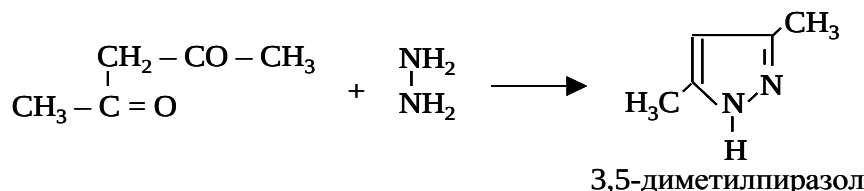


Olinish usullari. Pirazollar asosan ikki usulda: atsetilen birikmalariga diazometan biriktirib va diketonlarga gidrazin taʼsir ettirib olinadi.



Bu usul bilan prof. A.G. Maxsumov va uning maktabining olimlari pirazolning 100 dan ortiq yangi hosilalarini sintez qilib oldilar va ularning fiziologik faolligini oʻrgandilar.

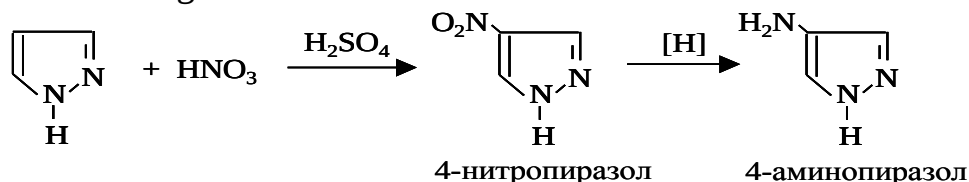
Atsetilatsetonga gidrazin bilan taʼsir ettirilganda 3,5-dimetilpirazol hosil boʻladi:



Pirazol 170⁰Sda suyuqlanadigan koʻstall modda. Uning hosilalari dori-darmonlar va boʻyagichlar ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

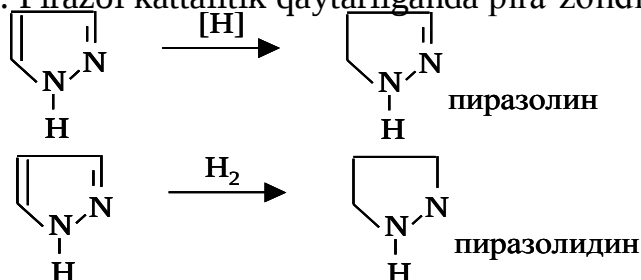
Kimyoviy xususiyatlari. 1. Pirazol asos xususiyatiga ega. U oksidlovchilar, kislota va ishqorlar taʼsiriga chidamli.

2. Pirazol pirroldan farq qilib, oson nitrolanadi va sulfolanadi. Bunda oʻrinbosarlar 4-holatdagi vodorod bilan almashinadilar:



4-aminopirazol anilin kabi diazotirlash, diazoqoʻshish kabi reaksiyalarga kirisha oladi.

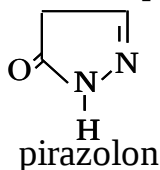
3. Pirazol natriyning spirt bilan aralashmasi yordamida qaytarilganda pirozolni hosil qiladi. Pirazol kattalik qaytarilganda piraʼzolidin hosil boʻladi:



Piraʼzolinning asosli xossasi pirazolga qaraganda kuchli boʻlib, oson oksidlanadi.

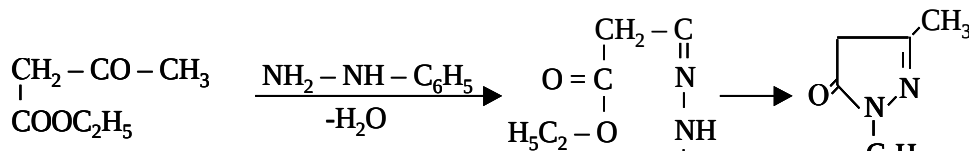
Pirazon va uning hosilalari

Pirazonning muhim hosilalaridan biri pirazon hisoblanadi.

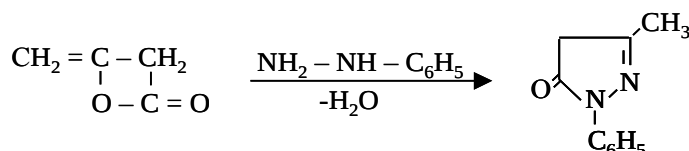


Pirazonning hosilalari β -ketokislota efirlariga almashingan gidrazinlar bilan ta'sir etib yoki gidrazin biriktirib olinadi.

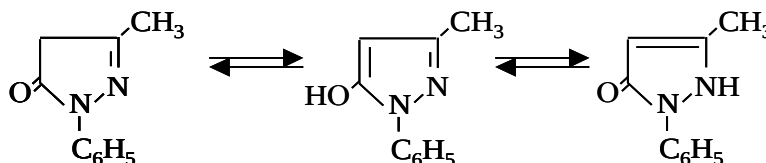
1. 1883 yilda Knorr fenilgidrazinni atsetosirka efiri bilan ta'siri natijasida 1-fenil-3-metilpirazon-5 hosil bo'lishini kashf etdi:



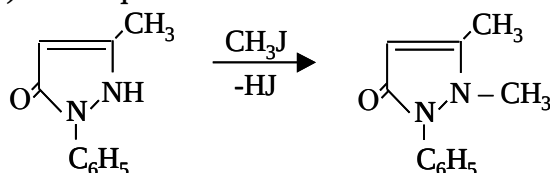
2. Diketenga fenilgidrazin birikkanda ham yuqoridagi birikmalar hosil bo'ladi:



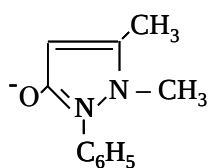
1-fenil-3-metilpirazon-5 uch xil tautomer shaklda mavjud bo'lishi mumkin:



1-fenil-3-metilpirazon-5-ni metil yodid bilan alkilab antipirin (1-fenil-2,3-dimetil-pirazon-5) hosil qiladi:

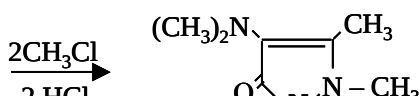
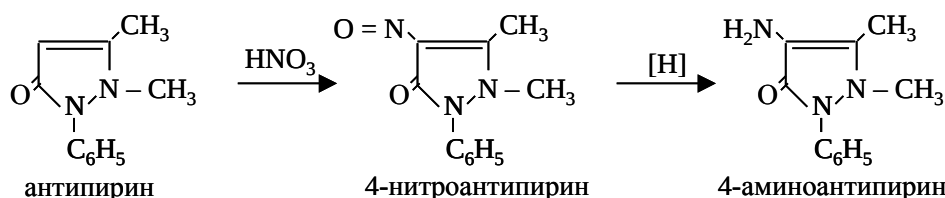


Bu reaksiya orqali III tautomer shaklning mavjudligi isbotlanadi.

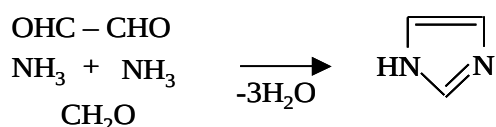


Antipirin – haroratni pasaytiruvchi vosita sifatida ma'lum. Achchiq ta'mga ega, suvda yaxshi eriydi. Antipirin biopolyar ko'rinishida mavjud bo'ladi:

Amidopirin (piramidon) – 4-dimetilaminoantipirin haroratni pasaytirish bilan birga antinevralogik xususiyatga ega bo'lgan muhim dori. Uni hosil qilish uchun antipirin nitrit kislota yordamida 4-nitrozoantipiringa aylantiriladi. Hosil bo'lgan 4-nitrozoantipirinni dastlab qaytarib, so'ngra alkilab piramidon olinadi.

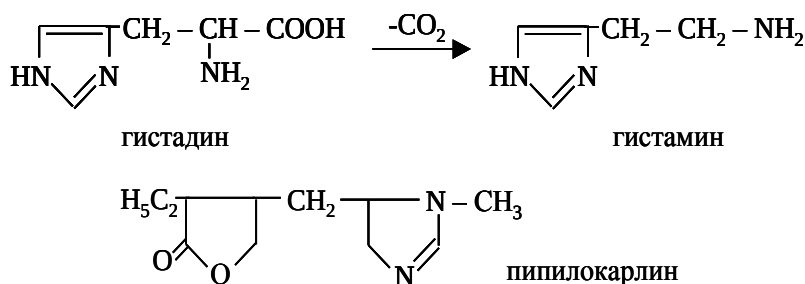


Imidazol. Imidazol – pirazolning izomeri bo‘lib, 90⁰S da suyuqlanadi, 256⁰Sda qaynaydi. Uni glioksal, ammiak va formaldegiddan olinadi:



Imidazolning hosilalari yuqoridagi usul orqali hosil qilinadilar. Imidazolning asosli xossasi pirazolnikiga nisbatan deyarli besh marotaba kuchli (imidazolning asosli doimiyliги 1,2*10⁻⁷, pirazolniki esa 3,4*10⁻¹⁸).

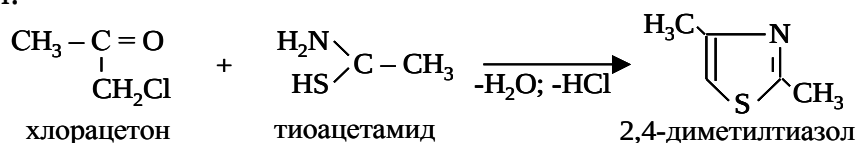
Imidazol halqasi gistidin, gistalin kabi aminokislotalar pilokarlin kabi alkaloidlar tarkibiga kiradi.



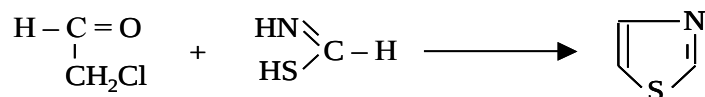
Tiazol. Tiazol 117⁰S da qaynaydigan suyuqlik, tabiatda erkin holda topilgan emas. Ammo tiazol halqasi ko‘pchilik tabiiy birikmalar tarkibida uchraydi.

Dori-darmonning parchalanishi natijasida tiazol hosil bo‘ladi. Pensillin tia‘zolidinning hosilasi hisoblanadi. Tiazolning hosilalari qator tibbiy dorilar guruhini tashkil etadi.

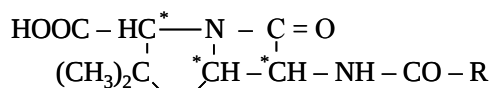
Tiazollarni tioamidlar va xlorketonlarning o‘zaro ta’siri natijasida hosil qilish mumkin:



Agar bu jarayonda tioformamid va xlorsirka aldegid ishlatilsa, u holda tiazol hosil bo‘ladi:



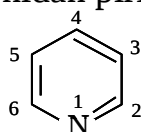
Pensillin tiazolning hosilalaridan hisoblanadi. U dastlab 1871 yilda A.V. Manasein tomonidan mog'or tarkibidan ajratib olingan. Pensilinning 100 dan ortiq turlari ma'lum bo'lib, uning tuzilishi quyidagichadir:



Pensillinlar asosan R-ning tuzilishi bilan farq qiladilar. Agar $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ bo'lsa, G pensilin (benzilpenitsilin) deb, $\text{R} = \text{SN}_2\text{OS}_6\text{N}_5$ - V-penitsilin (fenoksimetilpenitsilin) deb, $\text{SN}_2 - \text{S}_6\text{N}_4\text{ON}$ bo'lsa, n-oksibenzilopenitsilin deb va x.k. ataladi.

11.3. Bir getroatomli olti a'zoli geterotsiklik birkmalar

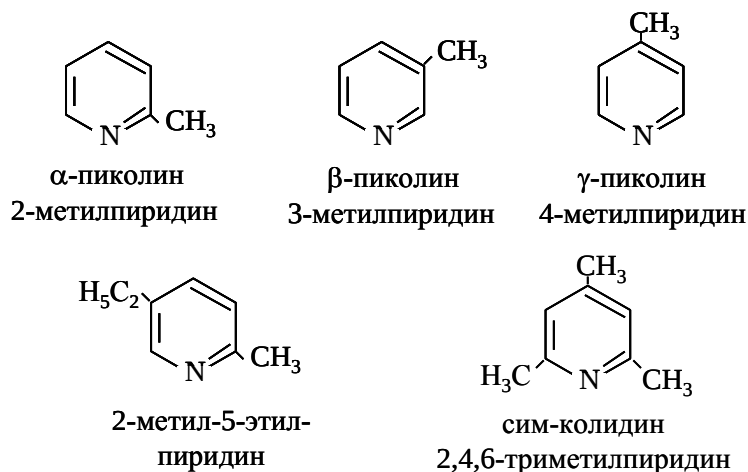
1. Piridin. Benzol halqasidagi bitta SN-guruhni azot atomiga almashinishidan piridin hosil bo'ladi.



2,6-holatlarda α -holat deb, 3,5-holatlarda β -holat deb, 4-holat γ -holat deb ataladi.

Piridinni bir almashgan hosilalarining 3-ta izomeri; ikki almashgan hosilalarining 6 ta izomeri mavjud.

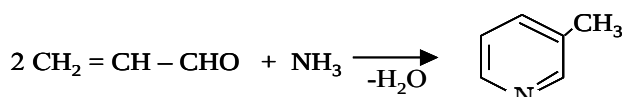
Monometilpiridinlarni pikolinlar, dimetilpiridinlarni lutidinlar va uch metilpiridinlarni esa kollidinlar deb ham ataladi.



Olinish usullari. Piridin birinchi marta 1851 yilda suyak moyidan, 1834 yilda toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olingan. 1950 yilgacha toshko'mir qatroni piridin va uning gamologlarini oladigan yagona manba bo'lib kelgan. Toshko'mir qatroni tarkibida piridin va uning gomologlarining 70 dan ortiq turlari bo'lib, ularning umumiy miqdori 0,1% ni tashkil etadi. Bu miqdor piridin va uning gomologlari sanoatning ularga bo'lgan ehtiyojini qondira olmaydi.

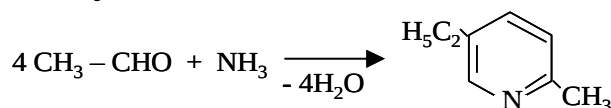
3-metilpiridin asosida sil kasalligiga qarshi qator dori-darmonlar olina boshlangandan so'ng, piridin va uning gamologlarini sintetik usulda olish bo'yicha butun dunyo olimlari ishlay boshladilar.

1. A. Bayer suyakdagi yog'lar pirolizga uchraganda akrolein va ammiak hosil bo'ladi va ularning o'zaro ta'sirlanishi natijasida 3-metilpiridin hosil bo'ladi deb taxmin qiladi. Bayer akroleinni ammiak bilan o'zaro ta'sir ettirish orqali 3-metilpiridin hosil bo'ladi.

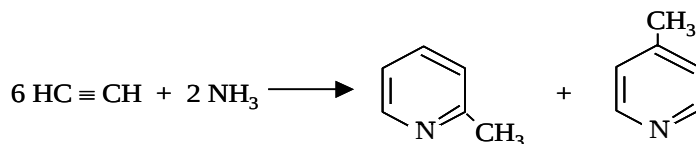


2. Piridin asoslari to'yingan aldegidlar va ammiak ham hosil bo'ladi. Sirka aldegidiga 250⁰Sda ammoniy atsetat ishtirokida ammiak bilan ta'sir etish natijasida 69% unum bilan 2-metil-5-etilpiridin hosil bo'ladi.

Piridin va uning gomologlarini to'yingan aldegidlar va ammiak asosida olish borasida rus olimi A.YE. Chichibabin qimmatli tadqiqotlar olib borgan. Shuning uchun piridin va uning gamologlarini aldegidlar va ammiakdan olish reaksiyasi Bayer – Chichibabain reaksiyasi deb ataladi.

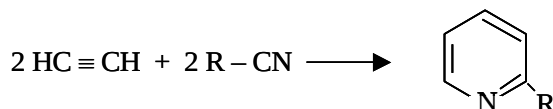


3. Atsetilen bilan ammiak aralashmasi 300-400⁰S haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda asosan 2- va 4-metilpiridindan tashkil topgan aralashma hosil bo'ladi.



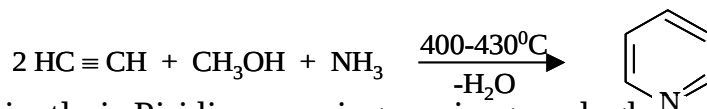
Bu reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. Yusupov, A.B. Qo'chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o'rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

4. Keyingi yillarda piridin va uning gomologlarini atsetilenga nitrillarni bosim ostida, kompleks katalizatorlar ishtirokida ta'sir ettirish orqali olish usuli yaratildi:

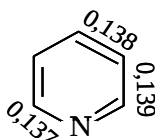


Reaksiya 2-25 atmosfera bosim ostida kobalt siklopentadiyenli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80-90% ni tashkil etadi.

