

21/808
F.N.Nurqulov, J.Sh.Nurmuxammadov,
T.A.Jumaniyozova

KIMYO



O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI FAVQULODDA VAZIYATLAR
VAZIRLIGI AKADEMIYASI

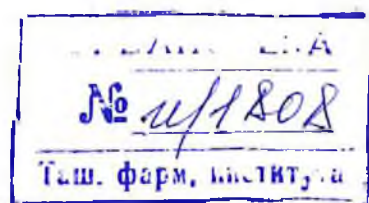
F.N.Nurqulov
J.Sh.Nurmuxammadov
T.A.Jumaniyozova

54
N-87

KIMYO

(organik kimyo bo'limi)

650 000 – Harbiy ta'lim (Yong'in xavfsizligi, Texnosfera xavfsizligi) mutaxassislari
uchun mo'ljallangan o'quv qo'llanma



YOSHLAR NASHRIYOT UYI
TOSHKENT – 2020

UO'K 54(075.8)

KBK 24.1ya73

N 87

Nurqulov, F.N.

Kimyo: o'quv qo'llanma / F.N.Nurqulov, J.Sh.Nurmuxammadov, T.A.Jumaniyozova. – Toshkent: Yoshlar nashriyot uyi, 2020. – 168 b.

Tuzuvchilar:

- F.N.Nurqulov – O'zbekiston Respublikasi FVV Yong'in xavfsizligi instituti «Umumilmiy fanlar» kafedrası boshlig'i, texnika fanlari doktori.
- J.Sh.Nurmuxammadov – O'zbekiston Respublikasi FVV Yong'in xavfsizligi instituti «YoXMBvaAT» markazi katta ilmiy xodimi, kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori.
- T.A.Jumaniyozova – O'zbekiston Respublikasi FVV Yong'in xavfsizligi instituti «Umumilmiy fanlar» kafedrası katta o'qituvchisi.

Taqrizchilar:

- Sh.E. Qurbonboyev – O'zbekiston Respublikasi FVV Yong'in xavfsizligi instituti «YXMBvaAT» markazi boshlig'i, texnika fanlari doktori.
- X.S.Beknazarov – Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti «Organik moddalar va ular asosidagi materiallar texnologiyasi» bo'limi boshlig'i, texnika fanlari doktori, dotsent.

Mazkur O'quv qo'llanma 650 000 – Harbiy ta'lim (Yong'in xavfsizligi, Texnosfera xavfsizligi) mutaxassislari uchun mo'ljallangan bo'lib, unda organik kimyoning rivojlanishiga katta hissa qo'shgan jahon hamda O'zbekiston kimyogarlarining ishlari aks ettirilgan va organik birikmalarning O'zbekistondagi asosiy tabiiy manbalari, ularni qayta ishlash hamda moddalarni yonishi va fizik xossalari bayon qilingan.

© F.N.NURQULOV,
J.SH.NURMUXAMMADOV,
T.A.JUMANIYOZOVA

© YOSHLAR NASHRIYOT UYI, 2020

ISBN 978-9943-6184-4-2

KIRISH

Organik moddalar kishilarga qadimdan ma'lum, ular organik bo'yoqlarni (alizarin, purpur, indigo), uzum sharbatini bijg'itib sirka hosil qilishni, o'simliklardan shakar hamda moy olishni, yog'larni ishqorlar bilan qaynatib sovun hosil qilishni bilganlar va bu moddalardan foydalanganlar. Ammo uzoq vaqtgacha organik moddalar aralashma holida ishlatilib kelingan.

IX asrga kelib arab alkimyogarlari sirkadan sirka kislotani, musallas ichimligidan etil spirtni sof holda ajratib olishgan. XVI asrda etil spirtiga sulfat kislota bilan ishlov berish natijasida etil efir olindi. XVIII asrning oxiri XIX asrning boshlariga kelib organik moddalarni sof holda olish va ularni o'rganish ancha rivojlandi va «organik kimyo» degan nom o'simlik va hayvon a'zolari tarkibiga kiruvchi moddalar kimyosi, deb qarala boshlandi. Ammo nemis kimyogari F. Vyolerning 1824-yili o'simliklarda uchraydigan oksalat kislotani ditsiandan va 1828-yili inson va hayvon a'zosida hosil bo'ladigan mochevinani ammoniy sianatdan laboratoriya sharoitida sintez qilishi, 1845-yili nemis kimyogari A. V. Kolbening sirka kislotani sintez qilishi, 1854-yili fransuz kimyogari M. Bertloning yog'ni olishi, 1861-yili rus olimi A. M. Butlerovning oddiy chumoli aldegididan shakarsimon moddani olishi natijasida organik moddalar faqat inson va hayvon a'zosidagina uchramasligi isbotlanib, ularni sintez yo'li bilan olishga keng yo'l ochildi. Organik moddalar tarkibida uglerod elementi doimo bo'lishligi isbotlandi va ular tarkibida uglerod elementidan tashqari vodorod, kislorod, azot va boshqa elementlar borligi aniqlandi. Shunday qilib, XIX asrning boshlarida organik kimyo organik moddalarni tashkil qiluvchi uglerod birikmalarining kimyosini o'rgatuvchi fan sifatida vujudga keldi.

Organik kimyo organik moddalarning asosiy manbalari – toshko'mir, neft, tabiiy gaz, o'rmon va qishloq xo'jaligi mahsulotlarini qayta ishlash yo'li bilan xalq xo'jaligi uchun yoqilg'i, bo'yoq, portlovchi modda, dori-darmon, sun'iy ipak, o'g'it va boshqa kerakli mahsulotlar yetkazib beradi. Paxta tolasini qayta ishlash, sun'iy ipak, kapron, neylon va lavsan kabilarning olinishi organik kimyoni to'qimachilik sanoatining rivojlanishiga qo'shgan katta hissasidir.

Organik kimyo fanining taraqqiyoti, texnikaning va umuman ishlab chiqarishning rivojlanishida hal qiluvchi omil bo'lib hisoblanadi.

Organik kimyo fanining rivojlanish tarixidan

A. M. Butlerov (1828–1886) o‘zining «Organik kimyoni to‘liq o‘rganishga kirish» degan kitobi va 1861-yili organik moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasini yaratish bilan organik kimyo fanining rivojlanishiga katta hissa qo‘shdi.

Rus olimi N. N. Zinin (1812–1880) sanoatda benzoldan anilin olish, akademik A. E. Favorskiy (1860–1945) atsetilen, allen va diyen uglevodorodlarining kimyosini o‘rganish, akademik S. V. Lebedev sanoatda sintetik kauchukni olish, akademik N. D. Zelinskiy (1861–1953) to‘yingan va to‘yinmagan siklik birikmalar kimyosi va ularni sintez qilish usullari bilan organik kimyoning rivojiga o‘z hissalarini qo‘shdilar.

Organik kimyo fanining rivojlanishiga O‘zbekiston olimlari ham o‘zlarining katta hissalarini qo‘shganlar.

Akademik S. Y. Yunusov (1909–1995) boshchiligida izoxinolin, eritrin, diterpen, xinolin, indol, xinozolidin, xinazolin, steroid, pirolizidin, piridin, tropan va oltingugurtli alkaloidlar ustida ilmiy ishlar olib borildi. S. Y. Yunusov o‘simliklarning har xil a‘zolariga alkaloidlarning dinamik to‘planish qonuniyatini yaratdi va shogirdlari bilan O‘rta Osiyoda, ayniqsa, O‘zbekistonda o‘sadigan shifobaxsh o‘simliklardan 800 dan ortiq alkaloidlar ajratib oldi, ulardan 500 ta yangisining tuzilish formulasini aniqlab, O‘zbekiston alkaloidlar kimyosini dunyoda yetakchi o‘ringa olib chiqdi. Uning shogirdlari orasidan N. K. Abubakirov, X. A. Abduazimov, F. Y. Yo‘ldoshev, Z. F. Ismoilov, S. T. Akramov, R. N. Nuriddinov, M. S. Yunusov, S. I. Iskandarov kabi taniqli kimyogarlar yetishib chiqdi.

Akademik O. S. Sodiqov (1913–1987) dunyoga tanilgan o‘zbek kimyogar olimi va tashkilotchi rahbardir. Uning ilmiy ishlari O‘rta Osiyoda o‘sadigan yovvoyi va madaniy o‘simliklar hamda tabiiy birikmalar kimyosini o‘rganishga bag‘ishlangan. Uning shogirdlari O‘zbekiston, Qozog‘iston, Turkmaniston, Armaniston, Mo‘g‘uliston, Vetnam va Polshaning taniqli kimyogarlari hisoblanadi. O. S. Sodiqov 1966- yildan 1983- yilgacha O‘zbekiston Fanlar akademiyasining Prezidenti bo‘lib ishlagan.

Akademik I. T. Sukervanik (1901–1968) «Aromatik birikmalarni alkillash va atsillash» sohasi bo‘yicha izchil va keng qamrovli tadqiqotlar o‘tkazgan, shu yo‘nalishda tanilgan organik kimyogarlar maktabini yaratgan olimdir. U spirtlar bilan alkillash mexanizmini ishlab

chiqqan anomal alkillash borishini ham isbotlab bergan, yangi reaksiya kashf etgan, tadqiqotlarning natijalarini defoliant va gerbitsid preparatlari sifatida qishloq xo'jaligida qo'llagan.

Akademik A. A. Abduvahobov – element-organiklar maktabini yaratgan yirik olim. U shogirdlari bilan birga element-organik birikmalar kimyosi, nozik organik sintez muammolari, molekulyar darajada quyi molekulyar bioregulator ta'siri mexanizmining kimyoviy mohiyatini aniqlashga, fazoviy kimyo bo'yicha organik kimyo fanining rivojiga katta hissa qo'shib kelmoqda. A. A. Abduvahobov rahbarligida O'rta Osiyo mintaqasida birinchi bo'lib ferromonlar komponentlarining sintez usullari ishlab chiqilgan. Olingan moddalar g'o'za o'simligini zararli hasharotlardan himoya qilishda, hasharotlarni o'ziga jalb qiluvchi moslamalar yordamida yo'qotishda, paxta yetishtirishda, uning hosildorligini oshirishda keng qo'llanilib kelinmoqda.

Akademik M. A. Asqarov polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida katta ilmiy ishlar qilgan olimdir. Uning ilmiy ishlari aromatik diaminlarning alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatlanishga, yangi monomerlarning polimerlanish reaksiyalarini chuqur va har tomonlama o'rganishga, tarkibida azot, kislorod va oltingugurt bo'lgan plastmassalar olishga va ularning xossalarini yaxshilashga qaratilgan. U plyonka hosil qiluvchi polimerlar xossalarini yog' sanoati chiqindilaridan olingan stabilizatorlar ta'sirida yaxshilash asosidagi ishlarni polimer plyonkalar va linoleumlar ishlab chiqarishga joriy qilgan.

I bob. ORGANIK BIRIKMALAR

Organik birikmalarning o'ziga xos xususiyatlari

Organik birikmalar quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega:

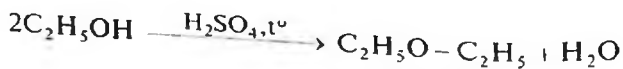
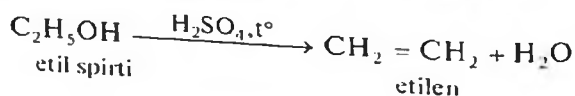
1. Organik birikmalar molekular tuzilishiga ega bo'lgan birikmalar bo'lib, ularning molekularlari kovalent bog'lanish asosida vujudga keladi. Shu sababli, organik birikmalar elektrolitmas moddalar hisoblanib, ko'pchiligi suvda erimaydi yoki yomon eriydi va anorganik birikmalarga qaraganda past haroratda suyuqlanadi.

2. Organik birikmalar anorganik birikmalarga nisbatan barqaror emas, qizdirilganda oson parchalanadi. Ular 400–500°C atrofida qizdirilganda to'liq parchalanadi, kislorod ishtirokida esa yonadi.

3. Anorganik birikmalar ion bog'lanishli birikmalar bo'lib, ular suvda ionlarga oson parchalanadi va ular orasida reaksiyalar tez boradi. Organik birikmalar orasidagi reaksiyalar esa sekin boradi, ba'zilar faqat katalizator ishtirokida ketadi.

Ko'pgina organik birikmalar orasidagi reaksiyalar oxirigacha bormaydi, ya'ni reaksiya mahsulotining unumi yuz foiz bo'lmaydi.

4. Organik birikmalar molekulasida turli funksional guruhlar va bog'lanishlarning mavjudligi hamda reaksiyaning borish sharoiti (harorat, reagentning konsentratsiyasi, katalizator) bir vaqtning o'zida bir nechta parallel va ketma-ket reaksiyalarning sodir bo'lishiga imkon yaratadi. Masalan, sulfat kislota ta'sirida etil spirti bilan quyidagi parallel reaksiyalar ketishi mumkin:



Metanning xlorlanishi esa ketma-ket reaksiyaga misol bo'ladi. Bu reaksiya natijasida metanning turli xlorli hosilalarining aralashmasi hosil bo'ladi.

5. Organik birikmalar juda ko'p (hozirgacha 10 mln. dan ortiq) va turli-tumandir. Bunga sabab, birinchidan, uglerod atomlarining bir-biri bilan o'zaro birikib uzun uglerodli ochiq va halqali zanjir hosil qilish xususiyati bo'lsa, ikkinchidan, organik birikmalarda izomeriya hodisasining keng tarqalganligidir.

Organik kimyoda organik modda molekulasida atomlarning fazoviy joylanishini ifodalovchi struktura formulalaridan keng foydalaniladi. Struktura formulalarida kovalent bog'lanish chiziqchalar orqali belgilanadi. Shu bilan birga, empirik va elektron formulalar ham ishlatiladi. Quyida etan, etilen va atsetilenning ana shunday formulari keltirilgan.

Empirik	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
Elektron	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ H : C : C : H \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ H \quad H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H : C : C : H \\ \quad \quad \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \quad \quad H \quad H \end{array} $	$H : C \equiv C : H$
Struktura	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \quad \\ H - C - C - H \\ \quad \\ H \quad H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad H \end{array} $	$H - C \equiv C - H$

Organik birikmalarning yuqorida keltirilgan o'ziga xos xususiyatlari uglerod bog'ining tuzilishi bilan tushuntiriladi. Uglerod atomining to'rtta valent elektroni bo'lib, uglerod atomlari boshqa atomlar bilan, shuningdek, bir-biri bilan umumiy elektron juftlar hosil qiladi. Bunda har qaysi uglerod atomining tashqi pog'onasida 8 ta elektron (oktet) hosil bo'ladi. Organik birikmalarda uglerod atomining oksidlanish darajasi u hosil qiladigan bog'lanish har doim ham mos kelmaydi, ya'ni shu elementning valentligiga teng emas. Ma'lumki, organik birikmalarda uglerodning oksidlanish darajasi -4 dan 0 va $+4$ gacha bo'lishi mumkin. Masalan, metan CH_4 da -4 , metanol CH_3OH da

-2 ; metanal $H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ da -0 ; chumoli kislota $HCOOH$ da $+2$; CO_2 da esa $+4$ ga teng. Shu sababli, organik kimyoda oksidlanish darajasi tushunchasi o'rniga valentlik tushunchasi qo'llaniladi. Uglerod atomining qo'zg'algan holatdagi valentligi doimo 4 ga teng, ya'ni u to'rtta kovalent bog'lanishga ega.

Organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyalari

XIX asr kimyogarlarining quyidagi ishlari organik birikmalar tuzilish nazariyasining yaratilishiga asos bo'ldi. E. Franklend tomonidan valentlik tushunchasi kiritildi (1852). Organik birikmalarda uglerodning doimo 4 valentli bo'lishi aniqlandi (F. Kekule va A. Kolbe, 1857).

Uglerod atomlari o'zaro birikib uzun C-C bog' hosil qilishi aniqlanadi (F. Kekule va A. Kuper, 1858).

Rus olimi A. M. Butlerov organik moddalar tuzilish nazariyasining to'la ma'noda asoschisi hisoblanadi. U bu nazariyaning asosiy qoidalarini 1861- yilda bayon qildi. Izomeriya hodisasining mohiyatini birinchi bo'lib tushuntirib berdi (1864), izobutilenni sintez qildi va uning polimerlanish reaksiyasini amalga oshirdi (1867), bu bilan yuqori molekulyar birikmalar sinteziga asos soldi. Ko'p organik moddalarni sintez qildi. Organik moddalarning tuzilish nazariyasi:

1. Molekulada atomlar tartibsiz joylashgan emas, balki ular bir-biri bilan valentliklariga muvofiq ravishda ma'lum izchillikda birikkan. Molekulada atomlarning bunday izchillikda birikishi kimyoviy tuzilish deyiladi.