Yuqoridagi usullar ichida piridin va uning gamologlarini atsetilen va ammiakdan olish eng istiqbolli usullardan hisoblanadi. Bu usulning afzalligi shundaki, bunda dastlabki modda sifatida atsetilen va ammiak ishlatilsa 2- va 4-metilpiridinlar, atsetilen, ammiak va metil spirti ishlatilsa piridin va 3-metilpiridin aralashmasi hosil bo'ladi:



Fizik xususiyatlari. Piridin va uning yaqin gamologlari rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda eriydi, yoqimsiz xidga ega. Piridin molekulasining benzolga o'xshashligi ularning elektron difraksiyasini o'lchash bilan isbotlanadi. Piridin halqasi deyarli to'g'ri olti burchakni tashkil etadi, undagi bog'larning uzunligi benzoldagi S = S orasidagi bog'larning uzunligi bilan deyarli bir xildir.



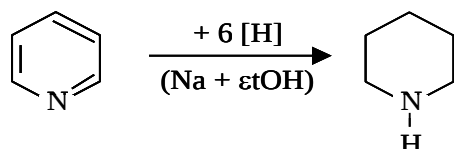
Benzol va piridinining ultrabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin.

Benzol 179 nm (intensiv), 200 nm (oʻrtacha) va 255 nm (kuchsiz), piridin esa 170 nm (intensiv), 200 nm va 250 nm (oʻrtacha va kuchsiz) ultrabinafsha nurlarni yutish chiziqlariga ega.

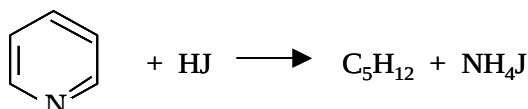
Kimyoviy xususiyatlari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalarini takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birikish reaksiyalari

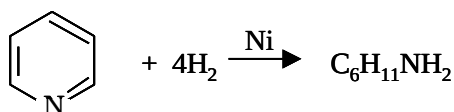
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirtidagi eritmasi bilan qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



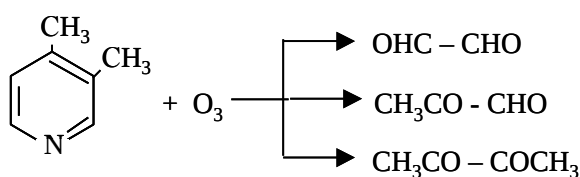
Benzol vodorod yodid bilan 280⁰S da metilsiklopentanni hosil qiladi. Bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol kattalitik gidridlash (180⁰S) natijasida siklogeksanni, piridin esa amilaminni hosil qiladi. Piridin toʻliq qaytarilganda halqa ochiladi.



2. Piridin benzolga qaraganda ozonolizga qiyin uchraydi. 3,4-dimetilpiridin ozonolizga uchratilganda glioksal, metilglioksal va diasetilni hosil qiladi:



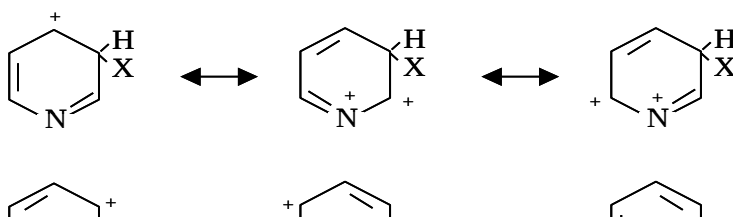
II. Almashinish reaksiyalari

Piridin halqasi uchun elektrofil, nukleofil va radikal almashinish reaksiyalari xosdir.

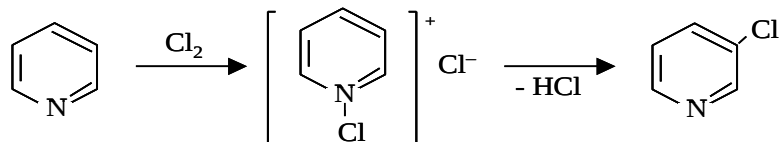
A. Elektrofil almashinish reaksiyalari

Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi.

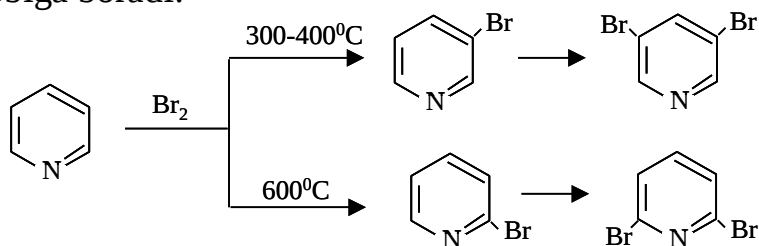
Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiydir. Buning uchun elektrofil agentlar birinchi navbatda azot atomiga ataka qiladilar, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil boʻladi. Buning uchun β-holatda δ-kompleksni hosil boʻlish ehtimolligi katta, chunki buning natijasida azot atomida ikkinchi elektronmusbat markaz vujudga kelib, molekula rezonans jihatdan barqarorlanadi.



1. Galogenlar past haroratda piridinga N-galogenida hosil qilib birikadilar N-galogenidlar qizdirilganda β - galogenpiridinlarni hosil qiladilar:

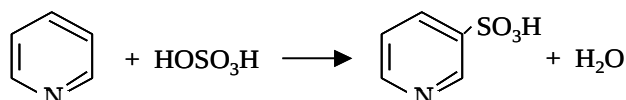


300-400⁰S haroratda katalizatorsiz almashinish 3- va 5-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi. 500⁰S da esa almashinish 2- va 6-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:



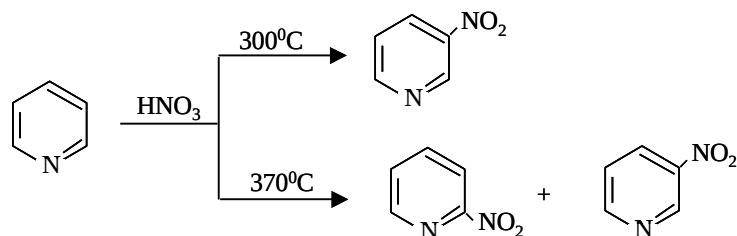
2. Piridin tutovchi sulfat kislota bilan 24 soat davomida 220-230⁰S da simob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislotani hosil qiladi.

Piridinni katalizatorsiz 300⁰S da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislota hosil bo'ladi.



4. Piridinni nitrolash ham qiyinchilik bilan boradi. Kaliy nitritning azot kislota bilan aralashmasi 100% li sulfat kislota ishtirokida 300⁰S da temir katalizatorligida piridinga ta'sir etilganda 22% unum bilan 3-nitropiridin hosil bo'ladi. 370⁰S da 2-nitropiridin ham hosil bo'ladi:

5.

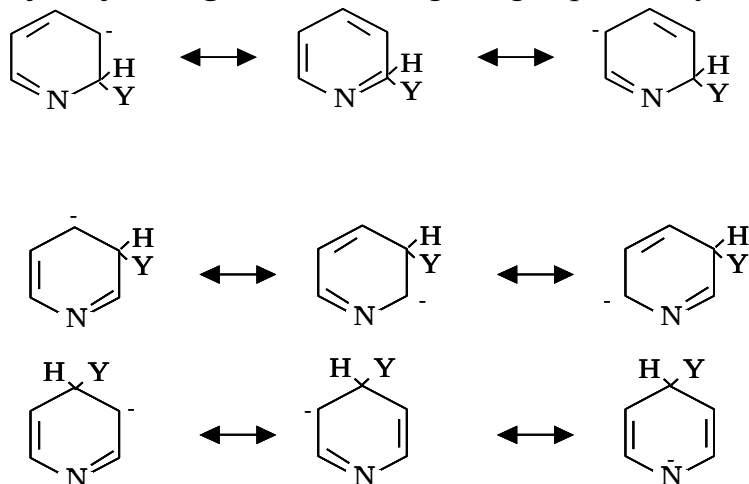


Past haroratlarda nitrolash bormaydi. 2- va 4-nitropiridinlarni olish uchun 2- va 4-aminopiridinlar vodorod peroksid bilan oksidlanadi. Bunda nitropiridinlarning hosil bo'lish unumi 75% ni tashkil etadi.

4. Piridinni Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida alkillab bo'lmaydi.

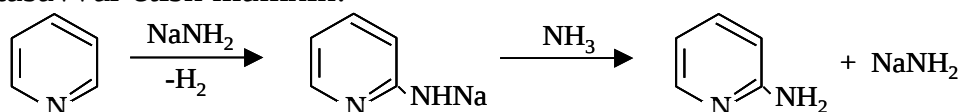
B. Nukleofil almashinish reaksiyalari

Piridin halqasida nukleofil almashinish reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil agentlar asosan 2-va 4-holatlarga xujum qiladilar. Bu holatlarda π -kompleks oson hosil bo‘ladi va uning rezonans barqarorlashuvi elektromanfiy azot atomidagi manfiy zaryadning hosil bo‘lishiga bog‘liq bo‘lmaydi ya’ni

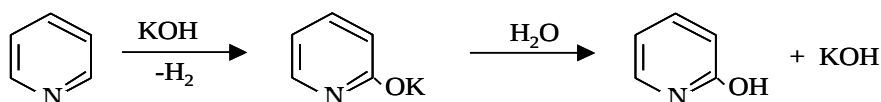


1. Piridin natriy amidi bilan qo‘shib qizdirilganda 2-aminopiridin hosil bo‘ladi (A.YE. Chichibabin reaksiyasi).

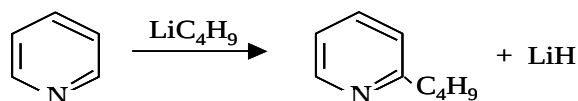
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmini quyidagi tasavvur etish mumkin:



2. Piridin bug‘larini quruq o‘yuvchi kaliyga 250-300⁰S haroratda ta’sir ettirilganda 2-oksipiridin hosil bo‘ladi (A.YE.Chichibabin).

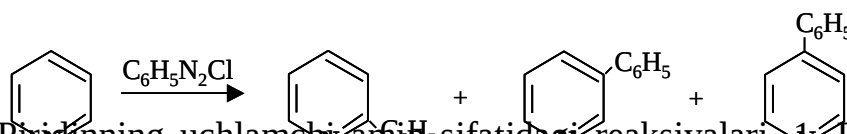


3. Piridinga butillitiy bilan ta’sir etilganda 2-butilpiridin hosil bo‘ladi:



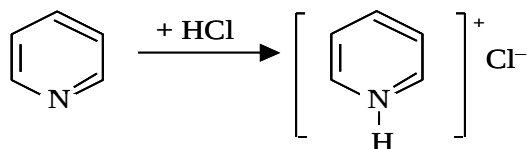
Bunda oraliq faol zarracha bo‘lib karbanion xizmat qiladi.

V. Radikal almashinish reaksiyalari. Piridinga 20-70⁰S da diazoniyl tuzining suvdagi eritmasi bilan ta’sir etilganda 2-, 3- va 4-fenilpiridinlar hosil bo‘ladi:



III. Piridinning uchlamchi amin sifatidagi reaksiyalari. Piridin va uning gomologlari kuchsiz asoslik xossasini namoyon qiladilar. Piridinning asoslik doimiyligi $K_{asos} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4,0 \cdot 10^{-10}$ ga ; piperidinniki esa $1,33 \cdot 10^{-3}$ ga teng).

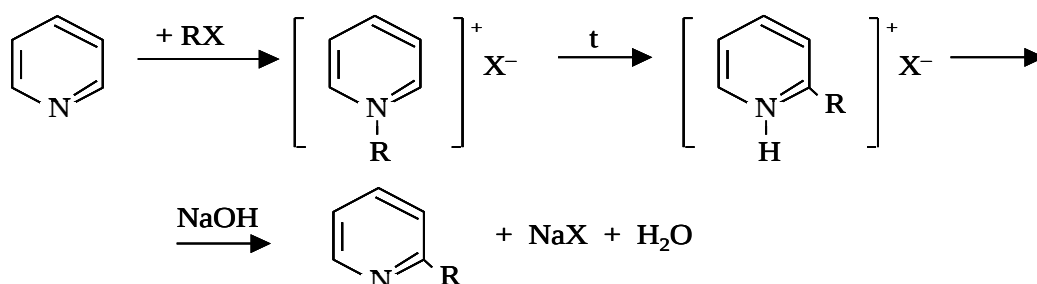
Ular xlorid, propil, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladilar:



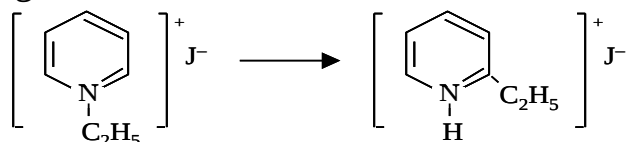
Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lgan tuz – pikratlarni hosil qiladilar. Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlaniladi.

Piridin va uning gomologlarini aniqlashda ularning platina, simob, oltinning xloridlari bilan hosil qiladigan qo'sh tuzlaridan ham foydalaniladi.

2. Piridin va uning gomologlari galoid alkillar bilan tuz hosil qila oladilar. Hosil bo'lgan tuz qizdirilganda alkil guruhi α -holatdagi vodorod bilan almashinib, alkilash reaksiyasi sodir bo'ladi:

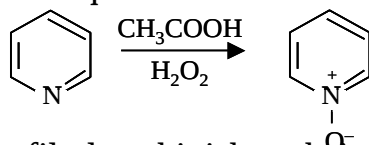


Piridinning galoid alkilatlarini qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagi vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

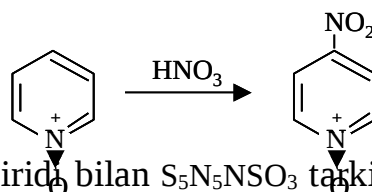


Bu reaksiya yordamida piridinni ayrim gomologlarini olish mumkin.

3. Piridinga vodorod peroksidning sirka kislota aralashmasi bilan ta'sir etilganda piridin N-oksidi hosil qiladi:



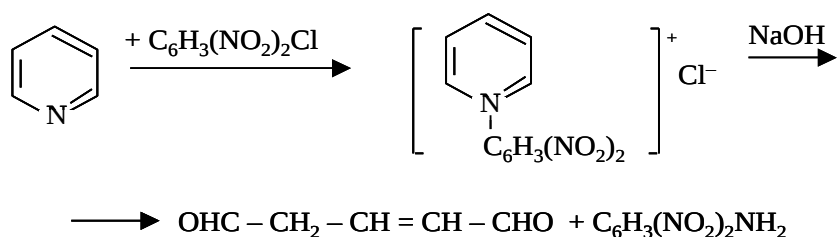
Piridin N-oksidi elektrophil almashinish reaksiyalariga piridinga nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislota aralashmasi bilan 100°C da ta'sir etilganda 90% unum bilan 4-nitropiridin N-oksidi hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidridi bilan $\text{S}_5\text{N}_5\text{NSO}_3$ tarkibli kompleks hosil qiladi. Bu kompleks furan, pirrol va boshqalarni sulfolashda ishlatiladi.

II. Piridin halqasining ochilishi. Piridin halqasi benzolga qaraganda oson ochiladi. Yuqorida ko'rib o'tkanimizdek uni kattalik qaytarish yoki unga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda piridin halqasi oson ochiladi. Piridinni 2,4-

dinitroxlорbenzol bilan qo‘shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo‘ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegid va 2,4-dinitroanilinga parchalanadi:



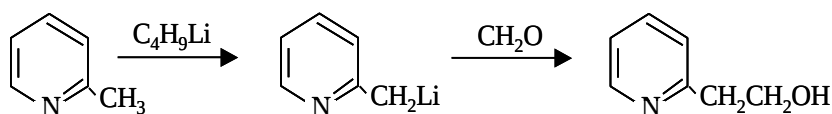
Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Piridin – 42⁰S da suyuqlanadigan 115,3⁰Sda qaynaydigan zichligi 0,9772 g/sm³ bo‘lgan kuchli yoqimsiz xidga ega bo‘lgan suyuqlik. Suv bilan zichligi 1,00347 ga teng bo‘lgan aralashma hosil qiladi. U 3 molekula suv bilan 92-93⁰S qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

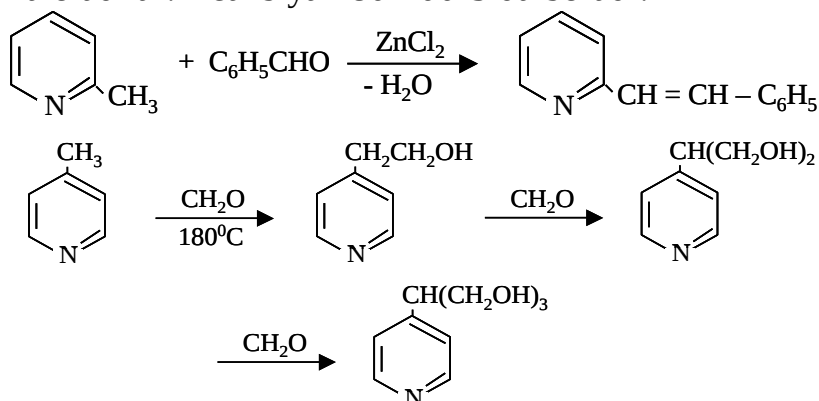
Piridin erituvchi sifatida ishlatiladi, u kimyo sanoatining qimmatli xom ashyosi hisoblanadi.