2. Moddalarning xossalari uning molekulasini tarkibida qanday atomlar va qancha miqdorda bo'lishigagina emas, balki ularning kimyoviy tuzilishiga ham bog'liqdir.

Tuzilish nazariyasining bu qoidasi, organik kimyoda ko'pchaydigan izomeriya hodisasining mohiyatini tushuntirib beradi.

3. Berilgan moddaning xossalarini o'rganish natijasida uning molekulyar tuzilishini aniqlash, molekulasining tuzilishidan esa uning xossalarini oldindan aytib berish mumkin. A. M. Butlerovga qadar molekulaning tuzilishini aniqlab bo'lmaydi, deb hisoblanar edi. Ko'pchilik olimlar hatto molekulada atomlar real mavjudligini inkor etar edilar. A. M. Butlerov bu fikrlarni noto'g'ri ekanligini isbotlab berdi. U moddalarning xossalarini o'rganish orqali molekulaning tuzilishini, aksincha, molekulaning tuzilishi orqali ba'zi kimyoviy xossalarini aytib berish mumkinligini amalda ko'rsatib berdi.

4. Modda molekulasidagi atomlar va atomlar guruhi o'zaro bir-biriga ta'sir etadi.

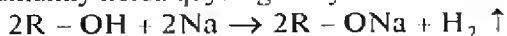
Bizga molekulasini tarkibida bir xil guruh bo'lgan, lekin turli xossalarga ega bo'lgan moddalar ma'lum. Misol uchun, NaOH, C_2H_5OH , NO_2OH , $SO_2(OH)_2$ larda gidroksil guruhlar mavjud. Shunga qaramay, ularning xossalari turlicha: NaOH – kuchli asos, C_2H_5OH – amalda neytral modda, NO_2OH va $SO_2(OH)_2$ kuchli kislotalar hisoblanadi. Bunga sabab bu moddalar bilan bog'langan atomlar hamda atomlar guruhining o'zaro ta'siridir. Bir-biriga bevosita bog'lanmagan atomlar ham o'zaro ta'sir ko'rsatadi. Misol uchun, xloretan CH_3-CH_2-Cl bilan vinil xlorid $CH_2=CH-Cl$ da xlorning reaksiyaga kirishish

qobiliyati turlicha bo'lishligi xlor atomiga etil va vinil radikallarining turlicha ta'siri natijasidir.

5. Kimyoviy reaksiyalarda modda molekulasini tashkil etgan barcha atomlarga emas, balki ayrim atomlar yoki atomlar guruhi ham ishtirok etadi. Misol qilib etil spirti bilan natriy metalining o'zaro ta'sirini olish mumkin.



Bu reaksiyada gidroksil guruhi (OH) dagi vodorodning o'rnini Na oladi, natijada vodorod ajralib chiqadi. Reaksiya natijasida C_2H_5O – atomlar guruhi o'zgarishsiz qoladi. Shu sababli, bu reaksiyani barcha spirtlar uchun umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



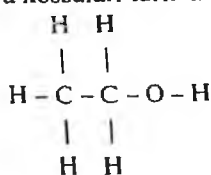
A. M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi organik kimyo nazariy asosining poydevori hisoblanadi. Ahamiyati jihatidan uni D. I. Mendeleyevning elementlar davriy qonuni bilan bir qatarga qo'yish mumkin. Davriy qonun yangi elementlar borligini oldindan aytishga imkon bergan bo'lsa, bu nazariya orqali hali topilmagan yangi moddalarning borligi va ularning tuzilishini aniqlashga imkon yaratdi va bir nechtasini A. M. Butlerovning o'zi sintez qilishga muvassar bo'ldi.

Tuzilish nazariyasining kashf etilganiga 140 yildan ortiq vaqt o'tgan bo'lsa ham, u o'z ahamiyatini yo'qotgan emas. Fanning yangi yutuqlari bu nazariyani yangi dalillar bilan boyitmoqda va uning asosiy ma'nosi to'g'ri ekanligini isbotlamoqda.

Organik birikmalarning tuzilishini o'rganish hozirgi kunda ham organik kimyoning asosiy vazifalaridan biri bo'lib kelmoqda. Buning uchun an'anaviy kimyoviy usullar bilan bir qatorda tekshirishning zamonaviy fizik-kimyoviy hamda spektroskopik (UB – ultrabinafsha, IQ – infraqizil, PMR – proton magnit rezonans, mass spektroskopiya) usullari ham keng qo'llanilmoqda. Bu borada misol qilib, buyuk o'zbek kimyogari, tabiiy birikmalar kimyosi sohasida yirik tadqiqotchilar maktabining asoschisi, akademik Sobir Yunusovich Yunusovning dunyoga mashhur fundamental ishlarini keltirish mumkin. S. Y. Yunusov va uning shogirdlari tomonidan O'rta Osiyoda o'sadigan o'simliklardan 500 dan ortiq yangi alkaloidlar toza holda ajratib olinib, bu alkaloidlarning xossalari o'rganish hamda tekshirishning zamonaviy spektral usullarini qo'llash natijasida barcha alkaloidlarning kimyoviy tuzilishi aniqlangan.

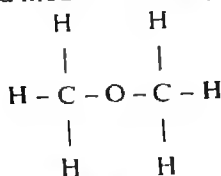
Izomeriya

Kimyoviy tuzilish nazariyasi asosiy qoidalarining ikkinchi bandida moddalarning xossalari faqat ularning tarkibiga bog'liq bo'lmay, balki molekulari atomlarining o'zaro birikish tartibiga bog'liqligi ham qayd qilingan. Bu organik birikmalarda ko'p uchraydigan izomeriya hodisasining mohiyatini ochib beradi. Izomeriya tushunchasi kimyo faniga XIX asrning 30-yillarida shved olimi I. Berselius tomonidan kiritilgan. Tarkibi va molekulyar massasi bir xil, tuzilishi va xossalari turlicha bo'lgan moddalar izomer moddalar deyiladi. C_2H_6O tarkibga tuzilishi va xossalari turlicha bo'lgan ikkita modda muvofiq keladi:



etil spirti

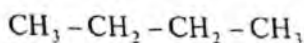
suyuqlik, qayn.t. 78°C



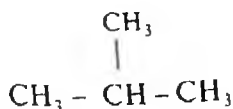
dimetil efir

gaz, suyuq. t. $23,6^\circ \text{C}$

A. M. Butlerov izomeriya hodisasini quyidagicha ta'riflaydi: «Binokorlar bir xil miqdordagi qurilish materiallari – yog'och, g'isht va sementdan turli shakldagi binolar qurganlaridek, tabiat ham bir xil miqdordagi «qurilish materiallari» – uglerod, vodorod va kislorod atomlaridan turlicha tuzilishli molekularni hosil qila oladi». To'yingan uglevodorodlarda izomeriya butandan boshlanadi. C_4H_{10} da uglerod atomlari ikki tartibda to'g'ri va tarmoqlangan holda joylashishi mumkin, ya'ni ikkita izomer bo'ladi:



n-butan



izobutan

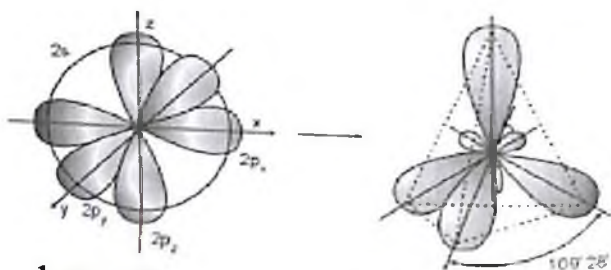
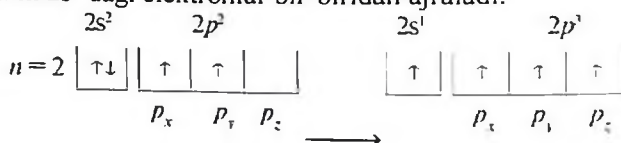
Molekuladagi uglerod atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni keskin ortadi. Masalan, pentan C_5H_{12} da 3 ta; dekan $C_{10}H_{22}$ da 75 ta; pentadekan $C_{15}H_{32}$ da 4347 ta; eykozan $C_{20}H_{42}$ da 366319 ta; pentakozan $C_{25}H_{52}$ da 36797588 ta izomer bo'lishi mumkin. Izomerlarni yuqorida keltirilgan xili tuzilish izomeriyasi qatoriga kiradi. Bundan tashqari fazoviy izomeriya yoki stereoizomeriya ham bo'lib, u molekular alohida qismlarining fazoda turlicha joylashuvidan kelib chiqadi. Umuman, izomeriyaning turlari ko'p. Biz ularning muhim turlari bilan kurs davomida tegishli mavzularni o'rganganimizda tanishib boramiz.

Organik birikmalarda kimyoviy bog‘lanishning elektron tabiati

Organik birikmalarda eng ko‘p uchraydigan kimyoviy bog‘lanish biroz qutblangan kovalent bog‘lanishdir. Bu bog‘lanish elektron bulutlarning o‘zaro qoplanishi natijasida hosil bo‘ladi. Kovalent bog‘lanishlar bir-biridan o‘z qutblanuvchanligi bilan farq qiladi. Organik birikmalarda atomlar kovalent bog‘lardagi qutblanuvchanlikka qarab qisman zaryadlangan bo‘ladi. Anorganik birikmalarda bu zaryadlar butun son bilan ifodalanadi va oksidlanish darajasi deyiladi. Organik kimyoda esa qisman zaryadlanish d^+ va d^- harflar bilan ifodalanadi. Elektron zichlikning bir atomdan ikkinchi atomga siljishi organik birikmalarning elektron formulalarida, ko‘pincha umumiy bog‘lovchi elektron juftlarning siljishi bilan $C_2H_5^{\delta+}$: $Cl^{\delta-}$ yoki strelka bilan ko‘rsatiladi: $CH_3 \rightarrow Cl$.

Kovalent bog‘lanishning eng muhim xossalaridan biri uning yo‘naluvchanligidir. Bog‘lanishning yo‘naluvchanligi molekullarning fazoviy tuzilishiga, ya‘ni ularning geometriyasiga (shakliga) bog‘liq bo‘ladi. O‘zaro reaksiyaga kirishuvchi atomlarning elektron bulutlari bir-birini qoplaganda qanday shakl va fazoviy yo‘nalish kelib chiqishiga qarab molekullari chiziqli va burchaklarga ega bo‘lgan birikmalar hosil bo‘ladi. Ko‘p atomlardan hosil bo‘lgan kovalent bog‘lanishlar doimo fazoviy yo‘nalgan bo‘ladi. Bog‘lanish orasidagi burchak valent burchaklar deyiladi. Ko‘pincha kovalent bog‘lanish hosil bo‘lishida ishtirok etadigan elektronlar turli holatlarda, masalan, biri s, ikkinchisi p-orbitallarda bo‘ladi. Bundan molekuladagi bog‘lanishlarning puxtaligi ham turlicha bo‘lishi kerak edi. Lekin tajriba ular teng qiymatli ekanligini ko‘rsatadi. Bog‘lanishlar puxtaligining bir xilligi 1931-yilda Amerikaning kimyogar olimi L. Poling (1901–1994) tomonidan taklif etilgan atom orbitallarning gibridlanishi haqidagi qoida bilan izohlanadi. Gibridlanishda atom orbitallarning dastlabki shakli hamda energiyasi o‘zgaradi va bir xil shakl hamda energiyaga ega bo‘lgan elektron orbitallar hosil bo‘ladi. Gibridlangan orbitalning kimyoviy bog‘lanishi gibridlanmagan (sof) orbitalnikiga qaraganda ancha mustahkam bo‘ladi, chunki gibridlanishda bulutlar bir-birini ko‘proq qoplaydi. Organik birikmalarda uglerod atomi 3 xil sp^3 -, sp^2 - va sp - gibridlanish holatida bo‘lishi mumkin.

sp³ -gibridlanish. Metan molekulasi hosil bo'lishida sp³ -gibridlanish sodir bo'ladi. Bunda uglerod atomi «qo'zg'algan» holatga o'tadi, ya'ni 2s² dagi elektronlar bir-biridan ajraladi.

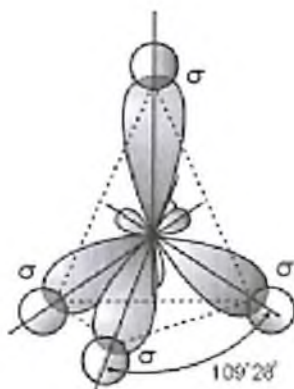


1- rasm. Uglerod atomining sp³- gibridlanishi.

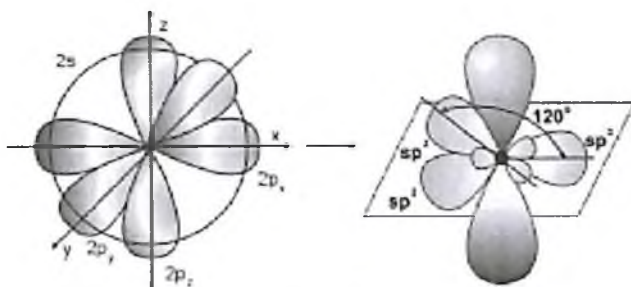
Metan molekulasi hosil bo'lishida uglerod bitta s- va uchta p- elektronlarining orbitalari gibridlanadi hamda to'rtta bir xil gibrid orbitalar hosil bo'ladi (1- rasm). Gibrid orbitalarning o'qlari orasidagi valent burchak 109° 28' ga teng. Uglerod atomining to'rtta gibrid sp³ - orbitalari bilan to'rtta vodorod atomining s- orbitalari bir-birini qoplashi natijasida to'rtta bir xil bog'lanishli mustahkam metan molekulasini hosil bo'ladi (2- rasm).

Birikayotgan atomlarning markazlarini biriktiruvchi to'g'ri chiziqli bog'lab orbitalarning bir-birini qoplashi natijasida yuzaga keladigan bog'lanish σ (sigma) bog'lanish deyiladi. Ma'lumki, metan molekulasida 4 ta σ - bog' bor. Birikayotgan atomlar o'zaro bittadan ortiq σ - bog' hosil qila olmaydi. Shu sababli C - C orasida oddiy bog' σ -bog'lanish bo'ladi.

sp² -gibridlanish. Etilen molekulasini qo'sh bog'idagi uglerod atomida bitta s- va ikkita p- orbitalar gibridlanib, uchta tenglashgan orbitalar hosil qiladi. Ular bitta tekislikda 120° burchakda joylashadi. Bunday gibridlanish sp² - gibridlanish (yoki trigonal gibridlanish) deyiladi (3- rasm). Har qaysi uglerod atomida bittadan p- orbitalar gibridlanmagan bo'lib, u gibridlangan orbitalar tekisligiga perpendikulyar joylashgan bo'ladi.

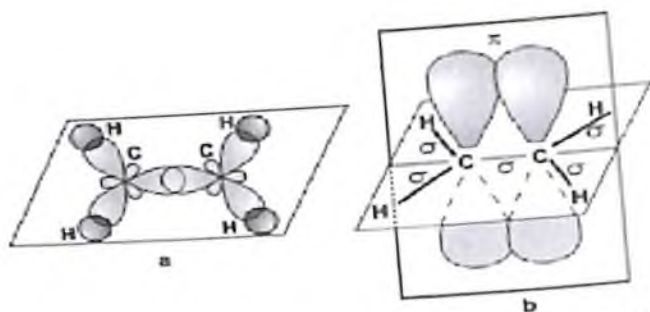


2- rasm. Metanning tetraedr molekulasida σ - bog'larning hosil bo'lishi.



3- rasm. Uglerod atomining sp^2 - gibridlanishi.

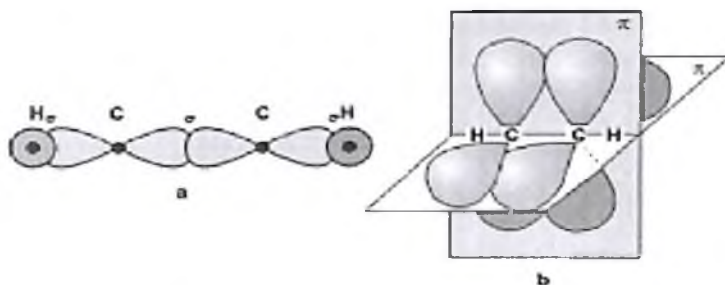
Etilen molekulasida ikkita uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'lib, σ - bog'lanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomidagi boshqa ikkita gibridlanmagan orbitalar vodorod atomlari bilan to'rtta σ -bog'lanish hosil qiladi. Foydalanilmay qolgan ikkita orbital C va H atomlari joylashgan tekislikning ustidan hamda ostidan ikki marta (gantelsimon) bir-birini qoplaydi. Natijada π - bog'lanish vujudga keladi. π - bog'lanishning hosil bo'lish sxemasi 4- rasmda ko'rsatilgan. Shunday qilib, etilen molekulasida C – C bog'ning bittasi σ -, ikkinchisi π -bog'lar, etilenda jami 5 ta σ - va bitta π - bog'lanish bor. Uglerod atomlari orasidagi qo'shbog' oddiy bog'ga nisbatan qisqa: etan molekulasida uglerod atomlarining yadrolari orasidagi masofa 0,154 nm ga, etilen molekulasida 0,134 nm ga teng. π - bog'lanish oddiy bog'lanishga nisbatan bo'shroq bo'ladi. Shu sababli π - bog'lanish kimyoviy reaksiyalarda oson uziladi va etilen hosilalari paydo bo'ladi.