Piridin va uning metil gamologlari asosan toshko‘mir qatroni tarkibidan ajratib olinadi.

1. 2-metilpiridinidagi metil guruhining vodorodlari butillitiy ta’sirida litiy atomi bilan almashina oladi. Hosil bo‘lgan pikolin litiy formaldegid yoki benzoaldegid bilan reaksiyaga kirishib tegishli karbinollarni hosil qiladi:

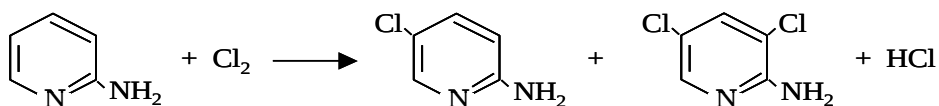


2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzoaldegid bilan rux xloridi ishtirokida birika oladilar. Reaksiya 180-200⁰S da boradi:

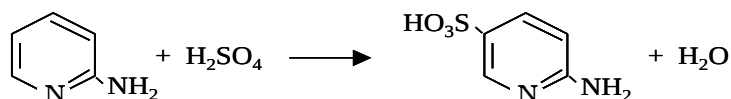


3. 2-metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogen-langanda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va plastmassalar olishda qimmatli xom ashyo hisoblanadi. Piridin hosilalari orasida aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

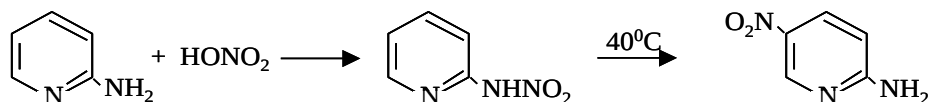
2-aminopiridin xlorlash va bromlash reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenaminopiridinlar aralashmasi hosil bo‘ladi:



Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroratda reaksiyaga kirishadi. Unga 145⁰S da sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 70-80% unum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislota hosil bo'ladi:



2-aminopiridininga nitrolovchi aralashma bilan 40⁰S da ta'sir etilganda dastlab nitroamin hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridininga oson izomerlanadi:



Nazorat savollari

1. Nima uchun uch va to'rt a'zoli geterotsikllar nisbatan beqaror bo'ladi?
2. Besh va olti a'zoli geterotsiklli birikmalarning "aromatiklik" xossaga ega bo'lish sababi nimadan iborat?
3. Besh a'zoli geterotsikllarning "aromatlik" xossalari qaysi reaksiyalarda namoyon bo'ladi?
4. Azot saqlovchi geterotsikllarning asos xossaga ega bo'lish sabablari nimada?
5. Olti a'zoli geterotsiklik birikmalardan qaysi moddalarni bilasiz?
6. Kondensatlangan geterotsiklik birikmalarda qanday sikllar bo'lishi mumkin?
7. Alkaloidlar haqida nimalarni bilasiz?
8. Piriliy tuzlarining hosil bo'lish mexanizmi nimadan iborat?
9. Antotsianidlar qanday birikmalar qatoriga kiradi?
10. Antotsianid bo'yagichlar nima?

Tayanch so'z va iboralar

Geterosiklik birikmalar, furan, tiofen, pirrol, azollar, alkaloidlar, peridin, ftivazid, nikotin, konin, anabadin, diazinlar, purin, adenin, guanin, indol, xinolin, piran, piron, tokoferol, antotsianlar, antotsianidlar, kumarin.

XII-bob BIOLOGIK KIMYO ASOSLARI

Ma'ruza rejasi:

1. Oqsillar.
2. Fermentlar.

Bioorganik kimyo XX asrning ikkinchi yarimlarida «Organik kimyo» fanida alohida bo'lim sifatida ajrala boshladi. U hayot faoliyati jarayonlarida ishtirok etadigan organik birikmalar, metabolizm; biopolimerlar (oqsillar, polisaharidlar, nuklein kislotalar), bioregulyatorlar (fermentlar, garmonlar, vitaminlar va x.k.); sintetik biologik aktiv birikmalar (dori-darmonlar, o'stirish vositalari, gerbidsidlar va x.k.) larni o'rganadi. Tabiiy va sintetik biologik aktiv birikmalar, ularning tuzilishi bilan biologik faoligi o'rtasidagi bog'liqlik, ularning tana ichidagi va

tashqarisidagi kimyoviy o'zgarishlarni o'rganish bioorganik kimyo vazifasiga kiradi. Bu vazifalar – oragik birikmalarni ajratish, tozalash va tuzilishlarini tekshirishning hozirgi zamon usullari yaratilgandan so'ng xal qilindi.

Bioorganik kimyo yutuqlari biologik va fiziologiya fanlarining rivojlanishi bilan bog'liqdir. Bioorganik kimyo biokimyo, biofizika va boshqa fanlari bilan bevosita bog'liqlikda rivojlanadi.

Quyida biz bioorganik kimyoning eng muhim bo'limlari – oqsillar, uglevodlar, nuklein kislotalar, lipidlar, terpenlar haqida so'z yuritamiz.

12.1. Oqsillar

Oqsillar yoki proteinlar – murakkab, yuqori molekulali organik birikmalar bo'lib, o'zaro amid bog' bilan bog'langan aminokislotalar qoldiqlaridan tuzilgan. Bir xil oqsil tarkibiga turli xil aminokislotalar kirishi mumkin. Oqsil to'liq gidrolizgna uchraganda aminokislotalar hosil bo'ladi.

Inson, xayvon va o'simliklar tanasida oqsillar turli xil vazifalarni bajaradi. Ular tomir, pay, teri, suyak va boshqalar asosini tashkil qiladi, modda alamshinish va to'qimalar ko'payishida muhim vazifani bajaradi. Garmonlar, enzimlar, pigmentlar, antibiotiklar, toksinlar oqsil birikmalar bo'lib hisoblanadilar.

Oqsillar katta molekular massaga ega. Masalan, inson qoni zardobi albuminining molekular massasi 61500, qon zardobidagi γ -globulinining molekular massasi 153000, gemotsianiniki esa 6600000 ga teng.

Ko'pchilik oqsillar qattiq holda batiy vaklni (jun, ipak) saqlaydilar yoki kukun shaklida mavjud bo'ladilar.

Ayrim oqsillarni kristall shaklda olish mumkin.

Ko'pchilik oqsillar suvda, suyultirilgan kislota eritmalarida eriydilar. Deyarli barcha oqsillar ishqorlarda eriydilar. Hamma oqsillar organik erituvchilarda erimaydilar. Oqsil eritmaları kalloid xususiyatiga ega bo'lib, dializ usulida tozalanadi. Oqsillar eritmalarida suvda eruvchi organik erituvchilar (spirt, aseton va boshqalar), tuz eritmaları, kislotalar yordamida cho'ktiriladi. Cho'ktrishi vaqtida ko'pchilik oqsillar zanjirining konformatsiyasi o'zgaradi va erimaydigan holatga o'tadi. Bu jarayonga oqsilning denaturatsiyalanishi deyiladi.

Ko'pchilik oqsillar qizdirilganda ham denaturatsiyaga uchraydilar. Oqsillar qizdirish vaqtida o'zgarib ketishlari, ularni aniq suyuqlanish nuqtasiga ega emasliklari va xaydash mumkin bo'lmaganligi ularni ajratish va tuzilishini aniqlashda qiyinchilik tug'diradi.

Aminokislotalar kabi oqsillar ham amfoterlik xususiyatiga ega.

Izoelektrik nuqtaning holati oqsilning tarkibiga kiruvchi aminokislotalarning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Bu qiymat jelatinada 4,2; kazeinda 4,6; tuxum albuminida 4,5; gemoglobinda 6,8; bug'doy gliadinida 9,8; klupeinda 12,5 ga teng.

Oqsillarni kislota –asosliklaridagi farqdan foydalanib ularni elektroforez usuli bilan ajratiladi.

Barcha oqsillar optik faollikka ega. Ko'pchilik oqsillar yorug'likning qutiiblanish tekisligini chapga buradi.

Oqsillarni aniqlashda bir qator rangli reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir.

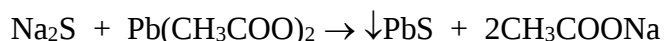
1. Ksantoprotein reaksiyasi. Oqsillarga azot kislotasi bilan ta'sir etilganda sariq rang hosil bo'ladi. Bu rang ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangga o'tadi. Bu reaksiya yordamida radikalida aromatik tabiatli halqalar tutgan α -aminokislota (fenilanilin, tirozin, gistidin, triptofan)lar aniqlanadi. Ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangning hosil bo'lishi fenol gidroksilning ionlanishi va anion bilan halqadagi π -elektronlar o'zaro ta'sirlanishining kuchayishi bilan tushuntiriladi.

2. Biuret reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy gidroksid eritmalari ta'sir ettirilsa, binafsha rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya peptid bog'li halqalar moddalarida sodir bo'ladi.



Agar mis sulfat tuzi ortiqcha miqdorda olinsa hosil bo'ladigan ko'k rangli mis-(II)-gidroksid binafsha rangni niqoblab, ko'rinishiga halal beradi.

3. Oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalarga sifat reaksiyasi. Tarkibida oltingugurt saqlagan α -aminokislotalar sistein, sistin, metionin bor oqsillar eritmasini ortiqcha natriy gidroksidi eritmasi bilan qaynatilib, so'ngra ungabir necha tomchi qo'rg'oshin asetat eritmasi qo'shilsa eritma qo'ng'ir-qora rangli bo'ladi yoki qora cho'kma hosil bo'ladi. Bunda oqsil tarkibidagi bo'sh bog'langan oltingugurt ishqor ta'sirida o'ziladi va natriy so'lfid hosil qiladi. Natriy sulfid qo'rg'oshin asetat bilan reaksiyaga kirishib, qo'rg'oshin sulfidning qora cho'kmasi hosil qiladi:



4. Erlix reaksiyasi. Triptofanni aniqlash uchun uning eritmasiga sulfat kislotasi ishtirokida para-dimetilaminobenzaldegid kushiladi. Bunda eritma kizil-binafsha rangga buyaladi. Boshqa α -aminokislotalar bu reaksiyani bermaydi. Bu reaksiyadan foydalanib, oksilning parchalanish mahsulotlarida triptofan miqdori aniqlanadi.

5. Millon reaksiya. Oksillarga simob nitratning nitrat kislotadagi eritmasi bilan ta'sir etilganda kizil rang hosil bo'ladi. Bu reaksiya tuzilishida fenol qoldig'i tutgan (tirozin bo'lgan) oksillar uchun xosdir.

Oksillarning sinflanishi. Oksillar ikki guruhga proteinlar (oddiy oksillar) va proteidlar (murakkab oksillar) ga bo'linadilar. Proteinlar gidrolizlanganda faqat aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Proteidlar gidrolizlanganda esa aminokislotalar bilan birga fosfor kislotasi, glyukoza, geterosiklik birikmalar va boshqalar hosil bo'ladi.

Proteinlar eruvchanligi va izoelektrik nuqtaning holatiga karab quyidagi guruhlarga bo'linadilar.

Albuminlar. Suvda eriydilar, qizdirilganda iviydilar. Tuzlarning to'yingan eritmalari ta'sirida chukadilar. Nisbatan katta bulmagan molekular massaga ega. Gidrolizlanganda katta miqdorda glikol hosil bo'ladi. Tuxum, kon, sut oksillar tarkibida uchraydilar.

Globulinlar. Suvda erimaydilar. Tuzlarning suyultirilgan eritmalarida eriydilar. To'yingan eritmalari ta'sirida chukadilar. Qizdirilganda iviydi. Tuxum, sut, kon, usimlik urug'lari tarkibida uchraydilar.

Protaninlar. Kuchli asosli xususiyatga ega bo'lib, tarkibida oltingugurt bo'lmaydi.

Oddiy aminokislotalardan tarkib topgan va kichik molekular massaga ega.

Balik ikresi, jinsiy garmonlar tarkibida uchraydilar.

Gistonlar. Kuchsiz asos xossasiga ega ega bo'lib, ko'pchilik murakkab oksillar tarkibiga kiradilar.

Skleroproteinlar. Suvda, tuzlar, kislota va ishqorlar eritmalarida erimaydilar. Bu guruh oksillar teri, jun, suyak, tirnok, shox, soch, ipak fibroini tarkibida uchraydilar. Ularning tarkibida ko'p miqdorda oltingugurt mavjud bo'ladi.

Proteidlar. Proteidlar oksilsiz kismning tarkibiga kura quyidagi guruhlarga bo'linadilar.

Nukleoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oksillar, asosan gistonlar va protaninlar bilan nuklein kislotalar hosil bo'ladi. Nuklein kislotalar uz navbatida uglevodlar, fosfor kislota va geterosiklik birikmalarga gidrolizlanadilar. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydilar, kislotalarda erimaydilar. Ular protoplazmalar, tukimalar va viruslar tarkibiga kiradilar.

Fosfoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oksillar bilan fosfor kislota hosil bo'ladi, kuchli kislotalik xususiyatiga ega. Kislotalar ta'sirida iviydi. Ularga sut kazeini taalluklidir.

Glyukoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oksillar bilan uglevodlar hosil bo'ladi. Suvda erimaydi. Suyultirilgan ishqor eritmalarida eriydi. Neytral xususiyatga ega. Qizdirilganda ivimaydi.

Xromoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan rangli moddalarni hosil qiladi. Ularga qon gemoglobini misol bo'ladi. Murakkab oqsillarning boshqa guruhlari ham ma'lum.

Oqsillarning tuzilishi. Oqsillar kislota yoki ishqorlarning suyultirilgan eritmaları bilan qizdirilganda gidrolizga uchraydilar. Buning natijasida α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Ayrim aminokislotalar bunda o'zgarib ketadilar.

Proteolitik fermentatemi (fermenti), (proteazalar), pesin (oshqozon fermenti), tripsin (oshqozon osti temiri fermenti), peptidalar (ichak fermentlari) oqsillari uchun kuchli gidrolitik vositalar bo'lib xizmat qiladilar. Har qaysi ferment alohida aminokislotalardan hosil bo'lgan peptid bog'ni parchalaydi.

Hozirgi vaqtda ko'plab murakkab bo'lmagan oqsillar aminokislotalar tarkibini aniqlaydigan usullar mavjud. Bular orasida xromatografiya alohida ahamiyat kasb etadi.

Oqsillar tarkibiga 25 ga yaqin turli aminokislotalar kiradi. Bu aminokislotalardan 8 tasi almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar deb atalib, ularni inson tayyor holda iste'mol qiladi. Agar, shu 8 ta aminokislotalardan birortasi inson iste'mol qilayotgan ovqat tarkibida yetarli darajada bo'lmasa, bu turli kasalliklarni kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Oqsillar gidrolizlanganda tabiiy aminokislotalar (ularni soni 22 ta) ning barchasi hosil bo'ladi. Turli oqsillardagi aminokislotalarni miqdori turlicha bo'ladi.

Suvda eriydigan oqsillar monodispers tuzilishga egalar. Chunki ular aniq aminokislota tarkibiga ega va bu aminokislotalar ma'lum tartib bilan bog'lanishida hosil bo'lgandir.

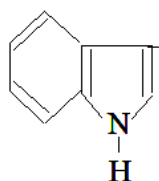
Oqsil molekulasida aminokislota qoldiqlari chiziqli peptid bogʻ bilan bogʻlangan. Oqsillarni aminokislotalar qoldigʻidan peptid bogʻ hosil qilib tuzilganligi haqida 1907 yilda Z. Fisher va Gofieystorlar fikr bildirganlar. Bir aminokislotaldagi karbosiklik guruh qoʻshni aminokislotalning aminoguruhi bilan taʼsirlanib, amid hosil qiladi. Alohida peptid qismlari bir-birlarida – NH – SO – SNR – dagi yon zanjirdagi guruh (R) lar bilan farq qiladilar:

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{O} & & \text{R}' & & \text{H} & & \text{H} & & \text{O} & & \text{R}' \\ & | & & | & & || & & | & & | & & | & & || & & | \\ \text{H} & - \text{N} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{N} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{N} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{OH} \\ & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | & & | \\ & \text{R} & & \text{H} & & \text{O} & & \text{H} & & \text{O} & & \text{R} & & \text{H} & & \text{O} \end{array}$$

100 gacha aminokislota qoldigʻi saqlagan birikmalar peptidlar 100 tadan ortiq aminokislota qoldigʻi saqlagan birikmalar oqsillar deb ataladi..

Aminokislotalarning birikish tartibi ularning ikki tarafida molekulalarni ajratib olish bilan aniqlanadi. Buning uchun aminokislotalar gidrolizga barqaror boʻlgan birikmalarga aylantiriladilar. Shu usul bilan koʻpchilik oddiy oqsillar misulin, inoglobulin, ribonukleazalar va boshqalarning tuzilishlari aniqlangan. Juda koʻp oqsillar uchun aminokislotalarning qaytarilish tartibi aniqlangan.