4- rasm. Etilen molekulasida kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi:
a) σ - bog'lar; b) π - bog'lar

sp- gibrirlanish. Agar gibrirlanish bitta s-va bitta p-orbitallar hisobiga sodir bo'lsa, bunday gibrirlanish sp- gibrirlanish deyiladi. Bunda hosil bo'lgan 2 ta gibrir orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashadi. Qolgan ikkita p-orbital sofligicha (gibrirlanmay) qoladi. Bunday sp- gibrirlanishga uchlamchi bog'lanish (atsetilen molekulasi)ning hosil bo'lishi misol bo'la oladi. Atsetilen molekulasidagi uglerodning sp- gibrirlanish holatida turgan ikkita atomi σ - bog'lanishlar hosil qiladi. Har qaysi atomdan bittadan gibrirlangan orbital vodorod atomlari bilan ikkitadan σ - bog'lanishlar hosil qilishga sarflanadi. Bularning hammasi $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ molekulasiga chiziqli shakl beradi va to'rtta atom bir chiziqda yotadi (5-a,rasm).

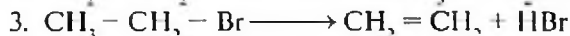
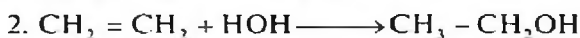
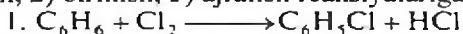
Bundan tashqari har qaysi uglerod atomining ikkita p- orbitali bir-birini qoplashi natijasida ikkita π - bog' hosil bo'ladi. Bu bog'lar o'zaro perpendikulyar ikki tekislikda joylashgan (5- b,rasm). Demak, atsetilen molekulasida uchta σ - bog'lanish va ikkita π -bog'lanish mavjud. Uchlamchi bog'lanish qo'shbog'ga nisbatan qisqa (0,120 nm). Kimyoviy reaksiyalarda π - bog'lar oson uzilib, uchlamchi bog' qo'shbog'ga, qo'shbog' esa birlamchiga aylanadi. Uchlamchi bog' birikmalarining reaksiyaga kirishish xususiyati qo'shbog'li birikmalarga qaraganda kuchliroq bo'ladi. Shunday qilib, uglerod atomi va uning birikmalarining xossalari, uning atom orbitalarining (AO) gibrirlanish holatiga bog'liqdir.



5-rasm. Atsetilen molekulasida kimyoviy bog'larning hosil bo'lishi:
a) σ - bog'lar; b) π - bog'lar.

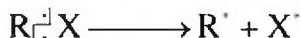
Organik birikmalarga xos bo'lgan reaksiya turlari

Organik birikmalar orasida boradigan reaksiyalar asosan 3 turga: 1) o'rin olish; 2) birikish; 3) ajralish reaksiyalariga bo'linadi. Masalan:

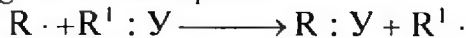


Bundan tashqari polimerlanish, polikondensatlanish, qayta guruhlanish kabi reaksiyalar organik birikmalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarning alohida turi hisoblanadi. Reaksiyaga kirishayotgan molekulalardagi kovalent bog'ning uzilish holatiga qarab, barcha organik reaksiyalar 2 xil gomolitik va geterolitik mexanizmda boradi.

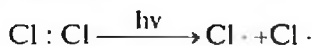
Gomolitik (radikal) mexanizm. Bunday reaksiyalarda kovalent bog' uzilib o'zida juftlashmagan elektron tutgan atom yoki atomlar guruhi, ya'ni erkin radikallar hosil bo'ladi:



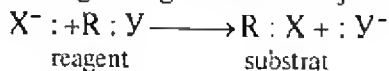
Hosil bo'lgan radikallar boshqa molekulalar bilan to'qnashib, yangi molekula va yangi radikal hosil qiladi.



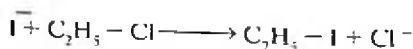
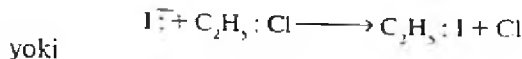
Bunday tipdagi reaksiyalar radikal o'rin olish reaksiyasi deyiladi va S_R bilan belgilanadi. To'yingan uglevodorodlarning xlorlanish reaksiyasi S_R mexanizmida boradi. Masalan:



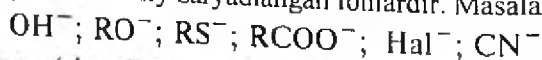
Geterolitik (ionli) mexanizm. Bunday mexanizm reaksiyaga irishuvchi molekulaning kovalent bog'i uzilganda elektron juft bitta atomda qoladi:



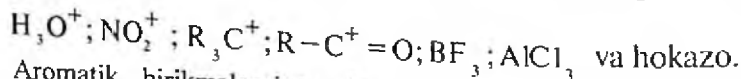
Bunday holatda reagent X^- : o'z elektron jufti yordamida uglerod atomi bilan birikadi, Y^- : esa o'z elektron juftidan ajralib chiqib anionga aylanadi. Misol:



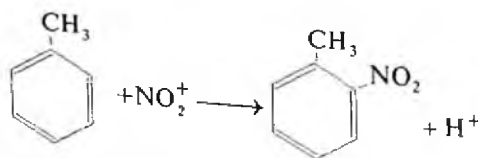
Ionli mexanizm bo'yicha boradigan reaksiyalar «reagent» ning xarakteriga qarab 2 xil tipga bo'linadi. Agar reagent yangi bog' hosil qilish uchun elektron juft bersa, nukleofil reagent, bunday reagentlar ishtirokida boradigan reaksiyalar esa nukleofil reaksiyalar deyiladi. Nukleofil reagentlar manfiy zaryadlangan ionlardir. Masalan:



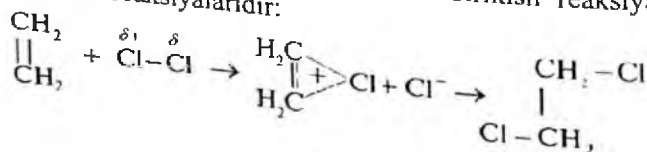
Ko'pgina o'rin olish reaksiyalari nukleofil reaksiyalarga misol bo'la oladi (S_N). Agar kimyoviy reaksiyalarda yangi bog'lanish hosil qilish uchun reagent juft elektron bermasa, bunday reagent elektrofil reagent, reaksiya esa elektrofil reaksiya deyiladi. Bu vaqtda substrat elektrodonor xossasini namoyon qiladi. Eng ko'p uchraydigan elektrofil reagentlar:



Aromatik birikmalarning nitrolash, galogenlash va sulfolash reaksiyalari elektrofil o'rin olish reaksiyalariga misol bo'la oladi. Masalan:



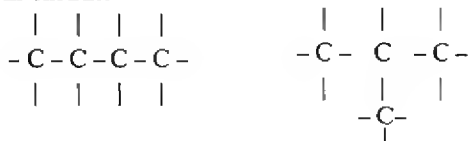
To'yinmagan uglevodorodlar (alkenlar) ning galogenlar, galogenid kislotalar, sulfat kislota va hokazolar bilan birikish reaksiyalari esa elektrofil birikish reaksiyalardir:



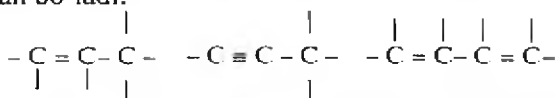
Organik birikmalarning sinflari

Organik birikmalarning ko'pligi va xilma-xilligi, ularning tuzilishiga qarab sinflarga bo'lib o'rganishni talab etadi. Shuning uchun organik birikmalar uglerod atomlarining molekulada joylashishiga yoki ularning hosil qilgan skeletlariga ko'ra uchta asosiy sinfga bo'linadi.

1. Asiklik birikmalar. Alifatik yoki yog' qatori birikmalari. Bu sinfga uglerod atomlaridan tashkil topgan to'g'ri yoki tarmoqlangan zanjirli birikmalar kiradi:

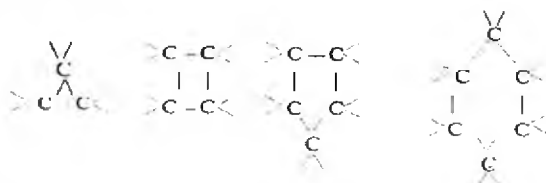


Asiklik birikmalar to'yingan va to'yinmagan birikmalarga bo'linadi. To'yinmagan birikmalarda uglerod atomlari o'zaro qo'sh va uch bog'lar orqali birikkan bo'ladi:

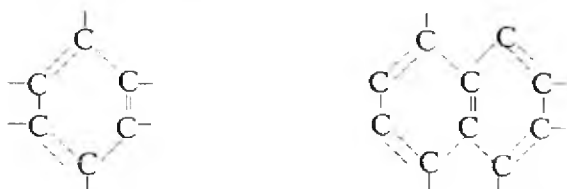


2. Karbosiklik birikmalar. Bu sinfga uglerod atomlaridan tashkil topgan halqasimon (siklik) birikmalar kiradi va ular o'z navbatida ikkiga bo'linadi:

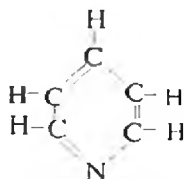
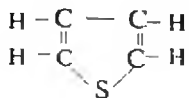
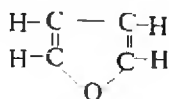
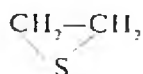
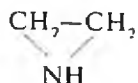
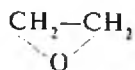
a) alitsiklik birikmalar:



b) aromatik birikmalar tarkibida C_6H_6 guruh – benzol halqasi bo'ladi:



3. Geterosiklik birikmalar. Bu sinfga molekulasida ugleroddan boshqa element (kislorod, azot, oltingugurt va hokazo) atomlari ham bor halqasimon (siklik) birikmalar kiradi:



Organik birikmalarning kimyoviy xususiyatlari ularning tarkibiga kiruvchi atomlardan tashkil topgan guruhlarining xususiyatlariga bog'liq. Molekuladagi bu guruhlar funksional guruhlar deb ataladi. Masalan, modda molekulasida karboksil- COOH funksional guruh bo'lsa, kislota, amino- NH_2 funksional guruh bo'lsa, asos xususiyatiga ega bo'ladi. Yuqoridagi uchta asosiy sinf birikmalarining bitta yoki bir nechta vodorod atomi tegishli funksional guruhga almashinishi natijasida bu birikmalarning hosilalari - yangi sinf birikmalari olinadi. Masalan, galogenlar (F, Cl, Br, J) ga o'rin almashinishidan galoidli birikmalar, gidroksil (OH) guruhga almashininganda spirtlar, karboksil - COOH ga almasha, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

Uglevodorodlar organik birikmalarning genetik asosini tashkil etib, ulardagi bitta yoki bir necha vodorod atomlarini funksional guruhlariga o'rin almashinishi natijasida yangi organik birikmalar sinflari hosil bo'ladi (1- jadval).

Organik birikmalarning asosiy sinflari (uglevodorod hosilalari)

Sinf	Funksional grupp	Umumiy formula	Misol
Galoidli birikmalar	$-F, -Cl, -Br, -I$ (X — ga — logen)	$R-X$	CH_3-CH_2-Cl xloretan C_6H_5-Br brombenzol
Spirtlar, fenollar	$-OH$	$R-OH$	CH_3-CH_2-OH etanol  -OH fenol
Aldegidlar	$-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$	$H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ metanal (chumoli aldegid) $CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ etanal (sirka aldegid)
Ketonlar	$\begin{smallmatrix} O \\ \\ -C- \end{smallmatrix}$	$R-C \begin{smallmatrix} O \\ \end{smallmatrix}-R^I$	$CH_3-C \begin{smallmatrix} O \\ \end{smallmatrix}-CH_3$ propanon $C_6H_5-C \begin{smallmatrix} O \\ \end{smallmatrix}-CH_3$ asetofenon
Karbon kislotalar	$-COOH$	$R-COOH$	CH_3COOH sirka kislota C_6H_5COOH benzol kislota
Oddiy efirlar	$-O-$	$R-O-R^I$	CH_3-O-CH_3 dimetil efiri
Murakkab efirlar	$-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix}$	$R-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix}-R^I$	$CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O- \end{smallmatrix}-OC_2H_5$ etilatsetar
Nitrobirikmalar	$-NO_2$	$R-NO_2$	CH_3-NO_2 nitrometan $C_6H_5-NO_2$ nitrobenzol
Birlamchi aminlar	$-NH_2$	$R-NH_2$	$C_2H_5-NH_2$ etilamin $C_6H_5-NH_2$ anilin

Ko'pgina organik birikmalarning tarkibida ikki yoki undan ortiq turli funksional guruhlar bo'ladi. Bunday birikmalar polifunksionalli organik birikmalar deyiladi, ularga misol qilib aminokislotalar (NH_2-CH_2-COOH) ni keltirish mumkin. Shunday qilib, organik birikmalarning kelib chiqishini aniqlashda ularning klassifikatsiyasini o'rganish katta ahamiyatga ega.

Savol va topshiriqlar

1. Organik moddalarning ko'pligi va turli-tuman bo'lishiga sabab nima?
2. Organik birikmalarning o'ziga xos xususiyatlarini bayon eting.
3. Quyidagi birikmalarning qaysilari organik birikma ekanligini aniqlang:
 CH_4 ; CO_2 ; CS_2 ; CH_3Cl ; Na_2CO_3 ; C_6H_6 ; C_2H_2 ; CaC_2 ; CO .
4. Nomolekulyar tuzilishga ega bo'lgan organik birikmalarga misol keltiring.
5. Parallel va ketma-ket reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi. Misollar keltiring.
6. A. M. Butlerov ishlab chiqqan organik moddalarning tuzilish nazariyasining asosiy qoidalarini bayon eting.
7. Izomer nima? Misollar orqali tushuntiring.
8. Geteroatom va funksional guruh nima?
9. Modda xossalari ularning tuzilishiga, tuzilishi esa ularning xossalari bog'liqligini misollar asosida ko'rsating.
10. Modda molekulasidagi atomlar va atomlar guruhi o'zaro bir-biriga ta'sir etishini isbotlovchi misollar keltiring.
11. Tuzilish nazariyasining ilmiy va amaliy ahamiyatini ta'riflab bering.
12. Kovalent bog'lanishning asosiy xususiyatlarini bayon qiling.
13. Atom orbitallar nima? Ularning qanday turlarini bilasiz?
14. Uglerod atomining qo'zg'almagan va qo'zg'algan holatlarining elektron tuzilishini yozing.
15. Uglevodorodlar (metan, etilen, atsetilen) misolida uglerod atomining sp^3 -, sp^2 - va sp -gibridlanishini tushuntiring.
16. Etan, etilen, atsetilen molekulalaridagi σ - va π -bog'larning hosil bo'lishini tushuntiring.
17. σ -bog'ning π -bog'dan farqi nimada?
18. Propen va propinda nechta σ - va π -bog'lar mavjud?
19. Metan va ammiak molekulalarining tuzilishida qanday umumiylik va farq bor?
20. Organik birikmalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarni nomlab, ularning har biriga misollar keltiring.
21. Kovalent bog'lanishning gomolitik va geterolitik uzilish mexanizmini tushuntiring.
22. Erkin radikallar nima, ularning hosil bo'lish mexanizmini tushuntiring.
23. Qanday reaksiyalar nukleofil va elektrofil reaksiyalar deb ataladi? Misollar asosida bu reaksiyalar mexanizmini izohlang.
24. Organik moddalarning sinflanishi qanday omillarga asoslangan?

II bob. UGLEVODORODLAR

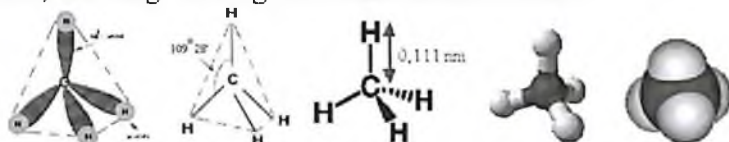
ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR)

Alkanlar (to'yingan uglevodorodlar; алканы, насыщенные углеводороды; alkanes, saturated hydrocarbons) o'zaro oddiy - σ -bog'lar orqali bog'langan uglerod* (C) va vodorod (H) atomlaridan tarkib topgan birikmalar bo'lib, ochiq holdagi to'g'ri va tarmoqlangan zanjirga ega. (Yopiq zanjirli halqa hosil qiluvchi uglevodorodlar alitsiklik qator uglevodorodlari sinfiga kiradi va sikloalkanlar deb ataladi). Alkanlardagi uglerod atomi orbitallari sp^3 -gibridlanish holatida bo'lib, har bir C atomi 4 ta σ -bog' hosil qiladi.

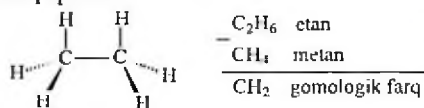
* Keyingi o'rinlarda uglerod va vodorod atomlari haqida gap ketganda C va H belgilari keltiriladi.

Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi

Alkanlarning dastlabki vakili metan (methane) CH_4 formulaga ega. Uning tarkibidagi har bir vodorod atomi alohida oddiy - σ -bog' orqali C atomiga bog'langan. Metan gomologlaridagi C-C bog' uzunligi 0.154nm, C-H bog' uzunligi 0.111nm ni tashkil etadi.

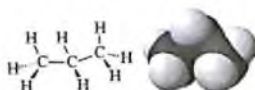
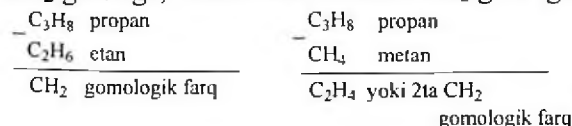


Metanning tuzilish formulalari, valent burchaklari, modellari
Keyingi vakil etan C_2H_6 formulaga ega bo'lib, metandan CH_2 guruhiga farq qiladi:



etanning modellari

Alkanlarning uchinchi vakili - propanning C_3H_8 tarkibi etandan bitta CH_2 guruhga, metandan esa ikkita CH_2 guruhga farq qiladi:



propan

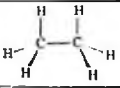
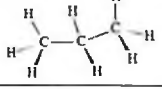
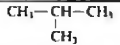
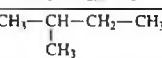
Molekulasining tuzilishi o'xshash, kimyoviy xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan, vakillari bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan bitta sinf moddalarining qatori *gomologik qator* (гомологический ряд; homologous series) deb ataladi, CH_2 guruh esa *gomologik farq* deyiladi. Yuqorida biz alkanlarning gomologik qatoridagi dastlabki uch vakilini ko'rib o'tdik. Gomologik qator tushunchasi [K.F. Jerar (C.F. Gerhardt) tomonidan kiritilgan] organik kimyo rivojida muhim o'rin tutadi. Bunga sabab, gomologik qatorning barcha vakillarida ko'pgina reaksiyalar bir xil kechadi (albatta ba'zi chetlanishlardan tashqari). Bu esa gomologik qatorning biror vakili uchun kimyoviy reaksiyani o'rgangan holda, boshqa vakillarning ham xossalarini bilib olishga imkon beradi. Bitta gomologik qatorga mansub moddalar o'zaro *gomologlar* (гомологи; homologues) deyiladi. Gomologlardagi kimyoviy xossalarning deyarli bir xil bo'lishi *organik birikmalarning asosiy xossalarini funksional guruh belgilaydi* degan xulosaga olib keladi va reaksiyalarni gomologik qatorlarga ko'ra sinflarga ajratish imkonini beradi. Organik birikma tarkibidagi oson o'zgarishga uchraydigan, uning asosiy xossalarini ifodalovchi qismi *funksional guruh* (функциональная группа; functional group) deb ataladi.

Gomologik qator uchun C va H atomlari sonini ko'rsatuvchi umumiy formula kiritish mumkin. Alkanlar gomologik qatori $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ umumiy formulaga ega. Bunda n natural son bo'lib 1,2,3...n qiymatlariga ega bo'ladi va C atomlarining sonini ko'rsatadi.

Tarkibi va molekulyar massalari bir xil, tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari bilan o'zaro farq qiladigan moddalar izomerlar (изомеры; isomers) deb ataladi. Bunday moddalarning mavjudligi esa izomeriya hodisasi deyiladi.

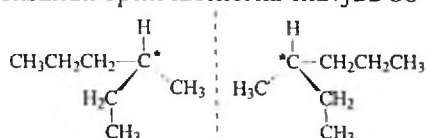
Izomeriyaning bir necha turlari mavjud bo'lib, alkanlarda C zanjirining tuzilish (структурная изомерия; structural isomers) va fazoviy izomeriyasi (spatial isomers) kuzatiladi. Tuzilish izomerlari molekuladagi C atomlarining bog'lanish tartibi bilan o'zaro farq qiladi. Bu turdagi izomeriya – *uglerod skeleti izomeriyasi* ham deyiladi.

Quyida to'yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari va ularning ayrim fizik konstantalari keltirilgan:

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C
CH ₄	Metan		-184	-162
C ₂ H ₆	Etan		-172	-88
C ₃ H ₈	Propan		-190	-42
C ₄ H ₁₀	n-Butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-135	-0,5
C ₄ H ₁₀	Izobutan		-140	-10
C ₅ H ₁₂	n-Pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-132	36
C ₅ H ₁₂	Izopentan		-161	28
C ₅ H ₁₂	Neopentan		-20	10
C ₆ H ₁₄	n-Geksan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69
C ₇ H ₁₆	n-Geptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-91	98
C ₈ H ₁₈	n-Oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126
C ₉ H ₂₀	n-Nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-54	151
C ₁₀ H ₂₂	n-Dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174

Alkanlarning dastlabki uch vakili izomeriya kuzatilmaydi. Butan esa chiziqli (tarmoqlanmagan, normal) va tarmoqlangan tuzilishdagi 2 ta izomerga ega (yuqoridagi jadvalga qarang).

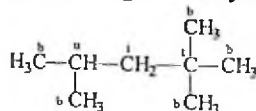
Tarkibida 7 ta C atomi bo'lgan to'yingan uglevodorod – geptan va undan keyingi gomologlarning izomerlari tarkibida asimmetrik C atomi (C*) bo'lishi mumkin. Shunday hollarda *optik izomeriya* ham kuzatiladi. Masalan, 3-metilgeksanda optik izomerlar mavjud bo'ladi:



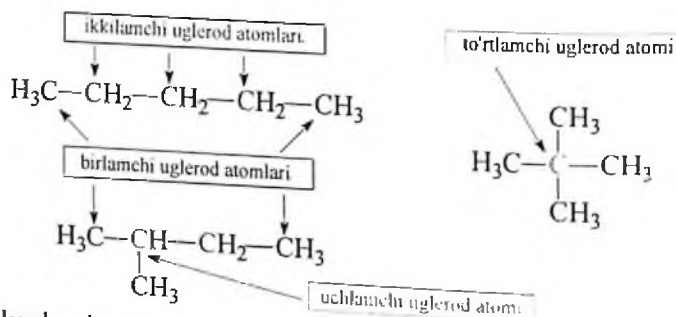
Molekuladagi C atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni keskin ortib boradi. Masalan, alkandagi C atomi soniga ko'ra C₅ – 3 ta, C₆ – 5

ta, C₇ – 9 ta, C₈ – 18 ta, C₉ – 35 ta, C₁₀ – 75 ta, C₁₁ – 159 ta, C₂₀ – 366319 ta, C₃₀ – 4111846768 ta, C₄₀ – 62491178805831 ta izomerga ega.

Quyidagi uglevodorod tuzilishiga ahamiyat bering:



Uning tarkibida 4 xil turdagi uglerod atomlari mavjud. Bitta C atomiga bog'langan C atomi *birlamchi* (b, первичный; primary), ikkita C atomi bilan bog'langan C atomi *ikkilamchi* (i, вторичный; secondary), uchta C atomi bilan bog'langan C atomi *uchlamchi* (u, третичный; tertiary) va to'rtta C atomi bilan bog'langan C atomi esa *to'rtlamchi C atomi* (t, четвертичный атом углерода; quaternary carbon atom) deb ataladi. Masalan, pentan izomerlaridagi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlari quyidagilardir:



Alkanlarning dastlabki vakillari tarixiy nomenklaturada nomlanadi: metan, etan, propan, butan. Keyingi vakillarni nomlashda C atomlari sonini ifodalovchi grek sonlariga *-an* qo'shimchasi qo'shiladi. Nonan lotin so'zi o'zagi, undekan – lotin va grek so'zlari aralashmasi o'zagi asosida nomlangan.

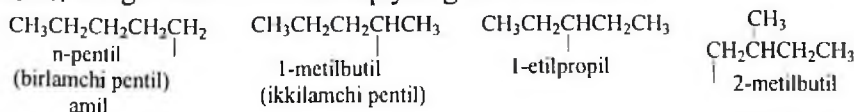
C ₅ H ₁₂	Pentan	C ₁₂ H ₂₆	Dodekan
C ₆ H ₁₄	Geksan	C ₁₃ H ₂₈	Tridekan
C ₇ H ₁₆	Geptan	C ₁₄ H ₃₀	Tetradekan
C ₈ H ₁₈	Oktan	C ₁₅ H ₃₂	Pentadekan
C ₉ H ₂₀	Nonan	C ₁₆ H ₃₄	Geksadekan
C ₁₀ H ₂₂	Dekan	C ₁₇ H ₃₆	Geptadekan
C ₁₁ H ₂₄	Undekan	C ₁₈ H ₃₈	Oktadekan va h.k.

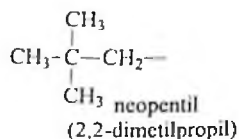
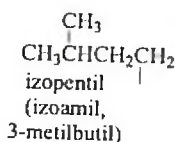
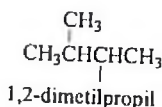
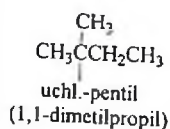
Alkan molekulasidan bitta H atomini olib tashlansa, qolgan qoldiq *alkil radikal* (алкильный радикал; alkyl radical) deb ataladi. Alkil

radikali nomenklaturada ishlatiladigan uglevodorod qoldig'i, u toq elektronlarga ega bo'lgan erkin radikal emas. Alkil radikali moddaning bir qismi xolos, ammo u modda emas. Erkin radikal esa mustaqil zarracha. Radikalning nomi tegishli alkan nomidagi *-an* qo'shimcha o'miga *-il* qo'shimcha qo'yib hosil qilinadi:

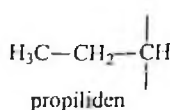
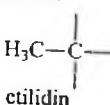
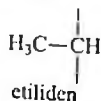
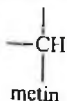
Alkil radikali	Nomi	Tuzilishi	Boshqa ko'rinishi
CH ₃	metil		CH ₃ -
C ₂ H ₅	etil		C ₂ H ₅ - yoki CH ₃ CH ₂ -
C ₃ H ₇	propil, birlamchi propil		C ₃ H ₇ - yoki CH ₃ CH ₂ CH ₂ -
C ₃ H ₇	izopropil, ikkilamchi propil		
C ₄ H ₉	n-butil, birlamchi butil	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -
	ikkilamchi butil, 1-metilpropil		C ₂ H ₅ CH(CH ₃)-
	uchlamchi butil, 1,1-dimetiletil		(CH ₃) ₃ C-
	izobutil, 2-metilpropil		(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -

Uglerod zanjiri oxirida ikkita metil guruhi bo'lganida *izo-* qo'shimchasi, uchta metil guruhi bo'lganida esa *neo-* qo'shimchasi (C₅H₁₁ uchun pentil, izopentil, neopentil) ishlatiladi. Masalan, tarkibi C₅H₁₁ bo'lgan alkil radikallari quyidagicha nomlanadi:



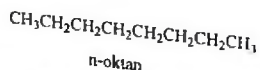


Uglevodorod molekulasidan 2 yoki 3 ta H atomi olinganda hosil bo'ladigan radikallar quyidagicha nomlanadi:

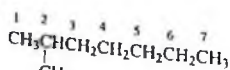


Ilmiy nomenklaturada tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlarni nomlash qoidalar: 1. Moddani nomlashda asosiy C zanjiri nomi asos qilib olinadi. Bunda asosiy C zanjiri eng uzun va eng ko'p tarmoqlanishga ega bo'lishi kerak. 2. Asosiy C zanjiri tarmoqlanish masofada bo'lsa, C atomlari alifbo bo'yicha oldin turuvchi radikal tomonidan raqam qo'yiladi. Agar bir nechta bir xil radikallar mavjud bo'lsa, ularning oldiga *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *geksa-* kabi (ya'ni 2 ta, 3 ta, 4 ta, 5 ta, 6 ta) qo'shimchalar qo'shiladi. Moddani nomlashda dastlab yon zanjirdagi o'rinbosarlar alifbo tartibida sanab o'tiladi, ularning oldida shu o'rinbosarlar asosiy zanjirning qaysi C atomiga tegishli ekanligi raqam bilan ko'rsatiladi. So'ngra asosiy uglerod zanjiriga mos uglevodorod nomi keltiriladi.

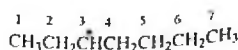
Quyida oktan (C_8H_{18}) izomerlarining sistematik nomenklaturasi keltirilgan. Chiziqlar shaklida berilayotgan formulalardagi har bir burchakda va chiziq oxirlarida C atomlari bo'lib, valentligiga mos sonidagi H atomlariga ega, ularning ko'rsatilmagan holda qanday yozilishiga e'tibor bering:



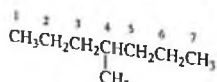
n-oktan



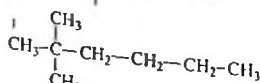
2-metilheptan



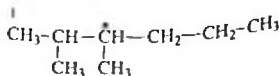
3-metilheptan



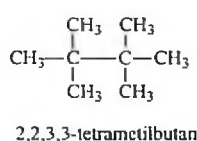
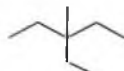
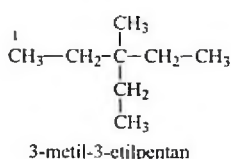
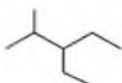
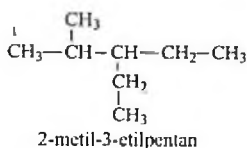
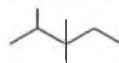
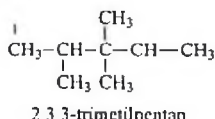
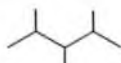
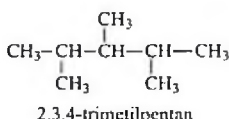
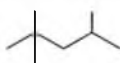
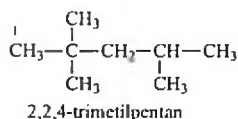
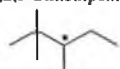
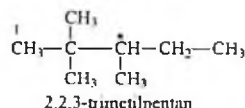
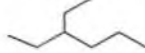
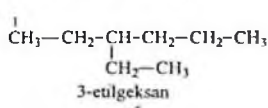
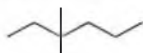
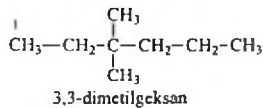
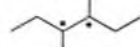
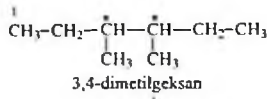
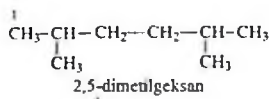
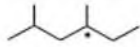
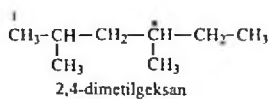
4-metilheptan



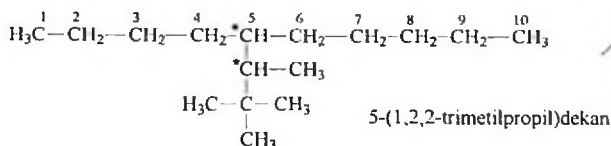
2,2-dimetilheksan



2,3-dimetilheksan



Shunday qilib, alkanlarda uglerod zanjirining tuzilish izomeriyasi va optik izomeriya kuzatiladi. Masalan:

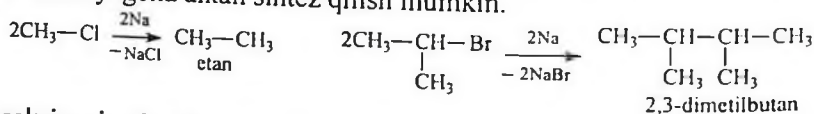


Alkanlarni olinish usullari

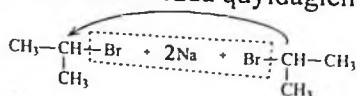
Tabiiy va yo'ldosh gazning (природные и попутные газы; natural and dissolved gases) asosiy qismini alkanlarning dastlabki vakillari (metan, etan, propan, butan) tashkil qiladi. Shuningdek, *neft* (petroleum) ham alkanlarning tabiiy manbai hisoblanadi. Neft va uning krekingi

mahsulotlaridan alohida moddalarni ajratish birmuncha mushkul bo'lganligi sababli, uglevodorodlarni olishning sintetik usullari ham ishlab chiqilgan.