Oqsillarda topilgan α- aminokislotalar

Аминокислоталарнинг формуласи	Номи	Кискартирилган номи
$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	глицин	Gly
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	аланин	Ala
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	валин	Val
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	лейцин	Leu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	изолейцин	Ile
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	фенилаланин	Phe
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	аспарагин	Asn
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	глутамин	Gln
 $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	триптофан	Trp

Izoh: Yulduzcha bilan almashtirib boʻlmaydigan aminokislotalar belgilangan.

Murakkab oqsillar yoki polipeptidlardagi aminokislotalarning bogʻlanish tartibini aniqlashda ular avval qisman gidrolizga uchratiladilar va gidrolizga uchragan molekulalarning «ulanish» joylari aniqlanadi.

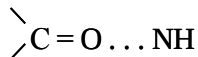
Hozirgi vaqtda oqsillarning aminokislota tarkibimaxsus xromatograflar yordamida aniqlanmoqda.

Oqsillarning aminokislota qoldiqlaridan peptid bogʻ hosil qilib bogʻlanishiga ularning birlamchi tuzilishi deyiladi.

Uglevodlardan farq qilib, oqsillarning birlamchi tuzilishi har qaysi organizm uchun oʻziga xos tuzilishga ega boʻladi. Masalan, insulin gormoni 51ta α -aminokislota qoldigʻidan 2 ta zanjir hosil qilgan va disulfid koʻrigi hosil qilib tuzilgan boʻlib, turli jonzorlarda turlicha tarkibga ega boʻladi.

Oqsillarning ikkilamchi, uchlamchi va toʻrtlamchi tuzilishi

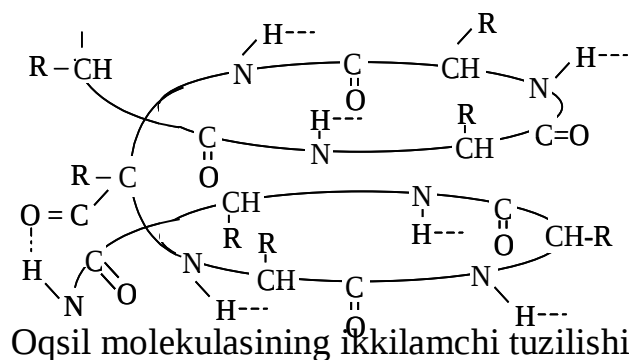
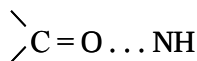
Hozirgi vaqtda oqsil molekulalarinig bir yoki bir necha peptid zanjirlaridan tashkil topganligi aniqlanilgan. Oqsil molekulasini peptid bogʻlar orqali



tuzilganligiga uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Oqsil molekulalarida peptid zanjirlar yoki vodorod bogʻlar

yoki disulfid bogʻlar – S–S – orqali bogʻlangan boʻladi. Oqil molekulasining polipeptid zanjirida α - aminokislota qoldiqlari maʼlum tartibda joylashadi. Bu oqsil moddalar molekulasi tuzilishining birinchi tartibi yoki oqsillarning birlamchi tuzilish deb ataladi.

Oqsil molekulasining birlamchi tuzilishi ularning hamma xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirning fazoda joylanishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining oʻzaro joylashuviga mos ravishda polipeptid zanjir odatda spiralsimon buralgan boʻladi. Bu oqsil molekulasi tuzilishining ikkinchi tartibi yoki oqsillarning ikkilamchi tuzilishi deyiladi. Chpiralning mustahkamligi uning qoʻshni oʻramlaridagi SO va NH guruhlarorasiida vodorod bogʻlanishning hosil boʻlishi bilan aniqlanadi.



Polipeptid zanjirda spiral holatda oʻralgan aminokislota radikallari spiralning tashqi tomoniga yoʻnalgan boʻladi. Bu esa uchlamchi tuzilishning hosil boʻlishi

uchun ahamiyatli. Oqsil molekulasidagi ayrim ferment (bo‘lak)larning o‘zaro ta’sirlashuviga uning uchlamchi tuzilishi deyiladi. Hamma vaqt ham barcha polipeptid zanjirlar spiralsimonlashmagan. Turli oqsillar har xil darajada chpirallanganligi bilan ifodalanadi. Oqsillarda spirallanish darajasi 11 dan 100 %gacha bo‘lishi aniqlangan.

Ba’zi bir oqsillar, masalan, soch keratini cho‘zilgan α -spirallar shakli chiziqsimon shaklga yaqinlashadi. Qo‘shni molekulalar orasida molekulalararo vodorod bog‘lanishlar vujudga keladi. Oqsillarning bunday ikkilamchi tuzilishi β -tuzilish deb ataladi.

Ba’zi bir murakkab oqsillar molekulasida ularning uchlamchi va hatto to‘rtlamchi tuzilishi ham mavjud bo‘ladi. Uchlamchi tuzilish polipeptid zanjiriga birikkan funksional guruhlarining o‘zaro ta’siri natijasida saqlanib turadi. Masalan, karboksil –SOON-guruhlar bilan amino - NH_2 -guruhlar tuz ko‘prigini, oltingugurt atomlari disulfid –S–S- ko‘priklarni hosil qiladi. Gidroksil –ON- va karbokisl –SOON-guruhlar murakkab efir ko‘priklarini hosil qiladi. Ya’ni polipeptid zanjirdagi funksional guruhlar o‘zaro ta’sirlanib, fazoda ma’lum shaklni egallaydilar, oqsilni uchlamchi tuzilishini hosil qiladilar. Uchlamchi tuzilishning fazoda joylashuvi o‘ziga xos biologik faollikni ifodalaydi.

Bir nechta uchlamchi tuzilishga ega bo‘lgan polipeptidlardan tashkil topgan birikmalarga to‘rtlamchi tuzilishli oqsillar deyiladi. Molekulasidagi hamma uchlamchi tuzilishli polipeptid zanjirlari birgalikda yagona oqsil moddaning hususiyatini aks ettiradi. To‘rtlamchi tuzilish alohida-alohida polipeptid zanjirlar orasidagi vodorod bog‘lanishlar va gidrofob o‘zaro ta’sirlanishlar hisobiga soqlanib turadi. Oqsillar yuqori shaklda rivojlangan organik birikmalardir.

Polipeptidlar va oqsillarning sintezi haqida tushuncha

Oqsillarni sintetik usulda olish muammosi juda katta nazariy, amaliy va falsafiy ahamiyatga ega.

Oqsillarni sintez qilish ularning tuzilishiga o‘xshash bo‘lgan polipeptidlarni sintez qilishdan boshlanadi. Oqsil molekulasini sintez qilish juda mushkul masala. Masalan, 20 ta aminokislota qoldig‘idan tuzilgan polipeptidni sintez qilishda, agar, har bir bosqichda peptid hosil bo‘lish unumi dastlabki mahsulotga hisoblanganda $0,9^{10} \cdot 100 = 12\%$ ni tashkil etadi.

Oddiy polipeptidlar kristall moddalar bo‘lib, suvda yaxshi eriydi, spirtga esa deyarli erimaydi. Ular uchun Bnuro reaksiyasi xosdir. Poliipeptidlar oqsillar kabi inson, hayvon va o‘simliklar hayot faoliyatida muhim rol o‘ynaydilar. Ular oqsillarning qismli gidrolizlanishi natijasida hosil bo‘ladi.

Poliipeptidlarning sintezi turli usullar bilan amalga oshirilishi mumkin. Bu usullardan eng oddiylarini E. Fisher va Abdergaldenlar asrimizning boshlarida takif etganlar. Keyingi yillarda murakkab polipeptidlarni olishga imkon beradigan yangi usullar yaratildi.

Poliipeptidlarning sintezi uch bosqida amalga oshiriladi.

1. Amin- yoki karboksil guruhi himoyalangan aminokislotalarni hosil qilish.
2. Peptid bog‘lar hosil qilish.
3. Himoyalovchi guruhni ajratib olish.

Birinchi bosqich. Amino- yoki karboksil guruhini vaqtincha himoyalash aminoksilotalarni kerakli tartibda ketma-ket biriktirish imoknini beradi. Ikki asosli aminoksilotalar uchun qo'shimcha ikkinchi karboksil guruhini himoyalash, diaminoksilotalar uchun esa qo'shimcha ikkinchi aminoguruhni himoyalash va sulfgidril (SN-) guruh saqlovchi aminoksilotalar uchun esa bu guruhni himoyalash talab etiladi. Himoyalovchi guruhlar sintez sharoitiga barqaror bo'lishlari, ularni kiritilishi aminoksilotalarda rasenat hosil qilmasligi kerak. Aminoguruhlarini himoyalash uchun quyidagi guruhlardan foydalaniladi.

Karbobenzoil guruh – $S_6N_5SN_2OSO-$. Bu guruh karbobenzoil-xlorid – $S_6N_5SN_2OSOSl$ yordamida kiritiladi va kattalitik gidrogenlash yoki ammoniy bromidning suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

n-toluolsulfanil (tozil) $nCH_3 - C_6H_4 - SO_2-$ guruhi. Bu guruh n-toluolsulfoxlorid $nCH_3 - C_6H_4 - SO_2 - Cl$ yordamida kiritiladi va vodorod yodid hamda fosfoni yodid aralashmasi yordamida ajratiladi.

Trifenilmetil $(C_6H_5)_3S-$ guruhi trifenilxlorometan $(C_6H_5)_3SCl$ yordamida kiritiladi va kattalitik gidrogenlash orqali ajratib olinadi.

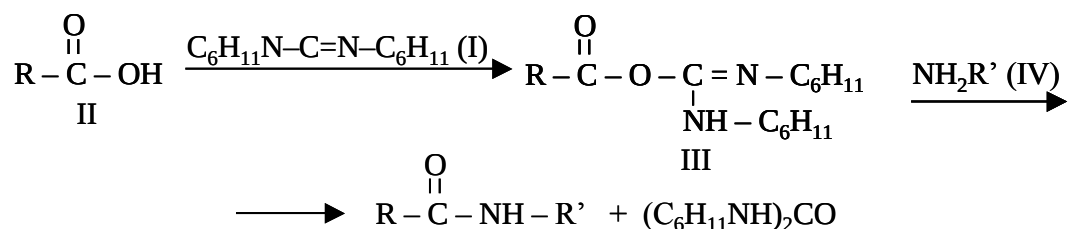
Uchlamchi butoksikarbonil $(SN_3)_3S-O-SO-$ guruhi, karbouchlamchi butilazid $(SN_3)_3S-O-SO-N_2 -$ yordamida kiritiladi va vodorod bromidning sirka kislotadagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

Karboksiguruhini himoyalash uchun asosan ular metil-uchlamchibutil, etil-, benzil efirlariga, amidlar, gidrazidlarga aylantiriladilar.

Sulfogidril guruhini himoyalashning eng qulay usuli uning vodorodini benzil guruhiga aylantirish hisoblanadi, bu guruh natriy metallining suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida juda oson ajratib olinadi.

Ikkinchi va uchunchi bosqichlar.

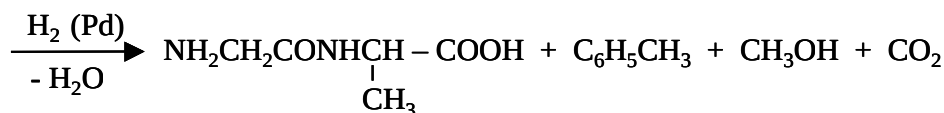
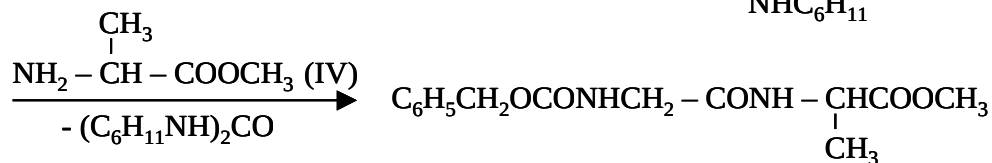
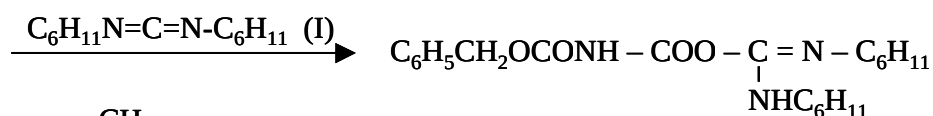
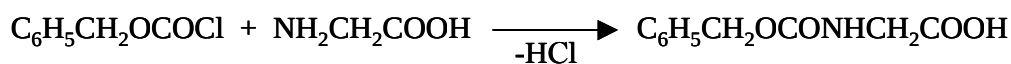
Yuqori polipeptid va oqsillar sintezida juda ko'p usullardan foydalaniladi. Bu usullar orasida karbodiimid usuli eng qulay usul hisoblanadi. Disiklogeksil – garbondiimid (I) komponentning konsentrlangan eritmasiga qo'shiladi. Aminoguruhi himoyalangan aminokislota (II) bilan ta'sir etish natijasida o'atsillangan disiklogeksilmocheivna (III) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan birikma (III) juda osonlik bilan aminoksilota efiri (IV) bilan ta'sirlanadi va dipeptid (V) ni hosil qildadi. Qiyin eriydigan disiklogeksilmochevina (VI) peptid tarkibidan oson ajratib olinadi:



Bu yerda R-aminoksilota radikal.

Aminoguruh karboksixlorid – $S_6N_5SN_2OSOSl$ yordamida himoyalaniishi mumkin. Benziloksikarbonil guruhi kattalitik qaytarilish orqali oson ajratib olinadi.

Barcha o'zgarishlar ketma ketligini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



Yangi usullardan foydalanish natijasida oqsillar sintezida sezilarli muoffaqiyatlarga erishildi. 1954 yildan boshlab murakkab polipeptidlarni oʻzida saqlana qator garmonlar sintez qilina boshlandi. 8ta aminokislota qoldigʻidan tashkil topgan garmon oksitotsin, 30 ta aminokislota qorldigʻidan tashkil topgan insulin garmoni va boshqalar sintez usulida hosil qilindi.

Oʻsimliklar organizmida oqsillar anorganik birikmalardan enzimlar yordamida; xayvon va insonlar organizmida esa aminokislotalardan sintez qilinadilar.

Inson yoki xayvon organizmlari almashtirib boʻlmaydigan aminokislotalarni yetarli miqdorda qabul qilmasligi turli kasalliklar kelib chiqishiga sabab boʻladi.

12.2. Fermentlar

Fermentlar xujayrada organik birikmalarning sintezi va parchalanishida mahsus biokatalizatorlar vazifasini bajaradilar. Fermentlar katalizatorlar sifatida juda katta faollikni namoyon qiladilar. Ular tashqi taʼsirga oʻta sezgir boʻladilar. Xujayradagi har bir molekulasi supstratning bir necha million molekulasini oʻzgarishga uchrata oladi.

Fermentlar uzlarning kimyoviy tabiatlariga koʻra oddiy yoki murakkab oqsillardan tashkil topganlar. Ularning kofaktor yaʼni oqsil boʻlmagan qismini metal ionlari yoki organik birkmalar tashkil etadi.

Fermentlarning faolligi ular bilan bevosita bogʻlanmagan – kofermetlarga bogʻliq boʻladi. Kofermentlar sifatida inson organizmi ovqat orqali qabul qiladigan darmondorilar (riboflavin, tianin, pantaten kislota, nikotinamid kabilar hizmat qiladi). Fermentlar harakatiga xalaqit qiluvchi moddalar ham maʼum boʻlib, bular fermentativ zaharlar yoki ingibitor deb ataladi.

Fermentlar ioni ular taʼsirida oʻzgaruvchi substratga azo- qoʻshimchasi qoʻshish orqali keltirib chiqariladi (peptizaza, karboksilaza, metaza, amilaza va boshqalar). Fermentlarni nomlashda emperik va sistematik nomenklaturadan ham foydalaniladi.

Fermentlarni oʻrganish biologiya, fiziologiya va bioximiyadan tashqari kimyo sanoati uchun ham katta ahamiyatga ega. Juda koʻp fermentlar xujayradan tashqarida ham faollik koʻrsatadilar. Ular yordamida sanoat miqyosida etil va butil spirtlari, sirka, sut, limon kislotalar, sorbit, darmondorilar va boshqalar ishlab chiqariladi. Fermentlar ishtirokida boruvchi jarayonlar nonvoychilik va

qandolatchilik sanoatida, vino va pivo tayyorlashda, teri oshlashda va boshqa sohalarda keng qoʻllaniladi.

XIII-bob UGLEVODLAR

Ma'ruza rejası:

1. Uglevodlarning tuzilishi va sinflanishi
2. Monosaharidlar
3. Disaharidlar
4. Polisaharidlar

Tabiatda organik birikmalarning shunday katta bir guruhi mavjudki, ularning tarkibida uglerod atomi bilan suv ma'lum bir nisbatda bo'ladi, ya'ni $S_n(H_2O)_m$. Bular oksilaldegidlar yoki oksiketonlarga o'z xususiyatlari bilan yaqin turadilar.

Uglevodlar 2 katta guruhga bo'linadilar: 1) monosaharidlar (monozlar) va 2) polisaharidlar (poliozlar). Polisaharidlar o'z navbatida ikkiga – shakarsimon (oligosaharidlar) va shakarga o'xshamagan polisaharidlariga bo'linadi.

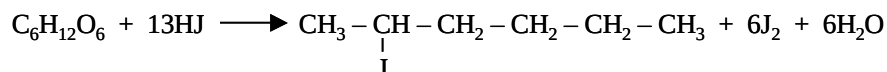
13.1. Monosaharidlar (monozlar)

Monozlar uglevodlarning eng oddiy vakillari hisoblanadi. Tabiatda ikki xil monozlar keng tarqalgan: pentozalar – $S_5N_{10}O_5$ va geksozalar – $S_6N_{12}O_6$. Monozlar oksialdegid (aldozalar) va oksiketonlar (ketozalar) ko'rinishida mavjud bo'ladilar.

Geksozalarning tabiatda ikki turi – glyukoza va fruktoza keng tarqalgan. Glyukoza oksialdegid, fruktoza esa oksiketon hisoblanadi.

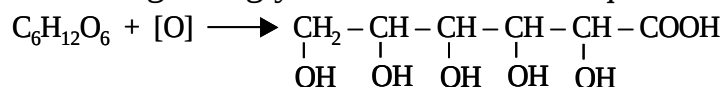
Monozlarning tuzilishi. Glyukoza va fruktoza tuzilishini quyidagi reaksiyalar yordamida isbotlangan:

1. Glyukoza va fruktoza vodorod yodid bilan qaytarilganda 2-yodgeksan hosil bo'ladi:



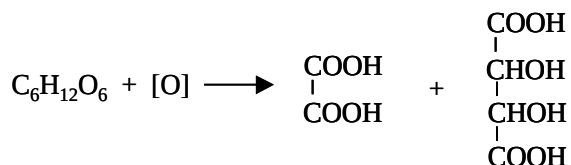
Bu glyukoza va fruktoza molekulasining to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilganligini ko'rsatadi.

2. Glyukoza oksidlanganda glyukon kislotani hosil qiladi:



Bu reaksiya glyukozaning tuzilishida aldegid guruhini borligini isbotlaydi.

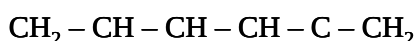
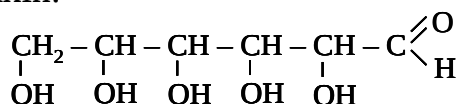
Fruktoza oksidlanganda vino va shavel kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



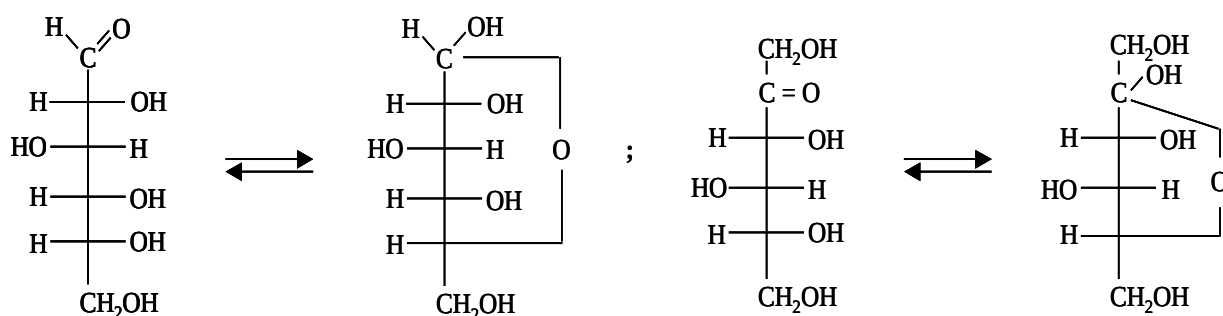
Bu fruktozaning tuzilishida keton guruhi borligini isbotlaydi.

Glyukoza va fruktoza 5 molekula sirka angidridi bilan ta'sir etib pentatsetil fruktozani va pentatsetil glyukozani hosil qiladi.

Bu ularning molekulasida 5 ta gidroksil guruhi borligidan dalolat beradi. Yuqoridagilarga asoslanib, glyukoza va fruktoza uchun quyidagi tuzilish formulalarini yozish mumkin:

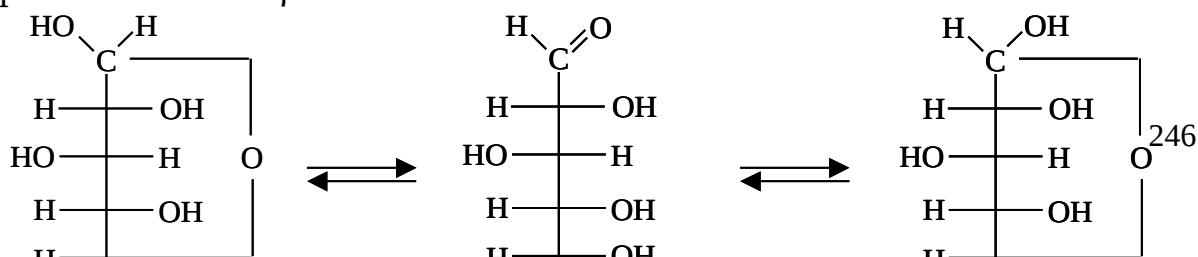


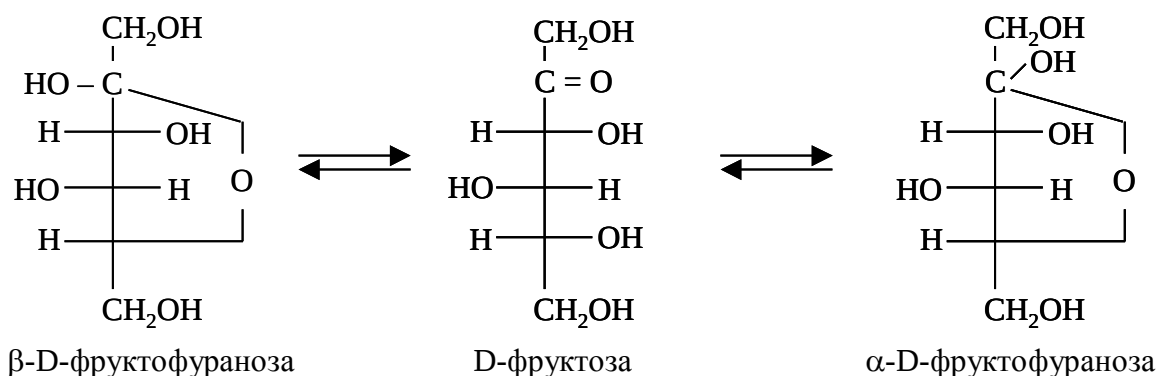
Yuqoridagi formulalarga ko'ra, glyukoza va fruktoza aldegid va ketonlar xossalarini takrorlashlari kerak edi, lekin ular aldegid ketonlar uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, glyukoza va fruktoza NaHSO_3 , fuksinsulfit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. glyukoza va fruktozadagi 5 ta $-\text{ON}$ guruhi bir xil xususiyatga ega bo'lishi kerak edi. Lekin ulardagi bitta $-\text{ON}$ guruhi qolgan 4 tasidan farq qiladi. Glyukozaga SH_3J va AgO_2 ta'sir ettirilganda pentametilglyukoza hosil bo'lsa, CH_3OH va HCl ta'sir ettirilganda monometilglyukoza hosil bo'ladi. glyukoza va fruktoza alkillanganda ulardagi aldegid va ketonlarga xos xususiyatlar yo'qoladi. Yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslanib glyukoza va fruktoza molekulalarini yarim atsetallar ko'rinishida yozish mumkin bo'ladi:



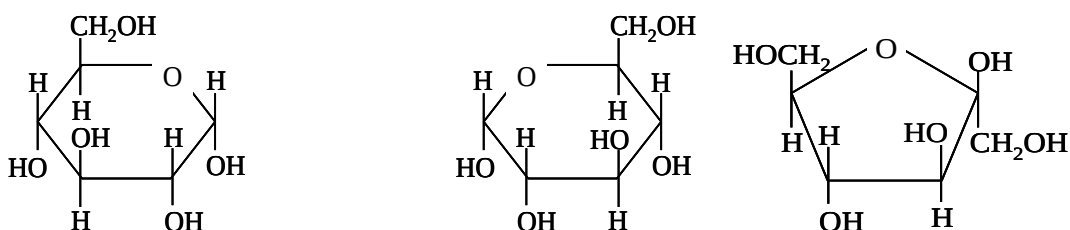
Yarimatsetallar α -, β -, γ - va δ -holatlardagi gidroksil guruhi hisobiga hosil bo'lishlari mumkin. δ -holatdagi gidroksillar hisobiga hosil bo'lgan yarimatsetallar barqaror bo'ladi. Karbonil guruhidagi kislorod va 5-uglerod atomidagi gidroksil vodorodi hisobiga hosil bo'lgan gidroksil guruhi glyukozid gidroksili deyiladi. Agar glyukozaning ochiq zanjirli tuzilishida 4 ta simmetrik uglerod atomi bo'lib, u 16 ta optik izomer hosil qila olsa, yarimatsetal shaklida 5 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lib, u 32 ta optik izomer hosil qila oladi.

6-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma piran, 5-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma furan deb atalganligi sababli glyukoza va fruktoza hosil bo'lgan siklik yarimatsetallarni nomlashda ularni piran yoki furanning hosilalari deb qaraladi. Glyukozid gidroksili yuqoridagi tetraedrning o'ng tomonida bo'lsa α , chap tomonida bo'lsa β harflari bilan ko'rsatiladi.

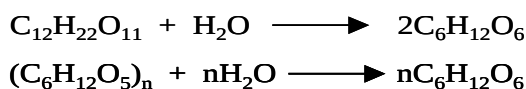




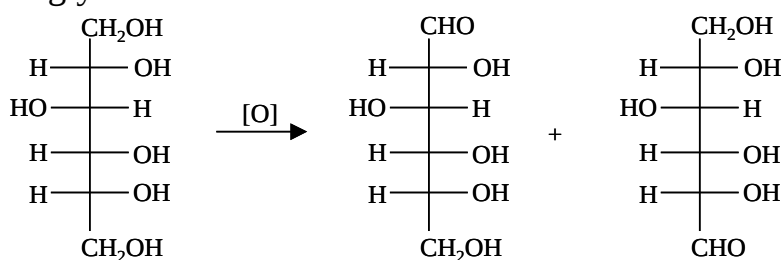
D va L harflari bu yerda konfiguratsiyani belgilaydi. + va – ishoralari esa burishni ifodalaydi. Monosaharidlar molekulasini ifodalashda Xeours taklif etgan perspektiv formulalardan foydalanish mumkin.



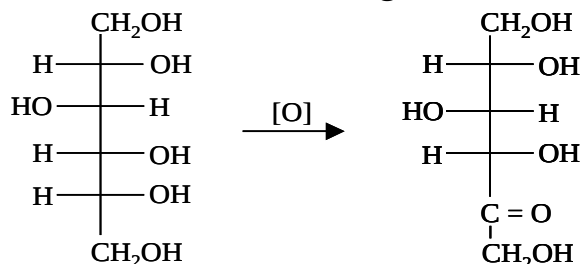
Monosaharidlarning olinish usullari. 1. Di- va polisharidlar gidrolizlanganda monosaharidlar hosil bo‘ladi:



2. Ko‘p atomli spirtlarni oksidlaganda monosaharidlar hosil bo‘ladi. Masalan, D-sorbit oksidlanganda qaysi SN₂ON – ni oksidlanishiga qarab D-glyukoza yoki L-glyukoza hosil bo‘ladi:



D-sorbitni enzimlar ishtirokida oksidlanganda ketosorboza hosil bo'ladi:

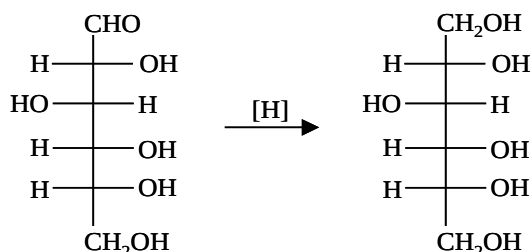


Bulardan tashqari, monosaharidlarni oksinitril sintezi yordamida hosil qilish mumkin. Buni biz monosaharidlarning kimyoviy xossalarida ko'rib o'tamiz.

Fizik xossalari. Monosaharidlar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi shirin ta'mga ega. Optik jihatdan faol.

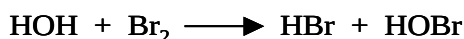
Kimyoviy xossalari. Monosaharidlar spirtlarni, karbonilli birikmalarni va yarimatsetallarni xossalarini takrorlaydilar.

1. Monosaharidlarning qaytarilishi. Monosaharidlar vodorod, litiy alyuminiy gidrid, natriy bor gidrid ta'sirida qaytarilganda ko'p atomli spirtga aylanadilar.



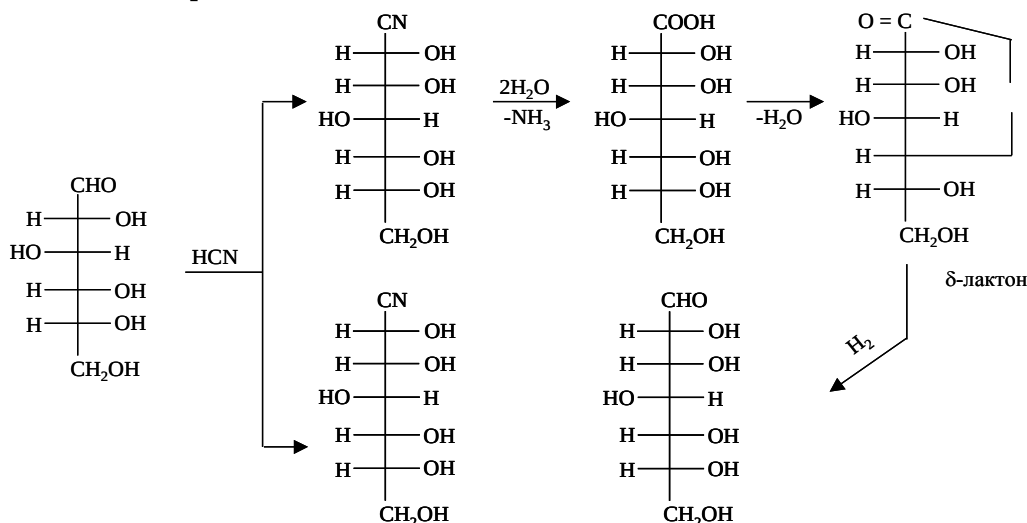
2. Monosaharidlarning oksidlanishi. Monosaharidlar oksidlanganda bir yoki ikki asosli oksikislotalarni hosil qiladilar.

Oksidlovchi sifatida gipoxlorid yoki gipobromid kislotalardan foydalaniladi:

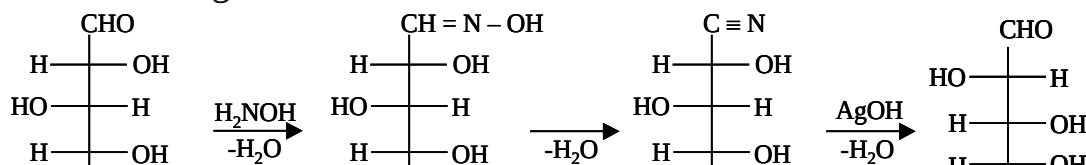


Ajralib chiqadigan NVr kalsiy yoki bariy karbonat bilan neytrallanadi.