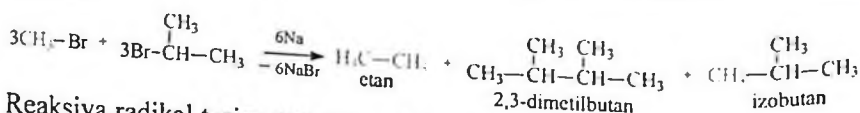
1. Vuyrts (Wurtz) reaksiyasi - alkanlarning monogalogenli hosilalariga natriy metali ta'sirida alkan olish usulidir. Bunda bitta galogenli hosildan yagona alkan sintez qilish mumkin.



Reaksiyaning borishini sxematik tarzda quyidagicha tushuntiriladi:



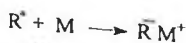
Ikki va undan ortiq galoidalkanlar aralashmasidan esa 3ta va undan ortiq alkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan, reaksiya uchun metilbromid va izopropilbromidlar aralashmasi olinganda yuqoridagi (etan, 2,3-dimetilbutan) mahsulotlar bilan birga yana izobutan ham hosil bo'ladi.



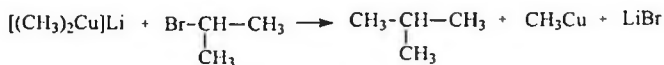
Reaksiya radikal turiga mansub bo'lib galogen-metall almashinishi bilan boradi (oddiy Grinyar reagentlari hosil bo'lishi va nukleofil almashinish reaksiyalarida C-C bog'i hosil bo'lishi kabi). Bitta elektronning metall dan galogenga ko'chib o'tishi natijasida metal galogenidi va alkyl radikali hosil bo'ladi.



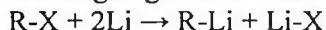
Alkil radikali boshqa metal atomidan elektron olib anion hosil qiladi, metall kation holatiga o'tadi. Bu oraliq mahsulotni ko'p hollarda ajratib olingan.



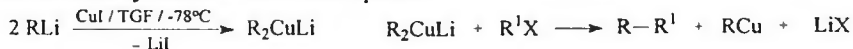
Alkil anionining manfiy zaryadi galogenga ko'chib o'tadi ($\text{S}_{\text{N}}2$ reaksiya) va yangi C-C bog'i hosil bo'ladi. Galogenli hosilalardan alkanlar olishda Li metali va Cu(I) tuzlaridan ham foydalaniladi (Kori-Xaus, Corey-House). Masalan, izopropilbromidning litiydimetilkuprati bilan o'zaro ta'siridan izobutan sintez qilish mumkin:



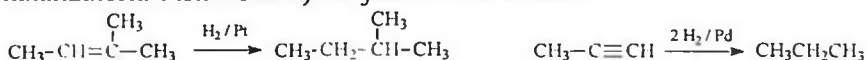
Reaksiyaning birinchi bosqichida alkilgalogeniddan litiyorganik birikma R-Li (efir eritmasida) hosil qilinadi. Dastlabki galoidalkan birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi alkil galogenid bo'lishi mumkin:



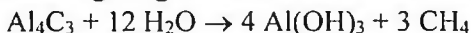
Ikkinchi bosqichda litiyorganik birikmaga mis(I)yodidi ta'sirida hosil bo'ladigan R_2CuLi litiy dialkilkuprat (*Gilman reagentlari*) alkilgalogenid bilan reaksiyada alkanni hosil qiladi.



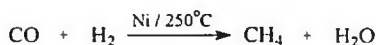
2. Alkanlar alken va alkinlarni katalitik gidrogenlash (Pt, Pd katalizatorlari ishtirokida) natijasida ham olinadi.



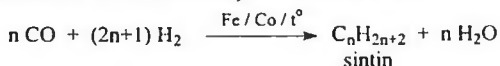
3. Alyuminiy karbidining suvga ta'siridan metan hosil bo'ladi:



4. Sintez gaz asosida uglevodorodlar sintezi. Maydalangan Ni katalizatori ustidan 250°C da is gazi va vodorod aralashmasini o'tkazib, metan olish mumkin.



Ushbu reaksiya 100-200 atm. bosim va 400°C da olib borilsa kislorodli (asosan spirtlar) organik birikmalar aralashmasi – *sintol* olinadi. Shuningdek, Fe, Co katalizatorlari ishlatib (Fisher, Tropsh), 200°C da reaksiya o'tkazilganda *sintin* (sintetik benzin, normal va tarmoqlangan alkanlar aralashmasi) olish mumkin:



Sintol va sintin organik sintezning ko'p ishlab chiqariladigan mahsulotlari bo'lib, kimyo sanoatida xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Fizikaviy xossalari

Moddalarning fizik xossalari ham ularning tarkibi va tuzilishiga bog'liq. Alkanlarning dastlabki 4 vakili gazlar. Pentandan boshlab normal tuzilishdagi uglevodorodlar suyuqliklardir ($\rho < 1\text{g/ml}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ dan keyingi alkan vakillari odatdagi sharoitda qattiq moddalar hisoblanadi. Tarmoqlangan zanjirli alkanlarning qaynash haroratlari normal tuzilishdagi alkanlarga nisbatan past bo'ladi. Tarmoqlanmagan

uglerod zanjirli uglevodorodlar tarkibidagi uglerod atomlarining soni oshib borishi bilan ularning qaynash haroratlari ortadi.

Tarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlar ularning tarmoqlanmagan zanjirli izomerlariga nisbatan barqaror bo'ladi. Masalan, butan va pentan izomerlarining standart hosil bo'lish entalpiyalari (kJ/mol) quyidagicha:

-126 n-C₄H₁₀, -135 izo-C₄H₁₀, -146 n-C₅H₁₂, -154 izo-C₅H₁₂, -166 neo-C₅H₁₂

Tarmoqlangan zanjirlarning to'g'ri zanjirlarga nisbatan barqarorligi to'g'ri zanjirlarning zich (kompakt) tuzilishi bilan tushuntiriladi, bunday tuzilish vandervaals (o'zaro bog'lanmagan atomlarning tortishishi) barqarorlashishiga olib keladi.

Gaz holdagi alkanlar suv bilan qattiq komplekslar - klatratlar (~0°S atrofida) hosil qiladi. Gaz molekulasi ishtirokida suv (mezbon) qafas hosil qilib kristallanadi. Bu qafaslarda gaz molekulari (mehmon) joylashadi. Masalan, propan 0.4MPa bosim va 2°C haroratda dengiz suvi bilan C₃H₈ · 17H₂O kristalini hosil qiladi. Dastlabki suvli klatrat (yoki gaz gidrati) - xlarning gaz gidrati (Cl₂ · 10H₂O) misolida kashf etilgan (Devi, 1811y). Gaz gidratlari nostexiometrik kirishish birikmalari (соединения включения) bo'lib, M·nH₂O umumiy formulaga ega. Bunda M – gidrat hosil qiluvchi molekula, n > 5.67. Bu qattiq kristallarning tashqi ko'rinishi qor yoki mo'rt muzni eslatadi. Ularning kristall panjarasi 0°C dan yuqori haroratda ham barqaror bo'ladi. Gaz klatratlardagi ichki bo'shliqlarga metan, etan, propan, izobutan, etilen, propilen, atsetilen kabi molekular joylashishi mumkin. Neft va gaz quvurlarida gaz klatratlari hosil bo'lishi hisobiga tiqilishlar paydo bo'ladi. Ular haroratni oshirish (gazni issiq suv yoki bug' bilan qizdirish), bosimni kamaytirish, gazni quritish, muzlatish yoki maxsus qo'shimchalar (spirtlar, glikollar) qo'shish kabi usullar bilan bartaraf etiladi.

Tarmoqlanmagan tuzilishdagi alkanlar geptandan boshlab xona haroratida mochevina bilan klatratlar hosil qiladi. Bu birikmalarda mochevina molekulari (mezbon) o'zaro vodorod bog'lari orqali bog'lanib spiralsimon geksagonal kanallar hosil qiladi. Geksagonal tuzilishli spiraldagi 6 tomonli to'g'ri prizmalarning tugunlarida mochevina molekulari joylashadi. Spiralning kichik birligida 6 ta mochevina molekulasi bir-biridan 0.37 nm uzoqlikda parallel joylashib, katakcha (qafas) hosil qiladi. Spiral ichidagi geksagonal kanal diametri 0.49 nm. Tarmoqlanmagan alkanlarning ko'ndalang kesimi

(поперечное сечение) 0.38-0.42nm oraliq'ida bo'lib, ular kanallarga joylasha oladi. Alkanning C zanjiri uzunligi ortishi bilan komplekslarning barqarorligi ortadi. Chunki kanalda joylashgan alkan molekulalari orasida ~0.24 nm masofa saqlanadi (bo'sh qism). Alkanning uglerod zanjiri qanchalik qisqa bo'lsa kanaldagi bo'sh qismlarning ulushi shunchalik ko'p bo'ladi, bu esa issiqlik ajralishi bilan boradigan mochevina komplekslarining energetik jihatdan noqulay bo'lishiga olib keladi. Masalan, kompleks hosil bo'lish issiqligi geksadekandan oktanga o'tishda 88 dan 33.1kJ/mol gacha kamayadi. Geksan va nisbatan past haroratda qaynaydigan boshqa chiziqli alkanlar bilan adduktlar hosil bo'lishi energetik jihatdan noqulay. Ularni xona harorati va atmosfera bosimida ajratib olishning imkoni yo'q.

Tarmoqlangan alkanlar molekulasining o'lchamlari kattaligi sababli ular mochevina bilan klatratlar hosil qilmaydi. Klatratlar hosil qilish xossalariidan foydalanib tarmoqlanmagan alkanlarni tarmoqlanganlaridan ajratish mumkin. Tarmoqlangan alkanlarning (tarmoqlanmagan qismida 10 tadan ortiq C atomi bo'lganida) ham mochevina bilan barqaror komplekslar hosil qilishi aniqlangan.

Neftning faqat o'rta fraksiyalarini (qayn.T. 350°C gacha) karbamidli deparafinlash samarali bo'ladi. Shundan yuqori haroratda qaynaydigan fraksiyalarda tarmoqlangan alkanlar ulushi ortadi va ajratish samaradorligi kamayadi.

Tarmoqlangan parafinlar esa *tiomochevina* $H_2N-C(S)-NH_2$ bilan klatratlar hosil qiladi. Ulardagi geksagonal kanallar diametri 0.60-0.70nm bo'lib, kuchli tarmoqlangan alkanlar ham joylashishi mumkin. Mochevina va tiomochevina bilan uglevodorodlarning hosil qilgan komplekslari vandervals kuchlari va kuchsiz vodorod bog'lar hisobiga barqaror bo'ladi. Tiomochevina komplekslarida siklik va tarmoqlangan uglevodorodlar (izooktan, izoprenoidlar, siklogeksan, tarmoqlangan radikalli alkilbenzollar, ayrim alkil o'rinbosarli kondensirlangan arenlar) qafasda joylashishi mumkin. Tarmoqlanmagan 16 tadan kam C zanjiriga ega bo'lgan alkanlar tiomochevina bilan komplekslar hosil qilmaydi. Chunki bu molekulalar o'lchami katta kanallarda kuchsiz vandervaals ta'sirlari sababli ushlab turilmaydi. Uglerod zanjiri katta bo'lgan uglevodorodlar spiral holda o'ralganida tiomochevina bilan komplekslar hosil qilishi mumkin.

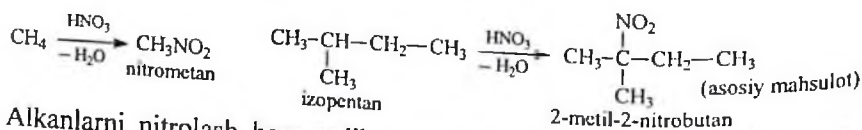
Klatratlar (qafasga olingan) - kirishish birikmalari bo'lib, «mezbon» molekulalari hosil qilgan kristall panjara bo'shlig'iga «mehmon» molekulalarning joylashishidan hosil bo'ladi. Ularning

Alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri fluorlashda molekula to'la parchalanadi. Shuning uchun fluorlash inert gaz atmosferasida, CoF_3 ta'sirida qizdirish yoki alkanni $\text{KF} \cdot \text{HF}$ bilan birgalikda elektroliz qilish orqali amalga oshiriladi. Monoflorli hosilalarni olishda yodli hosilalarga AgF ta'sir ettiriladi. Shuningdek, alkanlarni to'g'ridan-to'g'ri yodlab bo'lmaydi. Monoyodalkanlar tegishli xloralkanlarga atseton eritmasida NaI ta'sirida olinadi (Finkelshteyn):

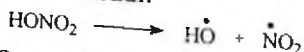


Atsetonda NaI yaxshi erigani holda NaCl ning erimasligi o'zgarishni amalga oshirishni osonlashtiradi.

2. **Radikal nitrolash** (нитрование; nitration) - Konovalov reaksiyasi. Odatdagi sharoitda nitrat kislota alkanlarga ta'sir etmaydi. Suyultirilgan (10-20%li) HNO_3 bilan qizdirilganda (ampulada 150°C gacha) alkanlardan $\text{C}-\text{NO}_2$ bog'iga ega bo'lgan nitrobirikmalar olinadi. Masalan:



Alkanlarni nitrolash ham radikal mexanizmida boradi. Quyidagi erkin radikallar reaksiyani boshlab beradi:



Nitrometan CH_3NO_2 - rangsiz oquvchan suyuqlik, qayn.T. 101°C , erituvchi sifatida ishlatiladi. Uni xlorlab trixlorinitrometan (xlorpikrin, CCl_3NO_2) olish mumkin. Xlorpikrin don omborlarida kemiruvchilarga qarshi vosita sifatida ishlatiladi.

Nitroetan $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ - suyuqlik, qayn.T. 114°C , gidroksilamin olishda ishlatiladi.

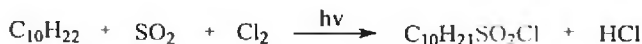
3. **Sulfolash** (сульфирование; sulfonation). Tarkibida SO_3 bo'lgan tutovchi sulfat kislota (oleum) yuqori alkanlar bilan sulfokislotalar hosil qiladi.



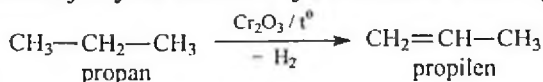
Bu reaksiyada alkan tarkibidagi vodorod atomi sulfoguruhga ($-\text{SO}_3\text{H}$) almashinadi. $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ tarkibli sulfokislotalarning tuzlari yuvish vositalari sifatida keng ishlatiladi.

4. **Sulfoxlorlash** (сульхохлорирование; sulfochlorination, Rid reaksiyasi). Yuvish vositalari (sirt faol birikmalar) olishda muhim ahamiyatga ega bo'lgan yana bir reaksiya - sulfoxlorlash ham radikal-

zanjirli mexanizmda boradi. Alkanlarga UB-nur ta'siri ostida xlor va oltingugurt(IV)oksidi aralashmasi ta'sir ettirib *alkilsulfoxloridlar* sintez qilinadi:



5. *Degidrogenlash* jarayoni vodorod ajralishi bilan boradi (Balandin):



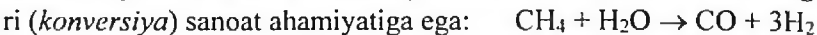
Shu usulda etan, propan, butan va izopentandan mos ravishda, sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan moddalar - etilen, propilen, butadiyen, izoprenlar olinadi.

6. *Oksidlash*. Normal tuzilishdagi alkanlarga xromli aralashma ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) yoki $KMnO_4$ kabi kuchli oksidlovchilar ham ta'sir qilmaydi.

Metan havo bilan aralashganda portlash sodir bo'lishi mumkin. Alkanlar yonuvchan moddalardir. Metan rangsiz alanga berib yonadi. Uglevodorod tarkibida uglerod atomlari soni ortib borishi bilan ular yorug' yoki tutovchi alanga berib yonadi. Alkanlar yonishining umumiy tenglamasi:



Metanning suv bug'lari, kislorod yoki CO_2 bilan yuqori haroratdagi ta'siri (*konversiya*) sanoat ahamiyatiga ega:



Hosil qilingan is gazi va vodorod aralashmasidan (*sintez gazi* yoki *suv gazi*) turli organik moddalar sintez qilishda foydalaniladi.

Neft va gazni qayta ishlash

To'yingan uglevodorodlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri bo'lgan neftning tarkibi uning joylashgan geografik o'rniga bog'liq. Shunday bo'lsada, barcha neftlar oddiy haydashda quyidagi fraksiyalarga ajraladi: gaz fraksiyasi, benzin, reaktiv yonilg'i, kerosin, dizel yonilg'isi, surkov moylari, parafin, gudron.

Gaz fraksiyasi - qaynash harorati $40^\circ C$ gacha bo'lgan, tarkibida normal va tarmoqlangan C_5 gacha zanjirga ega alkanlar aralashmasi bo'lib, asosan propan va butandan iborat. (Tabiiy gaz manbalarining tarkibi esa asosan metan va etandan tashkil topadi).

Aviatsiya benzini - qaynash harorati 40-180°C gacha bo'lgan C₆-C₁₀ tarkibli normal va tarmoqlangan alkanlar, shuningdek, sikloalkanlar va alkilbenzollar aralashmasidan iborat. Benzin tarkibida 100 dan ortiq individual moddalar borligi aniqlangan.

Reaktiv yonilg'i - qaynash harorati 150-280°C bo'lgan uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topadi.

Kerosin - qaynash harorati 110-300°C bo'lgan C₇-C₁₄ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Dizel yonilg'isi - qaynash harorati 200-330°C bo'lgan C₁₃-C₁₈ tarkibli uglevodorodlar aralashmasidir. Odatda katta miqdordagi dizel yonilg'isi krekinga uchratilib, kichik molekulyar massali alkan va alkenlar olinadi.

Surkov moylari - (qayn.T. 340-400°C) C₁₈-C₂₅ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Parafin - (qayn.T. 320-500°C) tarkibi C₁₈-C₂₅ uglevodorodlaridan iborat bo'lib, ulardan vazelin ajratib olish mumkin.

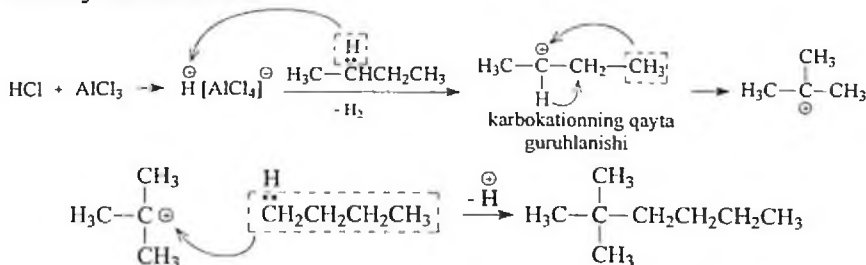
Neftni haydashdan keyin qolgan qoldiq *asfalt* yoki *gudron* deb ataladi.

Neft tarkibida uglevodorodlardan tashqari tarkibida O-, S-, N-atamlari tutgan boshqa sinf birikmalari ham uchraydi. Hozirda mavjud nazariyaga ko'ra neft o'simlik va hayvon qoldiqlarining o'zgarish mahsulidir. Bu nazariya neft namunalarida porfirin qoldiqlari, o'simlik va hayvon steroidlari, planktonlarda uchraydigan organik birikmalar topilganligi bilan izohlanadi. Neft kimyoviy jihatdan boy tabiiy manba bo'lishiga qaramasdan, uning asosiy qismi yonilg'i ishlab chiqarishga sarflanadi.

Akademik M.F. Obidova (1931y) organik sintez texnologiyasi, neft mahsulotlarini gidrokrekinglash jarayoni uchun yangi turdagi katalizatorlar olish sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan. Bu katalizatorlar askorbin kislotasini gidrogenlash, sorbit, piperidol, izonikotin kislota, n-butilamin, ksilit kabi organik moddalar va dori-darmonlar ishlab chiqarishda qo'llanilgan.

Neft krekingi. Neftni birinchi qayta ishlash usuli uni haydash hisoblanadi. Bunda turli yoqilg'ilar olinishi yuqorida ko'rib o'tildi. Neftni ikkilamchi qayta ishlash usuli - neft yuqori fraksiyalarining krekingi hisoblanadi. Bu usul benzinning unumi va sifatini oshirishda katta ahamiyatga ega. *Katalitik kreking* alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida uzun zanjirli uglevodorodlardan qisqa zanjirli alkan va alkenlar, shuningdek, tarmoqlangan zanjirli alkanlar olish imkonini

beradi. Katalitik krekningda dastlab hosil bo'lgan karbokationlar nisbatan barqaror, ko'p tarmoqlangan alkan hosil qiluvchi karbokationlarga qayta guruhlanadi. Bu oktan soni yuqori bo'lgan benzin olish imkonini beradi. Reaksiya mexanizmi:



Neftni oddiy haydash orqali 20% benzin olinsa, uni katalitik krekninglash orqali 80% benzin olishga erishiladi. Katalitik krekningda etilen, propilen, butilen, benzol, toluol, ksilol kabi kimyo sanoatining muhim xom ashyolari ham hosil bo'ladi. O'zbekistonda Sho'rtangaz, Muborak, Uchquduq kabi tabiiy gaz va uni qayta ishlash mahsulotlari olinadigan korxonalar faoliyat ko'rsatmoqda. Avtomobillar yonilg'isi sifatida siqilgan gaz (metan yoki propan) ishlatiladi.



Avtomobilda
propan
to'ldirilgan
yonilg'i baki

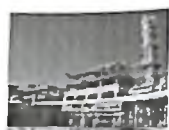
Tabiiy gazni katalitik krekninglash ham muhim ahamiyatga ega. Shu usulda metandan (1500°C) atsetilen, etandan etilen, propandan esa propen olinadi. Reaksiyalar 400-600°C haroratda, Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃ katalizatorlari ishlatish bilan olib boriladi.

Petroleiy efiri – (qayn.T. 40-70°C va 70-90°C) pentan, geksan va geptan aralashmasi bo'lib, erituvchi sifatida va kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi.

Sho'rtangaz kimyo majmuasi

O'zbekiston Milliy Axborot Agentligi (O'ZA) ma'lumotiga ko'ra (08.11.2012) Muborak gazni qayta ishlash zavodida tabiiy gazdan propan-butan aralashmasi olish majmuasi barpo etilmoqda. Zavodda yiliga 12 mld. m³ gaz qayta ishlanib, 258 ming. t suyultirilgan gaz va 125 ming. t gaz kondensati ishlab chiqarish mo'ljallangan. Zavodda

siyuv-kompressor stantsiyasi, seolit yordamida quritish va propan-butan olish texnologik qurilmalaridan iborat gazni qayta ishlash tizimi ishlatiladi. Majmuaning 3 ta texnologik tizimi bir kecha-kunduzda 705 t propan-butan aralashmasi ishlab chiqarish imkonini beradi. Shunday qurilmalar «Sho'rtanneftgaz» unitar sho'ba korxonasi va «Sho'rtan gaz mahsulot» qo'shma korxonasida ham mavjud. Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi (ShGKM) 2001-yil ochilgan. 2012-yilning iyul oyi oxirida Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi yaqinida sintetik suyuq yonilg'i (GTL) ishlab chiqarishga ixtisoslashgan «Uzbekistan GTL» qo'shma korxonasining qurilishi boshlandi.

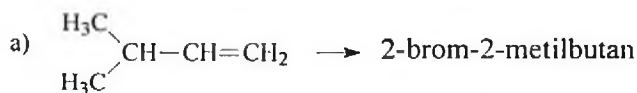


Sho'rtangaz kimyo majmuasining umumiy ko'rinishidan lavhalar

ShGKMda 2012-yilning 9 oyida navbatdagi «Sho'rtanneftgaz» UShK 5-bosqich texnologik qurilmasi barpo qilindi. U bir yilda 3 mld. m^3 hajmdagi tabiiy gazni qayta ishlab, 50 ming t suyultirilgan gaz ishlab chiqarish imkonini beradi. Gazdan propan-butan aralashmasini olish qurilmasining 5-navbati ishga tushirilishi natijasida mazkur qurilmaning umumiy yillik loyiha quvvati: gazni qayta ishlash bo'yicha 12 mld. m^3 dan 15 mld. m^3 gacha, suyultirilgan gaz ishlab chiqarish bo'yicha esa $1.9 \cdot 10^5$ t dan $2.4 \cdot 10^5$ t gacha oshdi. Mazkur qurilma 5-navbatining ishga tushirilishi «Sho'rtanneftgaz» UShKda «LUKOYL O'zbekiston Opereyting Kompani» kompaniyasi tomonidan Janubi-G'arbiy Hisor mintaqasidagi konlardan qazib olinayotgan tabiiy gazni ham chuqur qayta ishlash uchun zamin hozirladi.

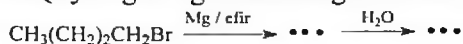
Savol va topshiriqlar

1. C_8H_{18} uglevodorodi yorug'lik nuri ishtirokida 1 mol xlor bilan reaksiyaga kirishib $C_8H_{17}Cl$ tarkibli yagona birikmani hosil qiladi. Ikkala modda uchun tuzilish formulalarini taklif eting va ularni nomlang.
2. Qanday reaksiyalar yordamida quyidagi o'zgarishlarni amalga oshirish mumkin:



b) propan $\rightarrow$ 2,3-dimetilbutan; d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow$ 2-nitrobutan.

3. Quyidagi o'zgarishlarning mahsulotlarini nomlang:



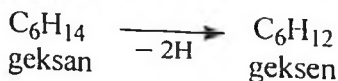
4. 5,5-Bis (1,2-dimetilpropil) nonanning tuzilishini yozing.

5. Quyidagi nomlarning qay biri to'g'ri: 4-metil-5-etilnonan, 4-etil-5-metilnonan? Javobingizni izohlang.

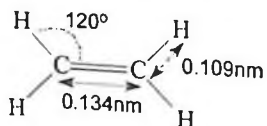
III bob. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR

Tarkibida C-C, C-H kabi σ -bog'lari bilan birga C-C π -bog'i bo'lgan uglevodorodlar *to'yinmagan uglevodorodlar* (ненасыщенные углеводороды; unsaturated hydrocarbons) deyiladi. A'zolari bir-biridan $(2H)_n$ ga farq qiluvchi bir xil sondagi uglerod atomlarini tutuvchi moddalar qatori *izologik qator* deb ataladi. Masalan, geksan, geksen, geksadiyen, geksin, geksatrienlar va benzol izologlar hisoblanadi.

Tarkibida 1ta π -bog' ($C=C$ qo'sh bog') bo'lgan ochiq uglerod zanjirli uglevodorodlar *alkenlar* (olefinlar; алкены, олефины; alkenes, olefins) yoki *etilen qatori uglevodorodlari* deb ataladi. Alkenlar tegishli alkanlarga nisbatan teng sondagi uglerod atomlari va 2 ta kam H atomiga ega bo'ladi. Masalan:



Alkenlarning gomologik qatori C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Ularning dastlabki vakili *etilenda* (eten; ethylene, ethene) $C=C$ qo'sh bog' uzunligi 0.134nm, valent burchaklari 120° ni tashkil etadi (C-H 0.109nm). Molekula tekis tuzilishga ega.

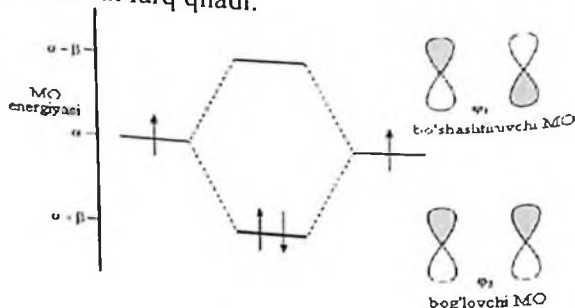


Etilenning tuzilishi va modellari

Gomologik qatorning keyingi vakillarida sp^2 gibridlangan C atomlaridan tashqari C- sp^3 atomlari borligi sababli ular molekularining fazoviy tuzilishlari bilan bir-biridan farq qiladi.

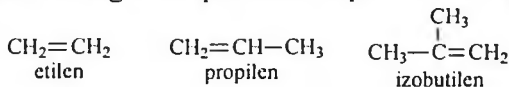


Etilen molekulasida π -bog'ning hosil bo'lishi

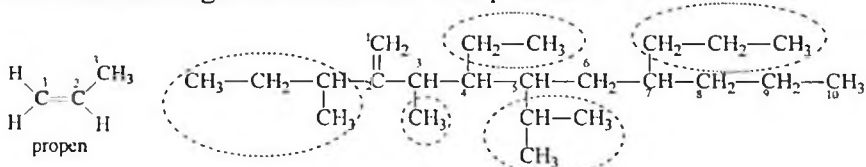


Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi

Sodda tuzilishdagi alkenlarda tarixiy nomlar ishlatiladi. Ularning nomi teng sondagi uglerod atomlariga ega bo'lgan to'yingan uglevodorod radikali nomiga *-en* qo'shimcha qo'shib hosil qilinadi:

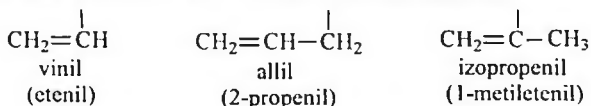


Alkenlarni o'rinbosarli nomenklatura bo'yicha nomlashda tarkibida $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'i bo'lgan eng uzun, eng ko'p tarmoqlangan uglerod zanjiri asos qilib olinadi. Unga mos alkan nomidagi *-an* qo'shimcha o'rniga *-en* qo'shimcha qo'yiladi. Asosiy zanjir qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqam oladigan tartibda raqamlanadi. Radikallar esa xuddi alkanlardagi kabi nomlanadi va raqamlanadi. Masalan:



2-ikkilamchibutil-3-metil-5-izopropil-7-propil-4-etildetsen-1

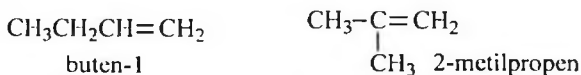
Ratsional nomenklatura bo'yicha murakkabroq tuzilishli alkenlar etilen asosida nomlanadi. Masalan, metiletilen, etiletilen, α,α -dimetiletilen, α,β -dimetiletilen va h.k. Alkenlardan hosil bo'lgan bir valentli uglevodorod qoldiqlari *-enil* qo'shimcha oladi. Radikalda raqamlash bo'sh valentlikka ega bo'lgan uglerod atomidan boshlanadi. Lekin, sodda alkenil radikalida trivial nomlar ham ishlatiladi:



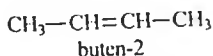
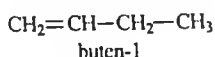
To'yinmagan bog'ga (π -bog') ega uglerod atomlariga bog'langan H atomlari *vinil vodorod atomlari* deb ataladi.

Alkenlarda 4 xil turdagi izomeriya kuzatiladi:

1) *Uglerod skeleti izomeriyasi* – normal va tarmoqlangan C zanjirli izomerlar:

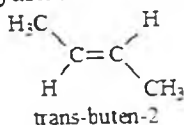
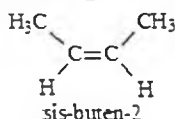


2) *Qo'sh bog'ning holat izomeriyasi* – qo'sh bog'ning o'rnini bilan farq qiluvchi izomerlar:

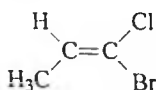


Bu izomeriya turi umumiy holada *funksional guruhning holat izomeriyasi* deb ataladi.

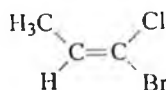
3) *sis-trans*-, *Z,E*-(geometrik) izomeriya – qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda (*sis*-izomer) yoki qarama-qarshi tomonda (*trans*-izomer) joylashgan guruhlarining fazoviy izomeriyasi. Masalan:



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

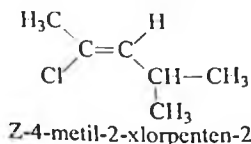
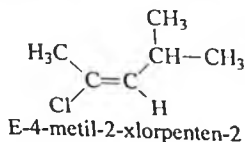
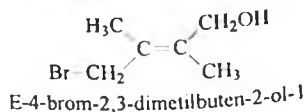
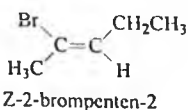
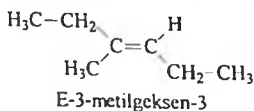
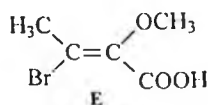
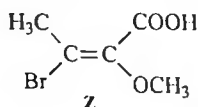


Z-1-brom-1-xlorpropen-1



E-1-brom-1-xlorpropen-1

Uglerod atomlaridagi atom massasi katta o'rinbosarlar bir tomonda bo'lsa *Z* (zusammen), turli tomonda bo'lsa *E*-(yentgegen) izomer bo'ladi. Boshqa misollar:

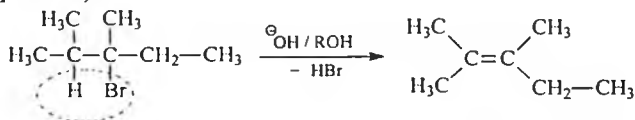


Olinish usullari

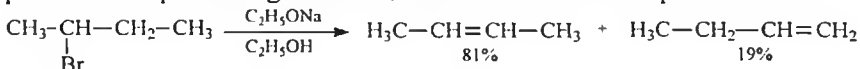
Alkenlar tabiatda kam uchraydi. Gaz holdagi alkenlar neftni qayta ishlash (kreking) jarayonida, neftning yo'ldosh gazlaridan, shuningdek, ko'mirni kokslash natijasida olinadi.