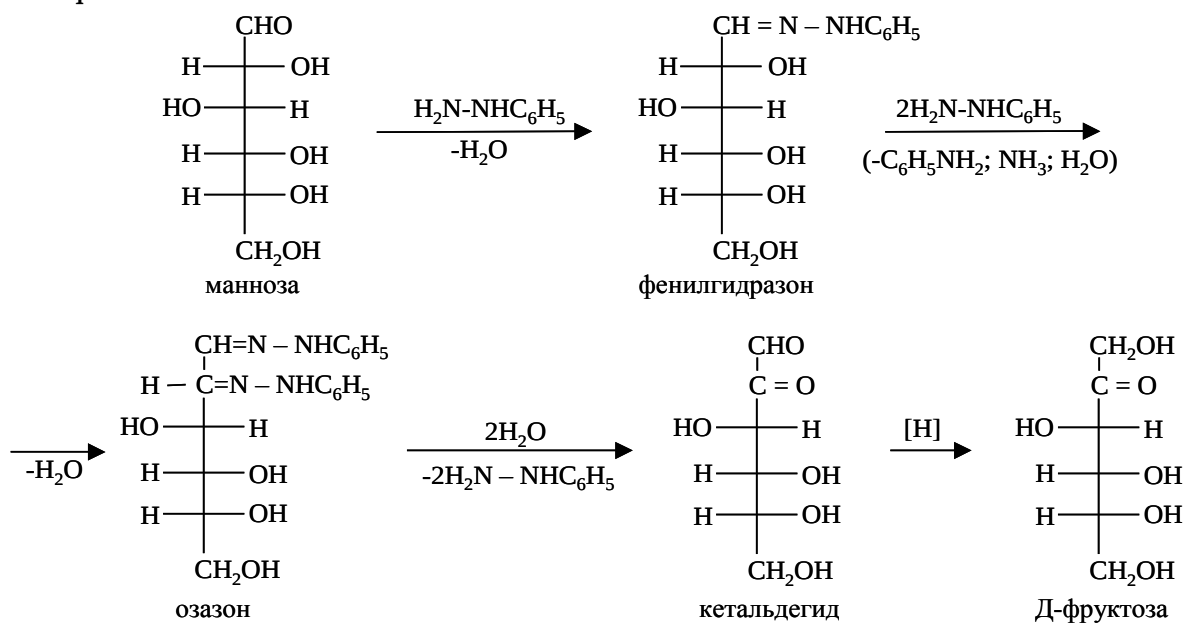
3. Oksinitril sintezi. Bu reaksiya yordamida quyi monosaharidlardan yuqori monosaharidlar hosil qilish mumkin. Buni gyulkozadan D-geptoza hosil qilish misolida ko'rib chiqamiz:



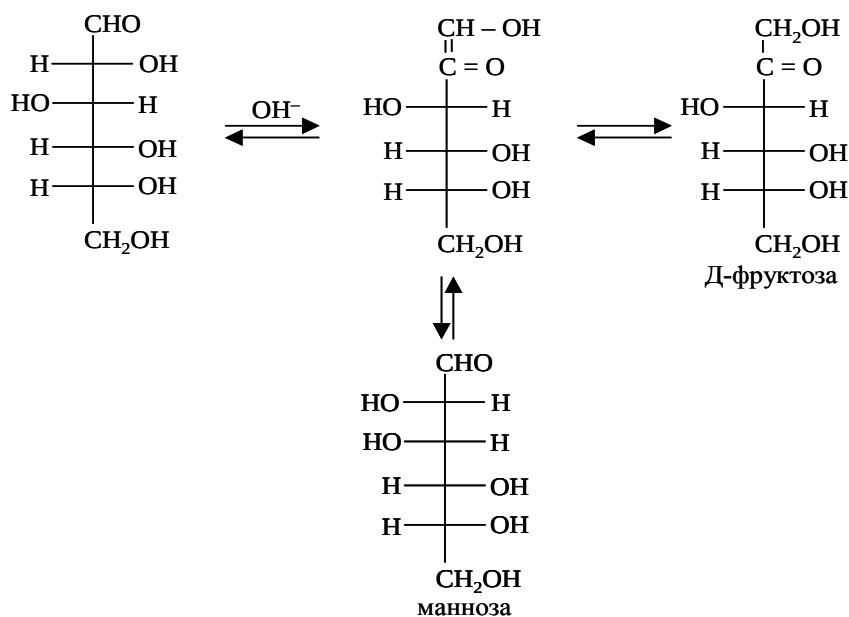
4. Giroksiaminnig ta'siri. Bu reaksiya yordamida yuqori monosaharidlardan quyi monosaharidlarga o'tish mumkin bo'ladi:



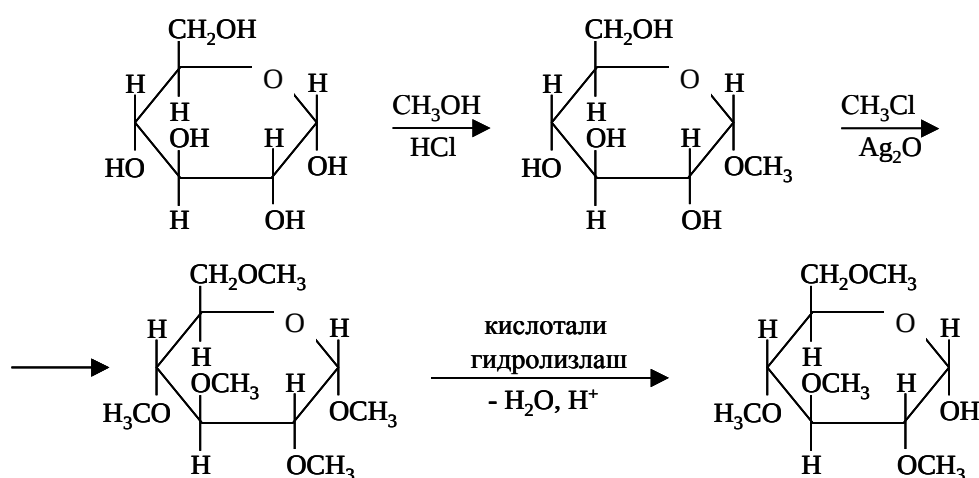
5. Fenilgidrazin ta'siri. Bu reaksiya yordamida aldozalardan ketozalarni hosil qilish mumkin:



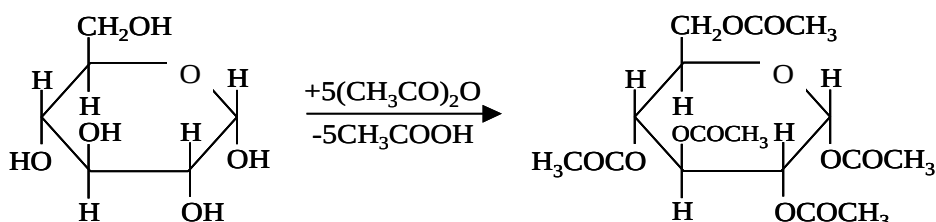
6. Ishqorlar ta'siri. Monosaharidlarga ishqorlar ta'sir ettirilganda izomerlanadilar. Masalan, glyukoza ishqor ta'sirida foruktoza va mannozga izomerlanadi



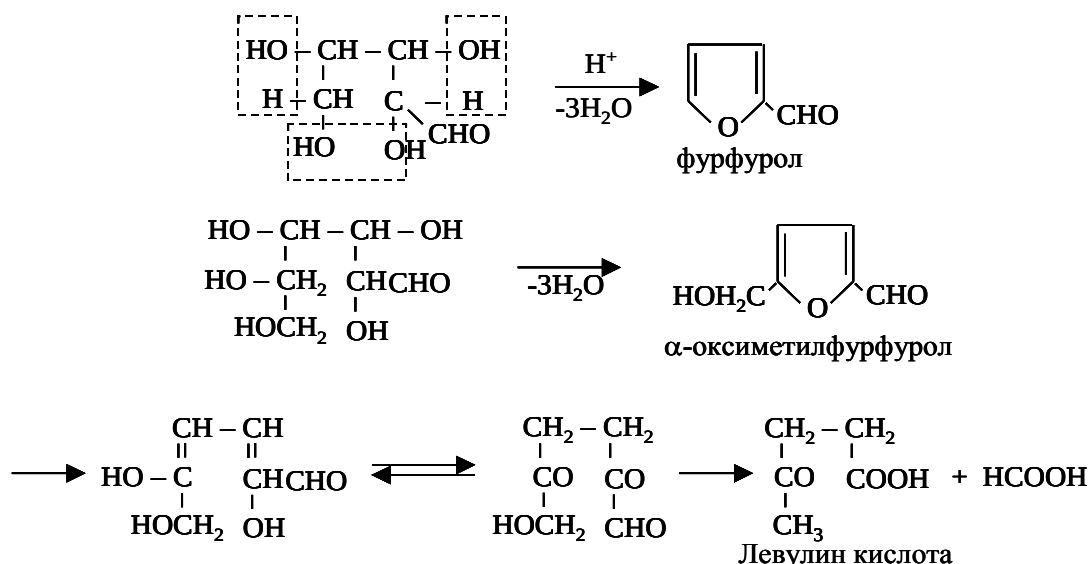
7. Alkillash reaksiyasi. Monosaharidlar alkillanganda ular yarimatsetallar shaklida reaksiyaga kirishadilar, ularga metil spirti bilan xlorid kislota aralashmasi ta'sir ettirilganda alkillash glyukozid gidroksili hisobiga boradi. Metil xlorid bilan kumush oksidi aralashmasi ta'sir ettirilganda esa qolgan 4 ta gidroksil guruhi alkillanadi va pentametil-D-glyukozani hosil qiladi.



8. Glyukozaga sirka angidridi bilan ta'sir ettirilganda pentaatsetilgyukoza hosil bo'ladi:



8. Degidratlash reaksiyasi. Pentozalarga suyultirilgan sulfat kislota qo'shib qizdirilganda furfurol, geksozalardan oksimetilfurfurol hosil bo'ladi. Oksimetilfurfurol beqaror bo'lganligi sababli gidrolizlanib lavulin kislotaga aylanadi:



10. Monosaharidlarning bijg'ishi. Monosaharidlar fermentlar ishtirokida bijg'iganda oxirigi mahsulot sifatida ishlatilayotgan fermentning turiga qarab etil spirti, atseton, glitserin va boshqa mahsulotlar hosil ulishi mumkin:

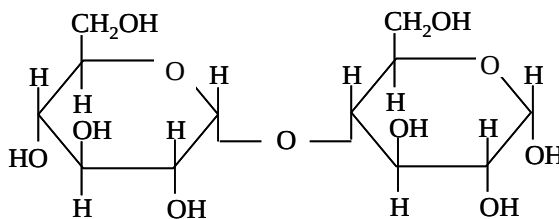


Monosaharidlar oziq-ovqat sanoatida ahamiyatga ega.

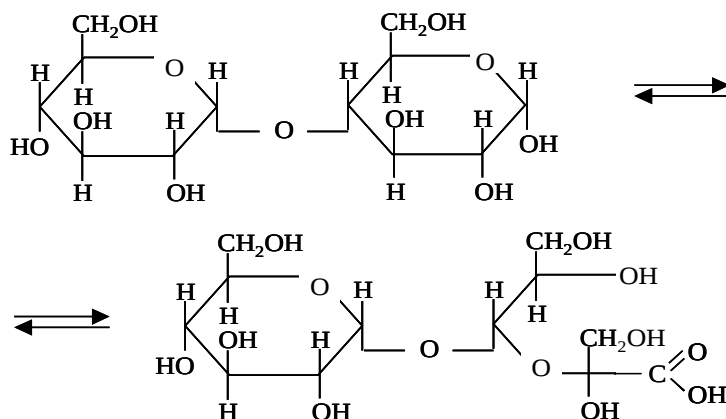
13.2. Oligosaharidlar. Disaharidlar.

Disaharidlar (biozlar) gidrolizlanganda ikki molekula monosaharidlarni hosil qiladilar. Disaharidlar ikkiga – qaytariladigan va qaytarilmaydigan disaharidlarga bo'linadilar.

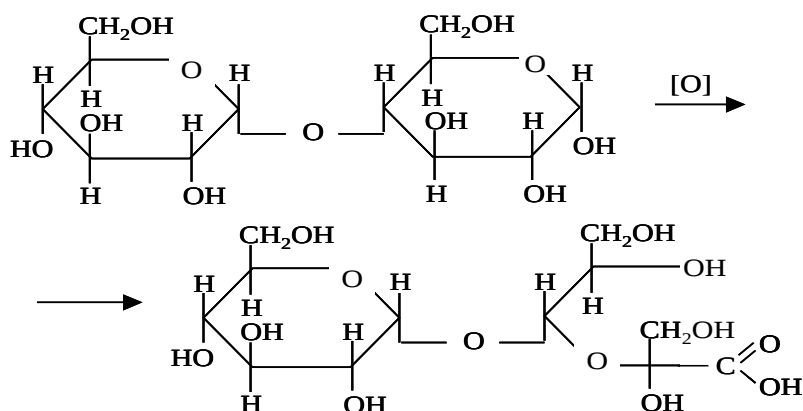
Qaytarilmaydigan disaharidlarga tregaloza (qo'ziqorin shakari) misol bo'ladi. Bu disaharid tautomeriyaga uchramaydi. Chunki efir bog'i ikkita glyukozid gidroksili hisobiga hosil bo'lgan.



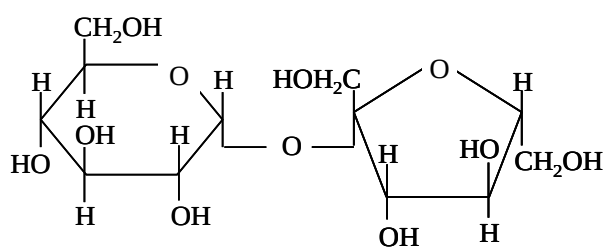
Qaytariladigan disaharidlarga mal'toza misol bo'ladi (solod shakari):



Maltoza tautomeriyaga uchray oladi. Chunki efir bog‘ hosil bo‘lishida faqat bitta glyukozid gidroksili ishtirok etadi. U ochiq aldegid guruhini saqlaydi. Shuning uchun karbonil guruhi uchun xos bo‘lgan reaksiyalarni barchasiga kirisha oladi.



Disaharidlar orasida saharoza (qand lavlagi shakari, shakar-qamish shakari) tabiatda keng tarqalgan. U qand lavlagidan (quruq lavlagidan tarkibida 28% gacha saharoza bor), shakar-qamishdan olinadi. Saharoza fruktoza bilan glyukozadagi glyukozid gidroksillari hisobiga suv chiqib ketishi natijasida hosil bo‘lgan qaytarilmaydigan disaharid:



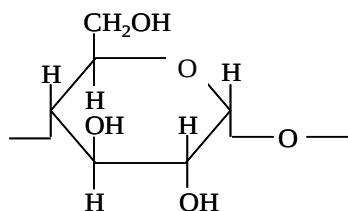
Saharoza gidrolizlanganda glyukoza va fruktoza hosil qiladi.

O‘ngga buruvchi saharoza gidrolizlanganda burish burchagini o‘zgartiradi va chapga buruvchi fruktoza va o‘ngga buruvchi glyukoza aralashmasi hosil bo‘ladi. Bu xodisaga inversiya deyiladi. Hosil bo‘lgan aralashmani esa – sun’iy asal yoki invert shakar deyiladi. Inversiya katalizatori bo‘lib fermentlar va kislotalar xizmat qiladi.

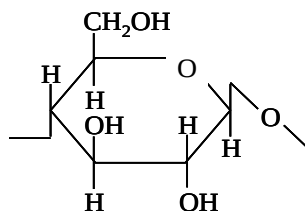
13.3. Shakarga o‘xshamagan polisaharidlar

Shakarga o‘xshamagan disaharidlardan kraxmal va sellyuloza tabiatda keng tarqalgan. Ular glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Polisaharidlarning molekulasini hosil bo‘lishida glyukozid va uglevodorodlardagi gidroksil guruhlari ishtirok etadi. Ayrim hollarda oltinchi gidroksil ham qatnashishi mumkin.

Kraxmal va sellyuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ yoki $[C_6H_7O_2(ON)_3]$ umumiy formula bilan ifodalanadi.



Крахмал элементлар
звеносининг тузилиши

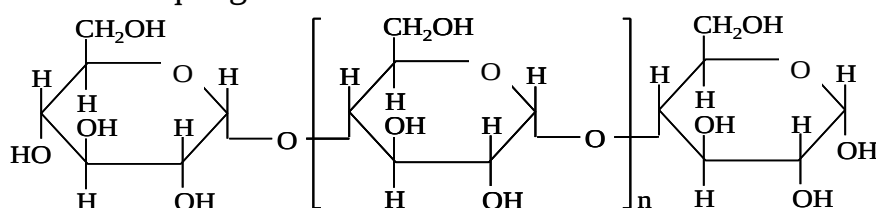


Целлюлоза элементлар
звеносининг тузилиши

Kraxmal oʻsimliklar (kartoshka, don mahsulotlari va boshqalar) da yigʻilgan. Texnikada kartoshkadan olinadi. Oq kukun modda. Qaytaruvchanlik hususiyatiga ega emas. Kraxmal gidrolizlanganda eriydigan kraxmal dekstrinlar malʼtoza hosil boʻladi. Katalizator sifatida solood fermenti ishlatilsa maltoza, sulfat kislotasi ishlatilsa glyukozaga gidrolizlanadi.

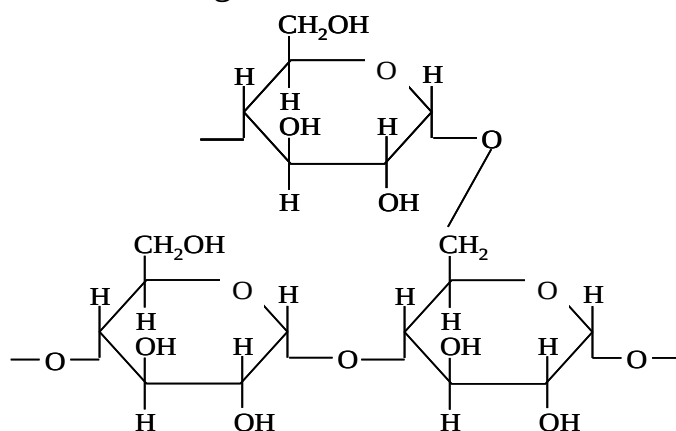
Kraxmal ikkita polisaharid – amiloza (20 – 30%) va amilopektin (70 – 80%) dan tashkil topgan.

Amiloza 1,4-bogʻ bilan bogʻlangan bir necha yuz glyukoza qoldigʻidan tashkil topgan va tarmoqlangan emas:



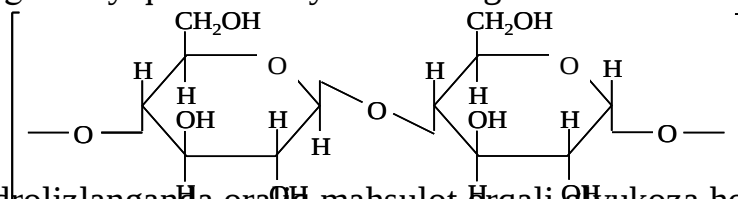
Amilopektin yuksak darajada tarmoqlangan molekula boʻlib, 20 dan 25 tacha α -1,4-bogʻ bilan bogʻlangan glyukoza qoldigʻidan tashkil topgan, ayrim zanjirlari α -1,6-bogʻlar bilan bogʻlangan.

Amilopektin molekulasining tuzilishi.



Kraxmal oziq-ovkat mahsulotlari tarkibiga kiradi. Yelimlar tayyorlashda, glyukoza olishda ishlatiladi.

Sellyuloza. Sellyuloza tabiatda keng tarqalgan. Oʻsimlik toʻqimlari sellulozadan tashkil topgan. Paxta, filtr qogʻoz tarkibida 96% gacha selluloza boʻladi. Yogʻochning asosiy qismini selluloza va lignin tashkil etadi:



Sellyuloza gidrolizlanganda oraliq mahsulot orqali glyukoza hosil boʻladi. Sellyuloza Shveyser reaktivi (mis oksidining ammiakdagi eritmasi)da, rux xloridning toʻyinmagan eritmasida, konsentrlangan sulfat kislotada eriydi.

$$\begin{aligned}
 & [C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n C_2H_5OH \longrightarrow [C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n + 3n H_2O \\
 & \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n \xrightarrow[H_2SO_4]{+3n HONO_2} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{ONO}_2 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{ONO}_2 \end{array} \right]_n + 3n H_2O \\
 & \text{тринитроцеллюлоза} \\
 & [C_6H_9O_4(ONa)]_n + n CS_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} C_6H_9O_4 - O - C = S \\ | \\ SNa \end{array} \right]_n \\
 & \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \right]_n \xrightarrow[-3CH_3COOH]{+3n(CH_3CO)_2O} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\ | \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n
 \end{aligned}$$

1. Karbonsuvlarning tirik organizmlar hayotiy faoliyatidagi roli nimalardan iborat?
2. Ketoza va aldozalarni qaysi reaksiyalar yordamida farqlash mumkin?
3. Karbonsuvlarni D- va L- qatorlari bir-biridan nimalar bilan farqlanadi?
4. Fruktozaning piranoza holidagi kimyoviy formulasini yozing.
5. Disaharidlar kimyoviy xossalriga qarab qanday sinflarga bo‘linadi? Misollar keltiring.
6. Polisaharidlar tarkibiga qarab qanday sinflarga bo‘linadi?
7. Atsetilsellyuloza va uni ishlab chiqarish haqida nimalar bilasiz?
8. Pektin moddalar haqida nimalar bilasiz?

Karbonsuvlar, monozalar, aldoza, ketoza, glyukon kislota, yarimasetal, mutarotatsiya, antipod, furanoza, piranoza, shakar kislota, pentit, geksit, askorbin kislota, bijg'ish, epimerizatsiya, epimer, qaytaruvchan disaharidlar, qaytarmas disaharidlar, invert shakar, polisaharidlar, gomopolisaharid, pentozalar, dekstrin, ishqorli selluloza, peroksilin, kolloksilin, pektin moddalar, galaktan, araban.

1. *Sinflanishi va nomlanishi*
2. *Izomeriyasi*
3. *Olinish usullari*

4. Fizik va kimyoviy xossalari

Alisiklik birikmalar qatoriga terpenlar deb ataluvchi tabiiy birikmalarning katta guruhi mansubdir. Bu guruh uglevodorodlari $(S_5N_8)_{2n}$ umumiy formula bilan ifodalanadigan moddalarni terpenlar, $S_{15}N_{24}$ - seskviterpenlar, $S_{20}N_{32}$ - diterpenlar, $S_{30}N_{48}$ -triterpenlar, $S_{40}N_{64}$ -tetraterpenlar deb ataladi va x.k. Bu moddalarni barchasi «izopren qoidasi» bo'yicha tuzilgan bo'lib, har qaysi birikma molekulasini n ta izopren bo'lagidan tashkil topgan deb qarash mumkin.

Terpen uglevodorodlaridan ularning hosilalari – spirtlar, karbonil birikmalar va boshqalar hosil qilinishi mumkin.

Terpenlar, seskviterpenlar va diterpenlar o'simlik efiri mumlarining asosiy qismini tashkil etadilar. Triterpenlar sanoinlar tarkibida, tetraterpenlar esa tabiatda ko'p uchraydigan karatinoidlar tarkibida bo'ladi.

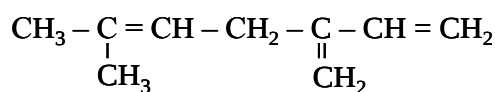
Tuzilishiga ko'ra hamda molekulasidagi sikllarning soniga ko'ra terpenlar to'rt guruhga bo'linadilar:

- 1) ochiq zanjirli terpenlar (molekulasida ikkita yoki uchta qo'shbog' bo'ladi);
- 2) bir halqali terpenlar (molekulasida bitta halqa va ikkita qo'shbog' bo'ladi);
- 3) ikki halqali terpenlar (molekulasida ikkita halqa va bitta qo'shbog' bo'ladi);
- 4) uch halqali terpenlar (molekulasida uchta halqa bo'ladi)

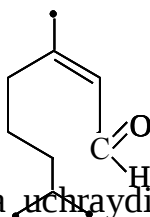
Terpenlar tabiatda ignabargli daraxtlarning sharbati va qatronida, shuningdek, qator o'simliklarning efir moylarida uchraydi. Efir moylari kimyoviy jihatidan bir xil emas. Efir moylari tarkibida terpenlar bilan bir qatorda spirtlar, aldegid, keton va boshqa organik birikmalar ham mavjud bo'ladi.

14.1. Ochiq zanjirli terpenlar

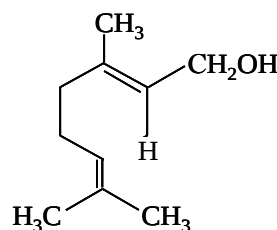
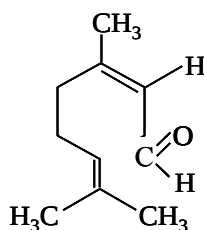
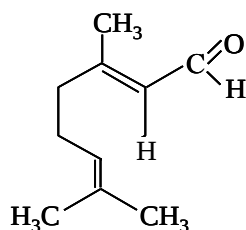
Ochiq zanjirli terpenlarga xmel moyida uchraydigan mirsen, atirgul moyida uchraydigan geraniol spirt, marvaridgul hidini eslatadigan linalool spirt, evkalipt moyida bo'ladigan sitral va boshqalar misol bo'ladi:



Sitral $S_{10}N_{16}O$ – asiklik monoterpen bo'lib, uning uglerod skleti «boshi», «dumiga» tipi bo'yicha birikkan ikkita izopren qoldig'idan tuzilgan:



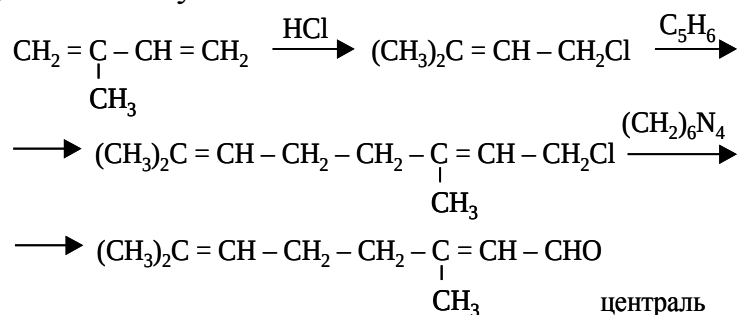
Sitral ko'pchilik efir moylarida uchraydi. U, ayniqsa, limon moyida ko'p miqdorda bo'ladi. sitral uchun geometrik izomeriya mavjud bo'lib, uning ikkita π -diastereoizomeri – sital va vitral ma'lumdir.



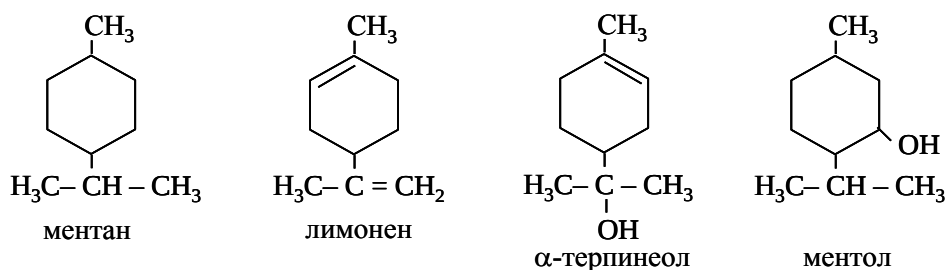
Sitral geraniol spirting oksidlanish mahsuloti hisoblanadi. sitral o'tkir limon xidli moy bo'lib, tibbiyotda ko'z kasalliklarini davolashda, og'riqni qoldiruvchi va yallig'lanishni davolovchi vosita sifatida qo'llaniladi. Undan tashqari, u parfyumeriyada keng ishlatiladi. U darmondorini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qiladi.

Keyingi yillarda sitralni sintetik usulda olish yo'llari yaratildi. Bu usullardan seskvi va, umuman, politerpenlar olishning eng oddiysi izoprenni uning gidroxloridi bilan telomerlash reaksiyasi hisoblanadi.

Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Bir halqali terpenlarni mentanning hosilasi deb qarash mumkin. Shuning uchun ularni mentan qator terpenlari deb ataladi:



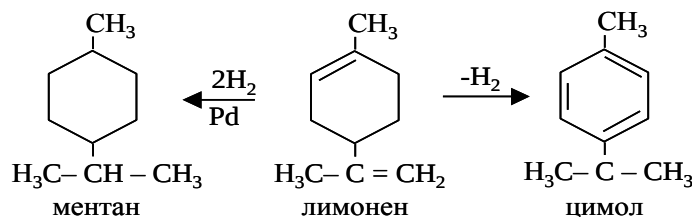
Bu guruh terpenlaridan tabiatda limonen uglevodorodi, terpionel va mentol spirtlari keng tarqalgan.

Linonen molekulasida ikkita qo'sh bog' bo'lib, ulardan biri halqadir. Birinchi qo'sh bog' birinchi va ikkinchi uglerod atomlari orasida, ikkinchisi esa yon zanjirda joylashgan.

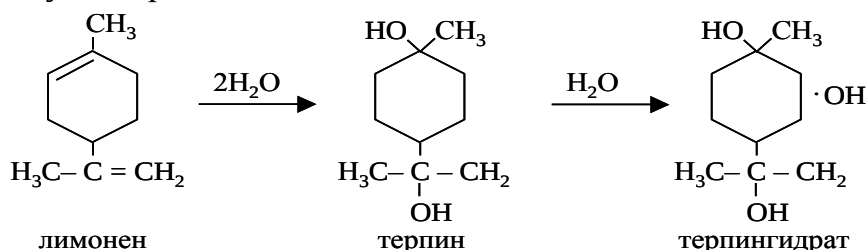
Limolening tuzilishi rus olimi Ye.Ye. Vagner tomonidan aniqlanilgan. Limolen molekulasida bitta xirallik markazi bor. Shuning uchun u bir juft enansiomerlar ko'rinishida uchraydi. (+) limonen apelsin, selderey va zira moyida, (-) limolen esa limon va archa moyida uchraydi. Rasemat limolen dipenten deb atalib, uni olish uchun ikki molekula izoprenni 300⁰S kaatalizator ustidan o'tkaziladi.

Dipenten skipidarning ba'zi bir turlarida, maslan, fransuz skipidarida bo'ladi. Shuningdek, kauchuk quruq haydalganda ham dipenten hosil bo'ladi.

Dipenten platina yoki palladiy katalizatorligida disproporsiyalanganda aroiatik uglevodorod – sinolin, shu katalizatorlar ishtirokida gidrogenlanganda esa mentanni hosil qiladi.

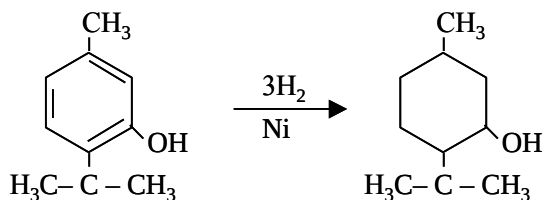


Dipentenga yoki limonenga suv biriktirilganda ikki atomli spirt – terpen hosil uladi. U bir molekula suv bilan kristallanib, terpingidratni hosil qiladi. Terpingidrat tibbiyotda qo‘laniladi.



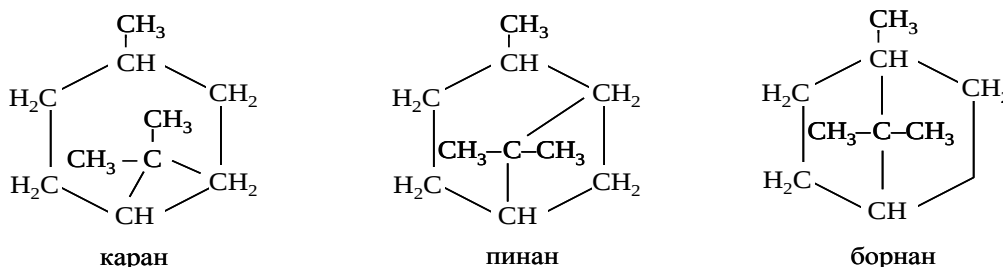
Terpin yoki terpingidratni sulfat yoki fosfat kislota ishtirokida degidratlanganda – terpeneollar aralashmasi hosil bo‘ladi. Ular parfyumeriyada ishlatiladi.

Yalpiz moyi tibbiyot va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladigan mentolni saqlaydi. U 42⁰S da suyuqlanadi va yalpiz xidiga ega. Mentolni timolni gidrogenlab olish mumkin:



14.2. Ikki halqali terpenlar

Ikki halqali terpenlar uch guruhga – karan, pinan va bornan qator terpenlarga bo‘linadilar:



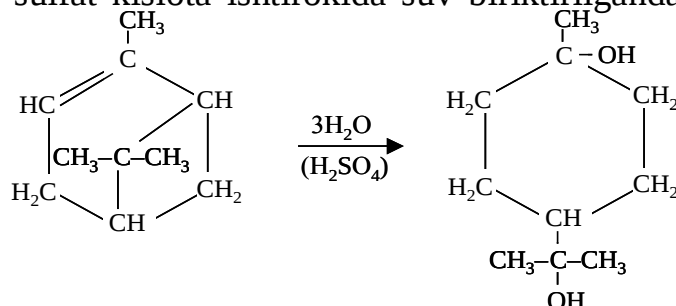
Ikki halqali terpenlarning eng ahamiyatlisi – pinan guruhiga kiradigan pinenlardir.

Pinen – qo‘shbog‘ning joylashuviga ko‘ra α- va β-pinenlar mavjud bo‘lib, ular terpentin moyining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Pinen skipidarlarning asosiy qismini tashkil etadi. U 156⁰S qaynaydi.

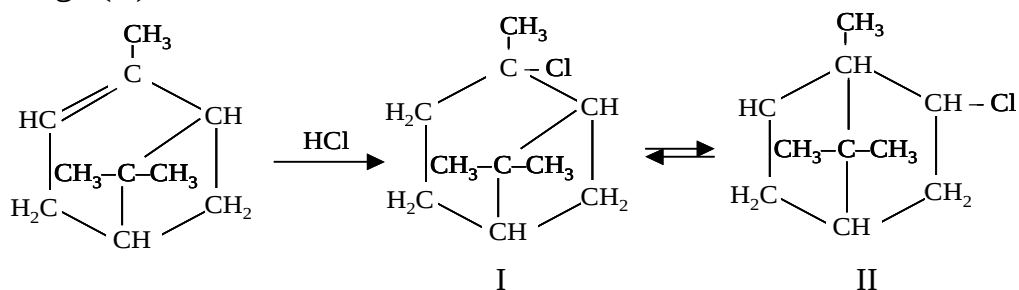
Skipidar igna bargli daraxtlar qatronidan haydash orqali olinadi. Skipidar erituvchi sifatida terpingidrat va kanforani olishda ishlatiladi.