Sanoatda alkenlar alkanlarni katalizator (Cr_2O_3) ishtirokida degidrogenlash orqali olinadi. Ularni olishning laboratoriya usullari quyidagilardir:

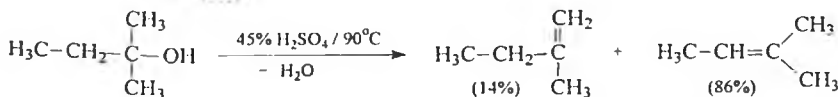
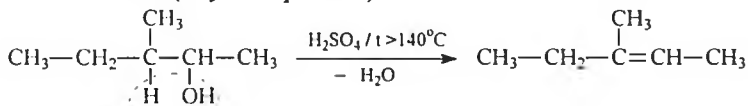
1. Alkanlarning galogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida *vodorod galogenidning tortib olinishidan* alken hosil bo'ladi. Galogenga nisbatan qo'shni bo'lgan (α -C) C atomlari uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi bo'lsa, uchlamchi ugleroddagi vodorodning galogen bilan birga chiqib ketish ehtimolligi katta bo'ladi. So'ngra ikkilamchi va birlamchi C atomlaridagi H galogen bilan ajralib chiqadi (*Zaytsev qoidasi*).



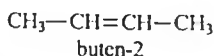
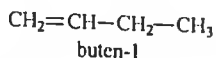
Bu hosil bo'ladigan alkenlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq. Qo'sh bog' tutgan uglerodning H atomlari radikallarga qanchalik ko'p almashgan bo'lsa, alken shunchalik barqaror bo'ladi.



Ushbu reaksiya *β -eliminirlanish* (tortib olinish; элиминирование; elumination) deb ham ataladi. Spirtlarning kislotada katalizatorligida ichkimolekulyar degidratlanishi va boshqa eliminirlanish reaksiyalarida asosiy mahsulot sifatida termodinamik barqaror (ko'proq almashgan) alken hosil bo'ladi (*Zaytsev qoidasi*).

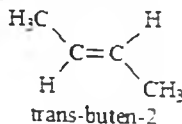
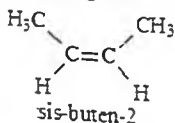


To'rtlamchi ammoniy, sulfoniy va fosfoniyl tuzlari eliminirlanishida esa kamroq almashgan alken hosil bo'ladi (*Gofman (A. W. Hofmann) qoidasi*):

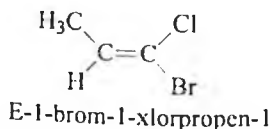
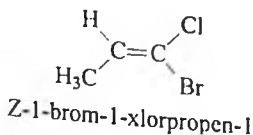


Bu izomeriya turi umumiy holada *funksional guruhning holat izomeriyasi* deb ataladi.

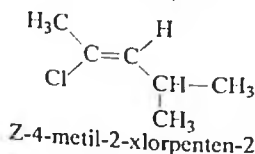
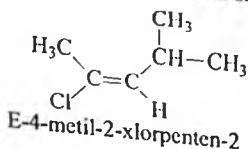
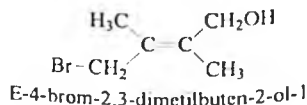
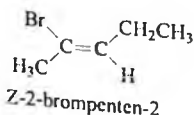
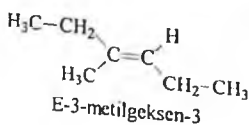
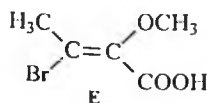
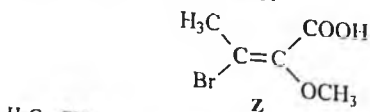
3) *sis-trans*-, *Z,E*-(geometrik) izomeriya – qo'sh bog'ga nisbatan bir tomonda (*sis*-izomer) yoki qarama-qarshi tomonda (*trans*-izomer) joylashgan guruhlarining fazoviy izomeriyasi. Masalan:



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



Uglerod atomlaridagi atom massasi katta o'rinbosarlar bir tomonda bo'lsa *Z* (zusammen), turli tomonda bo'lsa *E*-(yentgegen) izomer bo'ladi. Boshqa misollar:

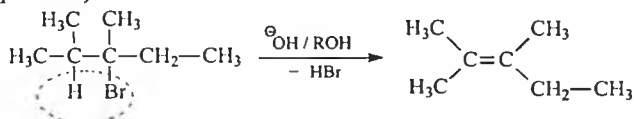


Olinish usullari

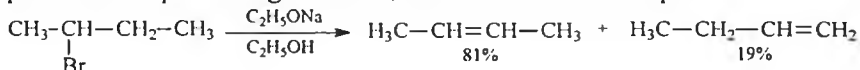
Alkenlar tabiatda kam uchraydi. Gaz holdagi alkenlar neftni qayta ishlash (kreking) jarayonida, neftning yo'ldosh gazlaridan, shuningdek, ko'mirni kokslash natijasida olinadi.

Sanoatda alkenlar alkanlarni katalizator (Cr_2O_3) ishtirokida degidrogenlash orqali olinadi. Ularni olishning laboratoriya usullari quyidagilardir:

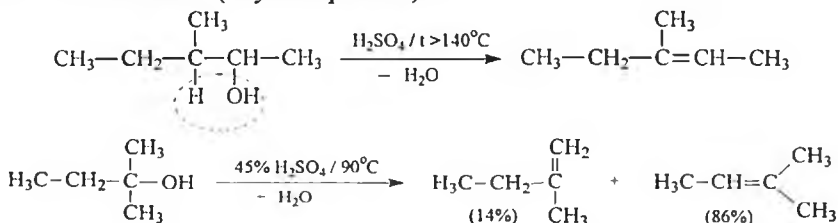
1. Alkanlarning galogenli hosilalariga ishqorning spirtli eritmasi ta'sirida *vodorod galogenidning tortib olinishidan* alken hosil bo'ladi. Galogenga nisbatan qo'shni bo'lgan (α -C) C atomlari uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi bo'lsa, uchlamchi ugleroddagi vodorodning galogen bilan birga chiqib ketish ehtimolligi katta bo'ladi. So'ngra ikkilamchi va birlamchi C atomlaridagi H galogen bilan ajralib chiqadi (*Zaytsev qoidasi*).



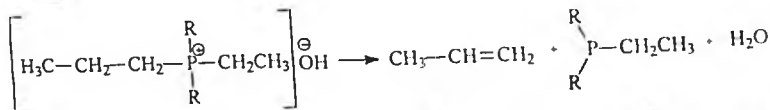
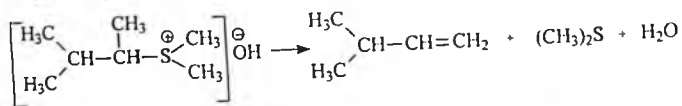
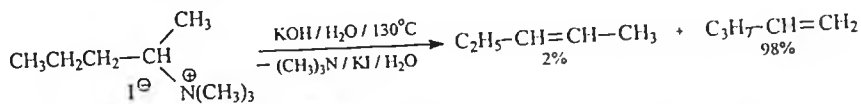
Bu hosil bo'ladigan alkenlarning termodinamik barqarorligiga bog'liq. Qo'sh bog' tutgan uglerodning H atomlari radikallarga qanchalik ko'p almashgan bo'lsa, alken shunchalik barqaror bo'ladi.



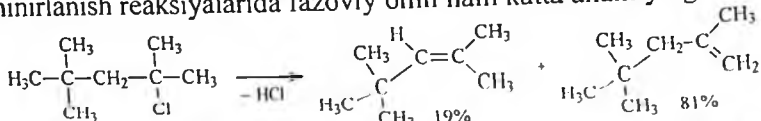
Ushbu reaksiya *β -eliminirlanish* (tortib olinish; элиминирование; elumination) deb ham ataladi. Spirtlarning kislota katalizatorligida ichkimolekulyar degidratlanishi va boshqa eliminirlanish reaksiyalarida asosiy mahsulot sifatida termodinamik barqaror (ko'proq almashgan) alken hosil bo'ladi (*Zaytsev qoidasi*).



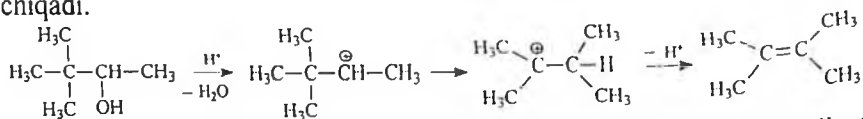
To'rtlamchi ammoniy, sulfoniy va fosfoniyl tuzlari eliminirlanishida esa kamroq almashgan alken hosil bo'ladi (*Gofman (A. W. Hofmann) qoidasi*):



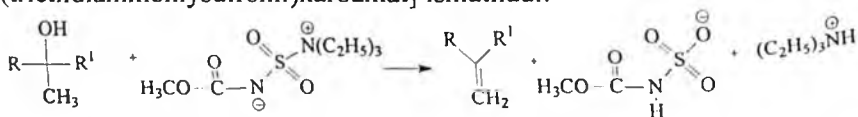
Eliminirlanish reaksiyalarida fazoviy omil ham katta ahamiyatga ega.



Reaksiya jarayonida hosil bo'ladigan karbokationlarning qayta guruhlanishi natijasida termodinamik barqaror izomer yuqori unumda chiqadi.

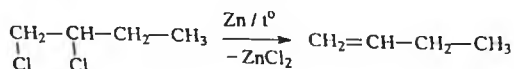


Zamonaviy organik sintezda ikkilamchi va uchlamchi spirtlardan alken olishda *Burgessning degidratlovchi agenti* [metil N-(trietildiammoniy sulfoni)karbamat] ishlatiladi:



Reaksiya stereospetsifik holda *sis*-degidratlanish bilan boradi.

2. Galogenlari o'zaro qo'shni uglerod atomlarida bo'lgan digaloidalkanlarga Zn (yoki Mg) ta'sirida *galogenlar tortib olinadi* va alkenlar hosil bo'ladi.

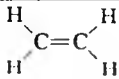
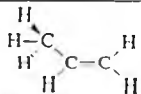
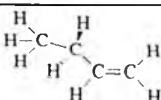
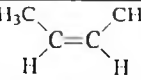
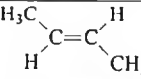
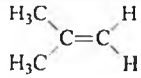


Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Dastlabki alkenlar (etilen, propilen, butilen) - gazlar, tarkibidagi uglerod atomlari soni C₅ dan boshlab oson qaynaydigan suyuqliklar, C₁₈ dan keyingilari esa qattiq moddalardir. Molekulyar massalari ortib

borishi bilan suyuqlanish va qaynash haroratlari ham ortadi. Chiziqli alkenlar tarmoqlangan izomerlariga nisbatan yuqoriroq haroratlarda qaynaydi. *sis*-izomerlarning qaynash haroratlari *trans*-izomerlarnikidan yuqori, suyuqlanish haroratlari esa aksincha, past bo'ladi.

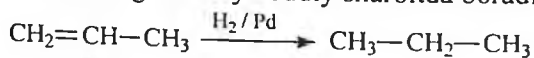
Trans-izomerlar *sis*-izomerlarga nisbatan barqarordir. Alkenlar suvda kam eriydi (ularning eruvchanligi tegishli alkanlarnikidan katta) va undan yengil, boshqa organik erituvchilarda yaxshi eriydi (metanoldan tashqari). Etilen va propilen tutovchi yorug' alanga berib yonadi. Alkenlar kam qutbli, ammo oson qutblanuvchan birikmalardir.

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C
C ₂ H ₄	Eten (etilen)		-169	-104
C ₃ H ₆	Propen (propilen)		-186	-47
C ₄ H ₈	Buten-1		-130	-6
C ₄ H ₈	<i>sis</i> -Buten-2		-139	4
C ₄ H ₈	<i>trans</i> -Buten-2		-105	1
C ₄ H ₈	2-Metilpropen (izobutilen)		-140	-7

Alkenlar reaksiyon qobiliyati yuqori birikmalardir. Ularning reaksiyalari asosan C=C qo'sh bog'i (funktional guruh) bo'yicha boradi, bu esa birikish reaksiyalari bo'lib, alkanlarga xos almashinish reaksiyalaridan farq qiladi. π -Bog' mustahkamligi kam bo'lib reagent ta'sirida oson uziladi. (Etilendagi qo'sh bog'ning energiyasi 610 kJ/molga teng). Birikish reaksiyalarida qo'sh bog'dagi σ -bog' saqlanib qoladi. Alkenlarga birikish reaksiyalaridan tashqari oksidlanish va polimerlanish reaksiyalari ham xarakterlidir.

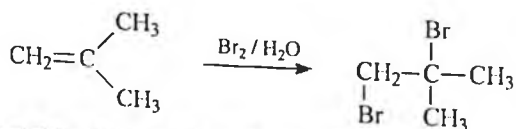
Birikish reaksiyalari odatda bog'ning geterolitik uzilishi bilan borib, *elektrofil birikish* (электрофильное присоединение; electrophilic addition) hisoblanadi.

1. *Gidrogenlash* – vodorodning birikishi. Alkenlarning qo'sh bog'iga vodorodning birikishi natijasida alkanlar hosil bo'ladi. Katalizatorlar ishtirokisiz bu reaksiya yuqori haroratlarda amalga oshadi, lekin bunda alken parchalanishi ham mumkin. Shuning uchun gidrogenlashda HI yoki Pt (Pd, Ni) katalizatorlaridan foydalaniladi. Maydalangan Pt va Pd katalizatorlari ishtirokidagi reaksiya oddiy sharoitda boradi.



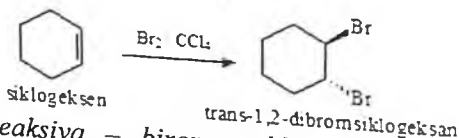
Bu va boshqa turdagi qaytarilish reaksiyalarida Sabate tomonidan kashf etilgan maxsus tayyorlangan universal Ni katalizatori (150-300°C da) katta amaliy ahamiyatga ega.

2. *Galogenlarning birikishi*. Alkenlarga galogenlar birikishidan o'zaro qo'shni uglerod atomlarida galogen bo'lgan digaloidalkanlar hosil bo'ladi.



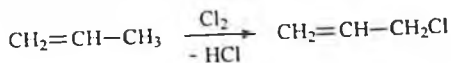
Reaksiyada qo'shimcha mahsulot sifatida galogen saqlagan spirt $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ hosil bo'ladi. Alkenlarga xlor va bromning birikishi oson, yodning birikishi qiyin kechadi. Ftorning birikishi portlash bilan boradi.

Alkenlarga brom birikishi to'yinmagan uglevodorodlar uchun sifat reaksiya hisoblanadi. Qo'ng'ir rangli bromli suv orqali alken o'tkazilganda uning rangi yo'qoladi:



*- Sifat reaksiya – biror modda yoki funksional guruhning mavjudligini isbotlash uchun tashqi alomat beruvchi reaksiya. Masalan, rang o'zgarishi, hid yoki gaz chiqishi, cho'kma hosil bo'lishi kabi reaksiyalar.

3. Alkenlarni radikal mexanizmida galogenlash mumkin. Masalan, gaz fazada, 500°C haroratda propilenga xlor ta'sir qildirilsa, reaksiya to'yingan uglerod atomida almashinish hisobiga boradi (allil almashinish).