Pinen reaksiyalar vaqtida izomerlanib ketadi yoki uning haqasi ochiladi.

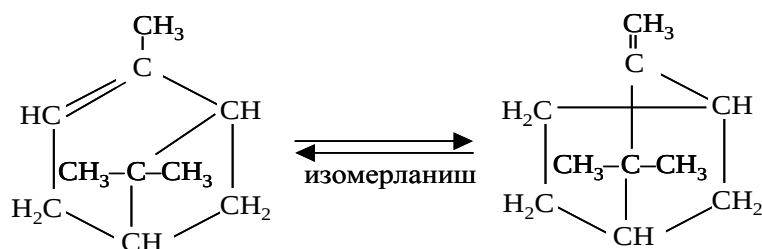
1. Pinenga sulfat kislota ishtirokida suv biriktirilganda terpingidratni hosil qiladi.



2. Pinenga past haroratda vodorod xlorid bilan ta'sir etilganda juda ham beqaror bo'lgan pinengidroxlorid (I) hosil bo'ladi. U oddiy haroratda borxilxloridga (II) o'tadi:

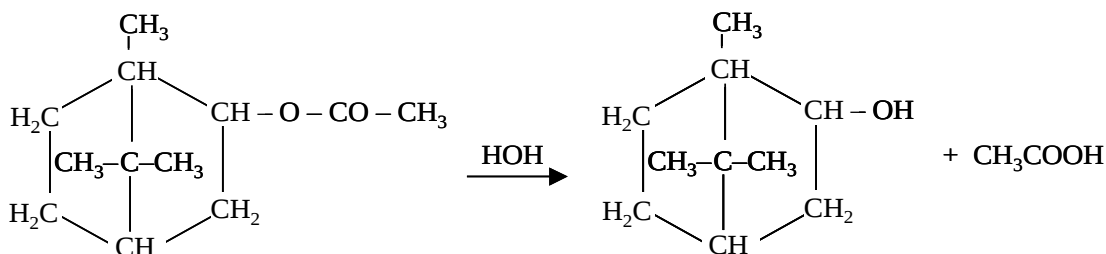


3. Pinen bug'i katalizator ustidan o'tkazilganda kamfen hosil qilib izomerlanadi:

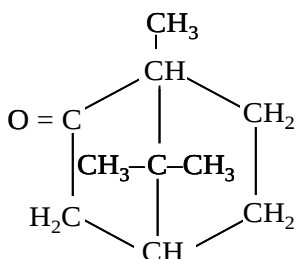


Kamfan guruhiga kiruvchi ikki halqali terpenlarning muhim vakili borneol spirti hisoblanadi. Borneolni kamfora daraxti efiri moyidan olinadi.

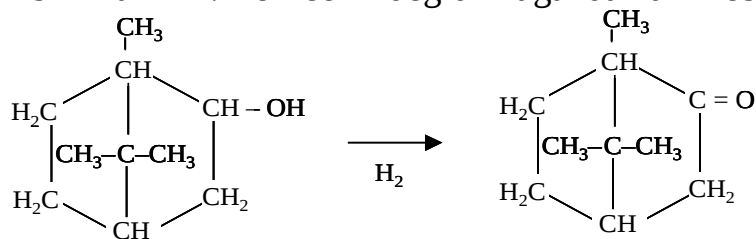
Paxta daraxti moyida bornilasetat (I) bo'ladi. Uni gidrolizlab borneol (II) olinadi.



Kanfora. Kimyoviy jihatdan kamforaning kislorodli hosilasi – ikki halqali ketondir:



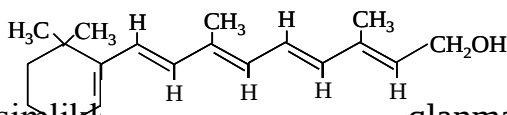
Kanfora – 179⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. O‘ziga xos xidga ega. Skipidarlardan olinishi mumkin. Borneolni degidririlganda ham hosil bo‘ladi:



Kanforani kamfenni oksidlab ham olish mumkin.

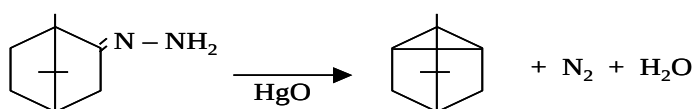
Kimyoviy o‘zgarishlar vaqtida Kanfora ketonlar xossalarini takrorlaydi. Kanfora selluloid ishlab chiqarishda, poroxlarga barqarorlovchi qo‘shimcha sifatida va tibbiyotda ishlatiladi.

4. Diterpenlar. Diterpenlarga A₁ darmondori yoki retinol misol bo‘ladi. A₁ darmondori o‘lish, rivojlanish darmondorisi hisoblanadi. Tabiiy A₁ darmondorining yon zanjiri boshidan oxirigacha transkonfiguratsiyaga ega:



A₁ darmondori o‘simliklarda uchraydi. U sutda, saryog‘da, tuxim sarig‘ida, ayniqsa baliq moyida va hayvonlar jigarida ko‘p miqdorda bo‘ladi. Toza A₁ darmondori moylarda oson eriydigan, sariq rangli kristall modda. Ovqatda A₁ darmondori yetishmaganda organizmning o‘lishi, rivojlanishi to‘xtaydi, kishi vazni kamayib ketadi, ko‘zning muguz pardasi – eng ustki tiniq pardasi qovjirab qoladi, kasalliklarga qarshilik ko‘rsatish qobiliyati susayadi. A₁ darmondori yetishmaganda shabko‘rlik boshalanadi.

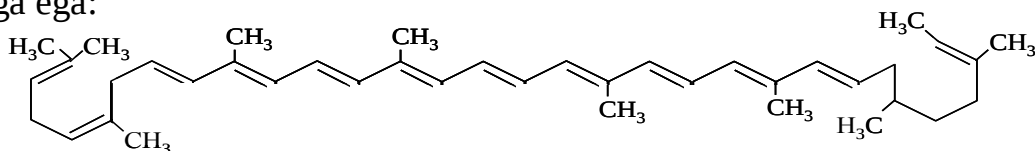
5. Triterpenlar. Triterpenlarga trisiklen misol bo‘ladi. Trisiklen kamfora gidrozonini oksidlash orqali hosil qilinadi:



Tetraterpenlar (karatinoidlar). Tetraterpenlar guruhiga tabiiy birikmalar – karatinlar mansubdir. Ularga sterinlar, ayrim darmondorilar va gormonlar ham yaqin turadilar.

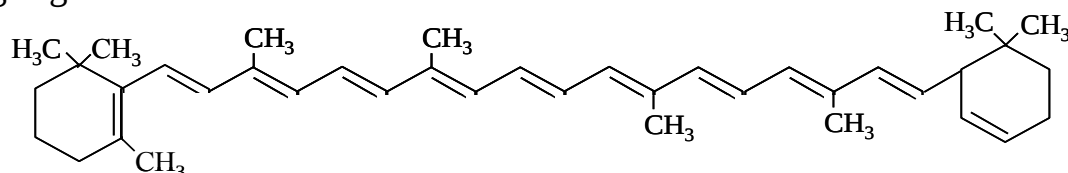
Karitinoidlar – tabiiy pigmentlar –bo‘lgan moddalar bo‘lib, tuzilishi jixatdan sabzi va boshqa o‘simliklarda, shuningdek karatinoidlar odatda murakkab aralashmalar xolida uchraydi. Karatinoidlar molekulasida qator oralatma qo‘sh bog‘lar bo‘lishi sababli ular polienlar turkumiga kiritiladi. Karatinoidlarga uglevodorodlar, ularning oksi- va okso hosilalari, oksi hosilalarining efirlari hamda kislotalar sinfiga kiradigan 60 dan ortiq moddalar kiradi.

Karitinlar S₄₀N₅₅ formula bilan ifodalanadilar. Masalan, dikroin quyidagi tuzilishga ega:



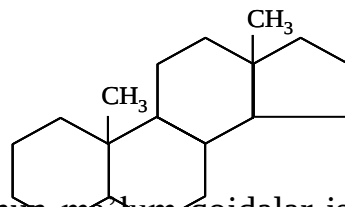
Likolin pomidorning rangini hosil qiladigan pigmentdir.

Karotin birinchi marta 1831 yilda qizil kristall holida sabzidan ajratib olingan. U ko'pchilik mevalarda, sutda, sariyog' tarkibida uchraydi. Sabzidan ajratib olingan sof modda bo'lmay α -, β - va γ -karotinlar aralashmasidan iborat bo'ladi. Aralashmada β -karotinning miqdori 85% ni tashkil etadi. U quyidagi tuzilishga ega:



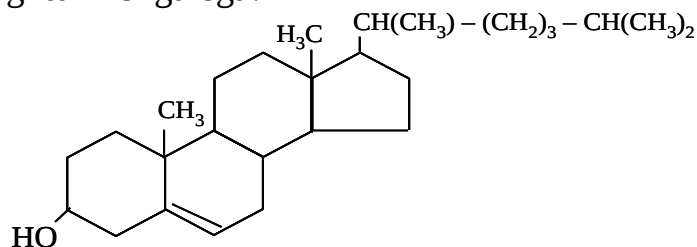
Karotinning ahamiyati juda katta bo'lib, ular organizmda karotinaza fermentlari ta'sirida A₁ darmondorini hosil qiladilar.

6. Steroidlar. Steroidlar quyidagi keltirilgan polisiklik sistemaning hosilalari bo'lib, ularga xolesterin, o't kislotalari, xinriy gormonlari, adenokortinoid gormonlar, D darmondori va ayrim yurak zaharlari misol bo'ladi.



Steroidlarni nomlash uchun ma'lum qoidalar ishlab chiqarilgan bo'lib, ular biokimyo kursida o'rganiladi.

Xolesterin barcha xonzotlarning to'qimalarida, ayniqsa nerv to'qimalarida ko'p miqdorda uchraydi. Xolesterin biologik membranalar tarkibiga kiradi. U birinchi marta o't toshidan ajratib olingan (grekcha chole – o't degan ma'noni anglatadi). U quyidagi tuzilishga ega:



O't toshi xolesteringa ayniqsa boy bo'ladi. Xolesterin molekulasida 8 ta xirallik markazi bo'lib, uning $2^8=256$ ta stereoizomerlari bo'lishi mumkin. Ulardan faqat bittasi tabiiy xolesterindir. Xolesterin o't kislotalari va jinsiy gormonlar biosintezida oraliq modda bo'lib xizmat qiladi. Qonning tarkibida xolesterinmiqdori ko'payishi arterosklerozning boshlanayotganligidan dalolat beradi.

D darmondori. Raxmit kasalligining rivojlanishi oldini oladigan, tuzilishi jihatdan bir-biriga yaqin bo'lgan bir necha moddalar bo'lib, ular D₂ darmondori guruhiga birlashtirilgan. D₂ darmondori eng ahamiyatli bo'lib, tibbiyotda keng qo'llaniladi. D₂ darmondori sutda, sariyog'da, tuxum sarig'ida, ayniqsa baliq moyida eng ko'p bo'ladi. Uni ergosteriyaga ultrabinafsha nurlar ta'siri ettirib olish mumkin. Shuning uchun inson terisi ultrabinafsha nurlar bilan nurlanganda ham

undagi ergosterin D₂ darmondoriga yoki unga yaqin moddalarga aylanadi deb faraz qilinadi.

Tayanch soʻz va iboralar

Terpenlar, seskviterpenlar, diterpenlar, triterpenlar, politerpenlar, atirgul moyi, alifatik, monosiklik, bisiklik terpenlar, mirsen, atsimen, geraniol spirt, linalool spirt, sitral, ionon, limonen, simol, mentan, terpin, mentol, karan, pinan, kamfan, kanifol, borneol spirt, karotinoidlar, likopin, vitamin A.

Nazorat savollari

1. Qanday birikmalar terpenlar deyiladi?
2. Alifatik terpenlarga qanday birikmalar kiradi va ular qaerlarda ishlatiladi?
3. Monosiklik terpenlar asosan qanday birikma hosilasi deb qaraladi?
4. Monosiklik terpenlarga qanday birikmalar kiradi?
5. Bisiklik terpenlar qanday guruhlarga boʻlinadi?
6. Karotinoidlar nima? Ularning oddiy vakillariga qanday birikmalar kiradi va qaerlarda uchraydi?
7. Karotinlarning likopin molekulasidan farqi nima?

Foydalanilgan adabiytlar

1. Petrov A.A., Balyan X.B., Troshenko A.T. «Organicheskaya ximiya» izd.4. M: Vysshaya shkola 19812 y.
2. Maksumov A.G., Nurmuxamedov M.M. Biorganik kime. Toshkent: Ibn sino nomidagi nashryot. 1993 y.
3. Mirkomildov T., Yusupov D. Organik kime 1,2-qism. T.: FAN 1995 y.
4. Xasanov M., Sottiqulov A.A. Organik kime. T: Oʻzbekiston 1996 y.
5. Yunusov R.Yu. Organik Kime. T: Oʻzbekiston 1995 y.
6. Iskandarov S., Sodiqov B. Organik kimyoning nazariy asoslari. T: Mexnat. 1987 y.

Mundarija

I-bob	«Organik kimyo» faning maqsad va vazifalari	3
1.1.	Organik birikmalarning xom ashyo manbalari	6
1.2.	Kimyoviy bogʻlanish turlari va ularning tabiati	8
1.3.	Gibridlanish haqida tushuncha	11
1.4.	Organik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning sinflanishi	13
1.5.	Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi	14
1.6.	Molekulalarni reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini belgilovchi omillar	16
1.7.	Organik birikmalarning sinflanishi	17
II-bob	Uglevodorodlar	19
2.1.	Toʻyingan uglevodorodlar (alkanlar)	19
2.2.	Etilen uglevodorodlari(alkenlar, olefinlar)	30
2.3.	Dien uglevodorodlari (alkadienlar)	40
2.4.	Asetilen uglevodorodlari (alkinlar)	44
2.5.	Sikloalkanlar	50
2.6.	Aromatik uglevodorodlar	56
III-bob	Uglevodorodlarning galogenli hosilalari	74
3.1.	Toʻyingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalari	74
3.2.	Toʻyingan uglevodorodlarning ikki va koʻp galogenli hosilalari	79
3.3.	Toʻyinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari	81
3.4.	Aromatik galogenli hosilalar	83
IV-bob	Bir va koʻp atomli spirtlar	87
4.1.	Toʻyingan bir atomli spirtlar	87
4.2.	Ikki atomli spirtlar (glikollar)	93
4.3.	Uch atomli spirtlar	96
4.4.	Toʻyinmagan bir va koʻp atomli spirtlar	98
4.5.	Aromatik oksibirikmalar. Fenollar	100
4.6.	Aromatik spirtlar	101
V-bob	Aldegid va ketonlar	107
5.1.	Toʻyingan aldegid va ketonlar	112
5.2.	Toʻyinmagan aldegid va ketonlar	121
5.3.	Aromatik aldegid va ketonlar	122
VI-bob	Bir va koʻp asosli karbon kislotalar hamda ularning hosilalari	130
6.1.	Toʻyingan bir asosli karbon kislotalar	130
6.2.	Toʻyingan ikki asosli kislotalar	136
6.3.	Toʻyinmagan bir asosli kislotalar	139
6.4.	Toʻyinmagan ikki asosli karbon kislotalar	141
6.5.	Galogen almashgan kislotalar	141
6.6.	Aromatik karbon kislotalar	144
VII-bob	Azotli organik birikmalar	151

7.1.	Nitrobirikmalar	151
7.2.	Aromatik nitrobirikmalar	153
7.3.	Aminobirikmalar	158
7.4.	Aromatik aminobirikmalar	161
VIII-bob	Aromatik sulfokislotalar	167
IX-bob	Diazo-va azobirikmalar	170
X-bob	Aralash funksiyali birikmalar	175
10.1	Oksikislotalar	175
10.2.	Optik izomeriya xaqida tushuncha	177
10.3.	Aldegid va ketonokislotalar	179
10.4.	Oksialdegidlar va oksiketonlar	182
10.5.	Aminokislotalar	184
XI-bob	Geterosiklik birikmalar	188
11.1.	Besh a'zoli, bir geteroatomli geterosiklik birikmalar	191
11.2.	Ko'p geteroatomli besh a'zoli geterosiklik birikmalar	205
11.3.	Bir geteroatomli olti a'zoli geterosiklik birikmalar	209
XII-bob	Biologik kimyo asoslari	217
12.1.	Oqsillar	217
12.2.	Fermentlar	226
XIII-bob	Uglevodlar	227
13.1.	Monosaharidlar (monozlar)	227
13.2.	Oligosaharidlar. Disaharidlar.	233
13.3.	Shakarga o'xshamagan polisaharidlar	234
XIV-bob	Terpenlar	236
14.1.	Ochiq zanjirli terpenlar	237
	Foydalanilgan adabiyotlar	243