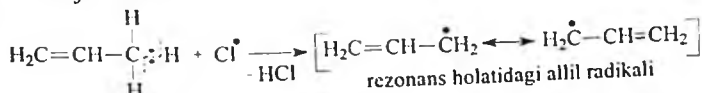


Reaksiya mexanizmi:

1) zanjir boshlanishi (initsirlanishi):



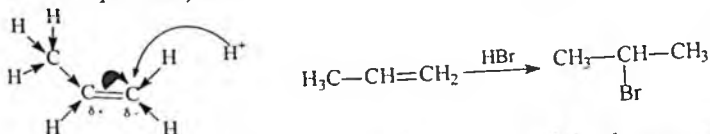
2) zanjir rivojlanishi:



3) zanjirning davom etishi:



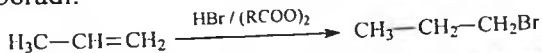
4. Alkenlarga *vodorod galogenidlarning birikishi* natijasida galogenalkanlar hosil bo'ladi. Nosimmetrik tuzilishdagi alkenlarga vodorod galogenidlar birikishida vodorod qo'sh bog'ning ko'p gidrogenlangan (vodorodi ko'p bo'lgan) uglerod atomiga birikadi (*Markovnikov qoidasi*).



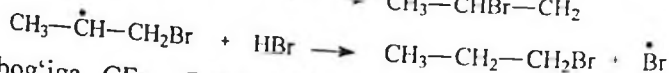
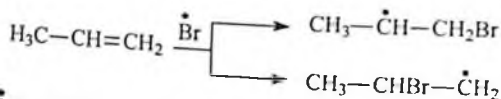
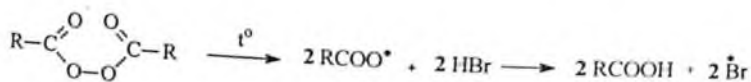
Reaksiya galogenlarning birikishi kabi elektrofil birikish mexanizmidagi π - va σ -komplekslar hosil bo'lishi bilan boradi. U H^+ ning elektron zichligi katta bo'lgan uglerod atomiga hujumi bilan boshlanadi va alkenga galogen birikishi kabi davom etadi. Reaksiya davomida hosil bo'ladigan birlamchi va ikkilamchi propil kationlaridan ikkilamchisining barqarorligi yuqori. Uning musbat zaryadi qo'shni radikallar ta'sirida ko'proq barqarorlashadi.



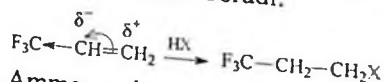
Peroksidlar ishtirokida esa HBr ning *birikishi Markovnikov qoidasiga teskari* yo'nalishda (*Karashning peroksidli effekti*) va radikal mexanizmda boradi.



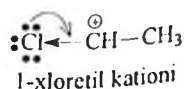
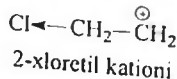
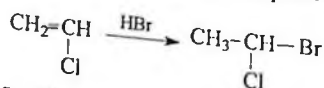
Peroksid radikali ta'sirida initsirlangan brom radikali propilenga birikib, yangi radikallar hosil qiladi. Oraliq reaksiya natijasida barqarorligi katta bo'lgan ikkilamchi brompropil radikali hosil bo'ladi va u 1-brompropanga aylanadi.



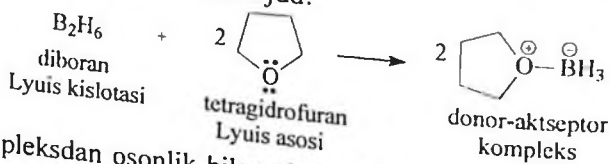
Qo'sh bog'iga CF_3 -, R_3N^+ kabi kuchli -I ta'sirga ega guruhlar bog'langan alkenlarga vodorod galogenidlar birikishi ham Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



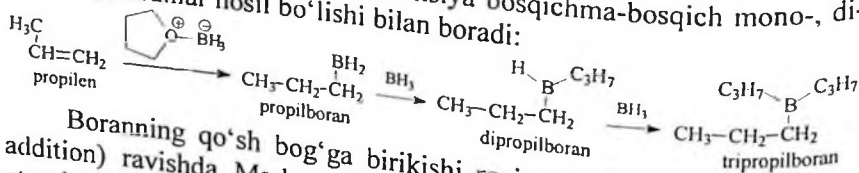
Ammo galogen atomi bevosita qo'sh bog'li uglerodda bo'lgan vinilxloridga birikish har doim Markovnikov qoidasi bo'yicha boradi. Chunki xlor atomidagi +M ta'sir tufayli 2-xloretil-kationiga nisbatan 1-xloretil-kationining barqarorligi katta bo'ladi:



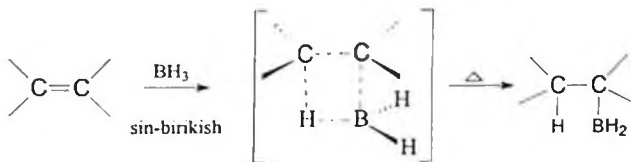
5. **Gidroborelash** – alkenlarga borgidridlarning birikishi (Braun). Boran BH_3 monomer holida aniqlanmagan, ammo u oddiy efirlar bilan donor-akseptor komplekslar holida mavjud:



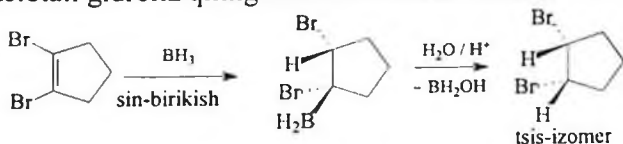
Kompleksdan osonlik bilan ajraladigan BH_3 yumshoq sharoitlarda alkenga deyarli to'liq birikadi. Reaksiya bosqichma-bosqich mono-, di- va trialkilboranlar hosil bo'lishi bilan boradi:



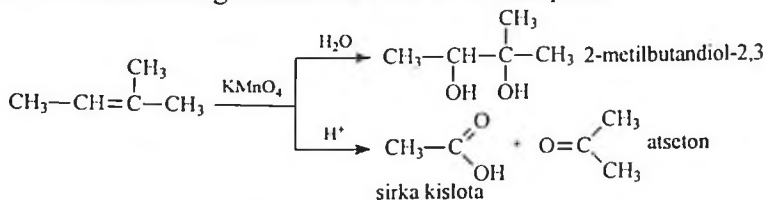
Boranning qo'sh bog'ga birikishi regiosektiv (*sin*-birikish; *syn* addition) ravishda Markovnikov qoidasiga teskari boradi, ya'ni bor atomi $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ning kam almashgan C atomiga birikadi. Yangi $\text{C}-\text{B}$ va $\text{C}-\text{H}$ bog'lar qo'sh bog'ning bir tomonida hosil bo'ladi. Reaksiya bir bosqichda 4 markazli o'tish holati orqali amalga oshadi:



Olingan alkilboranlarga ishqoriy sharoitda H_2O_2 ta'sir qilinsa tegishli spirtlar, kislotali gidroliz qilinganda esa alkanlar hosil bo'ldi:



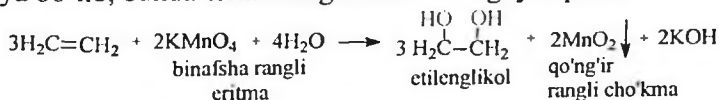
6. *Vagner reaksiyasi* – alkenlarga neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi ta'sir qilinganida qo'sh bog' o'rnida gidroksil guruhlar tutgan ikki atomli spirtlar (*glikollar*) hosil bo'ladi. Kislotali muhitda KMnO_4 bilan oksidlanganida alkenlar qo'sh bog' o'rnidan uzilish evaziga kislota va ketonlar hosil qiladi:



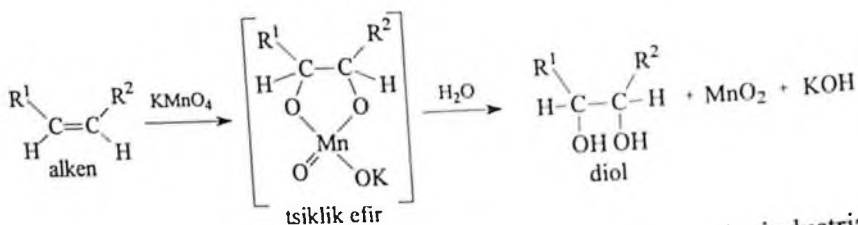
Oksidlovchilar sifatida $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ eritmalarini ham ishlatish mumkin. Dastlab hosil bo'ladigan ikki atomli spirtlar C-C bog'i uzilishi bilan oksidlanib ketonlar yoki karbon kislotalarga o'tadi.

Vagner reaksiyasi yordamida ba'zi terpenlarning (pinen, limonen, terpeneol, terpin) tuzilishi aniqlangan.

Kaliy permanganatning suvli eritmasi ta'siri alkenlarga sifat reaksiya bo'lib, bunda eritmaning binafsha rangi yo'qoladi:

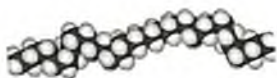


Reaksiya siklik permanganat efiri hosil bo'lishi va uning tezda gidrolizlanishi bilan boradi:



Navoiyazot. O'zbekistonning «Navoiy» erkin iqtisodiy industrial zonasida polietilen quvurlar va ularni butlovchi qismlar ishlab chiqariladi. Bu yerda optik tolali kabellar ishlab chiqariladi. O'z faoliyatini 1964-yil mineral o'g'itlar ishlab chiqarishdan boshlagan OAJ «Navoiyazot» (Navoiy sh.) korxonasida 2012-yili polivinilxlorid (50 ming.t), poliakrilonitril tolasidan eshilgan bog'ich (jgut), shtapel, sirka kislotasi (99.5% va 70%), atsetilen (23 ming.t), karbamid (1 mln.t), tiomochevina (1400 t), poliakrilamid-gel (1000 t), polipropilen xaltalari (20 mln.dona) ishlab chiqarilgan. Rejaga ko'ra korxonada metanol, dimetilefir, siqilgan gaz, olefinlar va ularni qayta ishlash mahsulotlari (umumiy 0.5 mln. t/y), monoxlorsirka kislotasi (2500 t/y) ishlab chiqarish mo'ljallagan. Hozirda korxonada 130dan ortiq turdagi mahsulot ishlab chiqarilmoqda.

Polietilen modeli



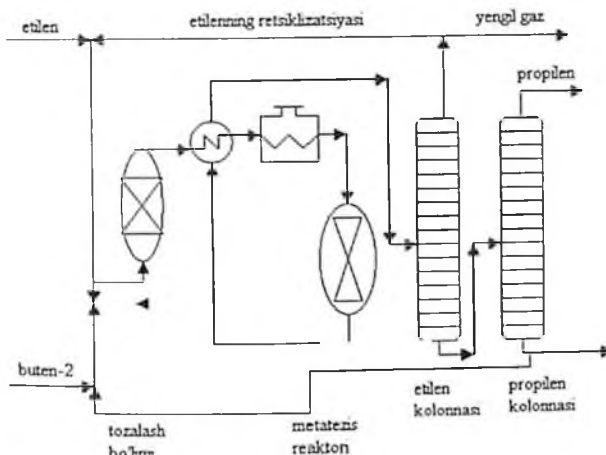
Quvurga polivinilxlorid truba yotqizilishi (o'rtada)



Polivinilxlorid modeli

Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Alkenlar organik sintezning muhim xom ashyolaridan biri hisoblanadi. Etilen C_2H_4 rangsiz, hidsiz gaz, suvda kam eriydi. U polietilen, etil spirti, etilenglikol, vinilxlorid, dixloretan, stiro, etilen oksidi, etanolamin, dioksan, sirka aldegid va sirka kislotasi ishlab chiqarishda, shuningdek, issiqxonalarda meva etilishini tezlashtirish maqsadlarida ishlatiladi. Etilen o'simliklar gormoni bo'lib, ularda oz miqdorda sintez qilinadi. Hozirda etilen dunyo bo'yicha $100 \cdot 10^6$ tonna atrofida ishlab chiqariladi. Uning asosiy qismi polietilen olish uchun sarflanadi.



etilen va buten-2 metatezisidan propilen sintez qilishning texnologik sxemasi

Propilen C_3H_6 polipropilen, akrilonitril, nitron tola, atseton, izopropil spirti, glitserin, kumol olishda ishlatiladi. 2010-yilda dunyo bo'yicha propilenga bo'lgan ehtiyoj $90 \cdot 10^6$ tonnani tashkil qilgan. Uni etilen (ortiqcha olinadi) va buten-2 ning metatezis reaksiyasidan sintez qilish yo'lga qo'yilgan (1985y).

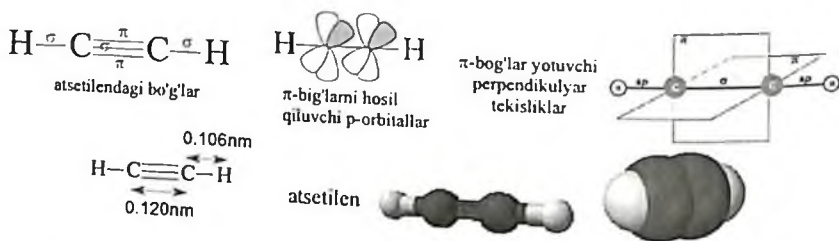
Buten-1 divinil va izooktan olishda, buten-2 esa divinil polimerlanishida muhit sifatida ishlatiladi. Izobutildan izooktan va poliizobutilen olinadi.

Savol va topshiriqlar

1. Buten-2 dan sis-buten-2 olish uchun qanday reagentlar ishlatish talab etiladi?
2. Quyidagi radikallarni ularning barqarorligi ortib borish tartibida joylashtiring:
a) 1-etilpropil; b) 1,1-dimetilpropil; d) 3-metilbutil; e) 1,1-dimetilpropen-2-il.
3. Reaksiya: a) to'rtxlorli uglerodda; b) metanolda; d) LiCl ishtirokida olib borilganda 2-metilbuten-2 ning brom bilan reaksiyasidan qanday mahsulotlar hosil bo'ladi?
4. Qizdirilgan Al_2O_3 ustidan 2,5-dimetilgeksandiol-2,5 bug'lari o'tkazilganda asosan qaysi uglevodorod hosil bo'ladi? Reaksiya tenglamasini yozing.

IV bob. ALKINLAR

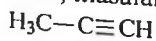
Tarkibida bitta uch bog' tutgan uglevodorodlar *alkinlar* (atsetilen qatori uglevodorodlari; алкины, углеводороды ацетиленового ряда; alkynes) deb ataladi, umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$). Ularning dastlabki vakili – *atsetilen* C_2H_2 ning molekulasini chiziqli tuzilishga ega, undagi $C \equiv C$ bog' uzunligi 0.120 nm, C-H bog' uzunligi esa 0.106 nm. Uch bog' tutgan C atomi 2 ta sp-gibridlangan va 2 ta gibridlanmagan p-orbitallarga ega. Gibridlanmagan 2 ta p-orbital boshqa uglerod atomining shunday orbitallari bilan o'zaro perpendikulyar tekisliklarda 2 ta π -bog' hosil qiladi. Atsetilendagi valent burchaklar 180° ga teng, uch bog'ning hosil bo'lish energiyasi 833 kJ/mol.



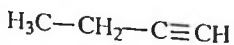
Atsetilen tarkibida 2 ta H-C (s-sp) va 1 ta C-C (sp-sp) turidagi σ -bog'lar, 2 ta C-C (p-p) turidagi π -bog'lar mavjud, σ -bog'lar molekula yotadigan tekislik bo'ylab joylashadi.

Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari

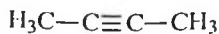
Atsetilen uglevodorodlari sistematik va ratsional nomenklaturalarda nomlanadi, masalan:



propin
(metilatsetilen)

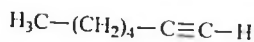


butin-1
(etilatsetilen)

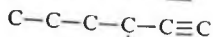
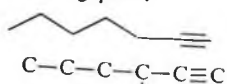


butin-2
(dimetatsetilen)

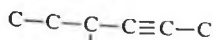
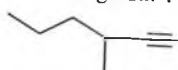
Sistematik nomenklaturaga ko'ra alkinlarni nomlashda tegishli alkanlardagi *-an* qo'shimcha o'rniga *-in* qo'shimcha ishlatiladi. Uch bog'ga ega bo'lgan asosiy zanjir unga yaqin va tarmoqlanish ko'p tomonidan raqamlanadi. Quyida C_7H_{12} tarkibli alkin izomerlari uglerod skeletining tuzilishi va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlanishi keltirilgan:



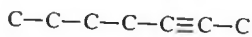
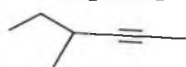
geptin-1



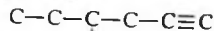
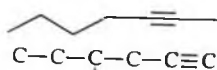
3-metilgeksin-1



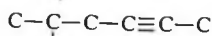
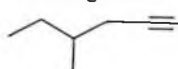
4-metilgeksin-2



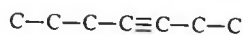
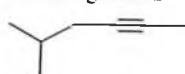
geptin-2



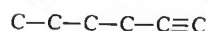
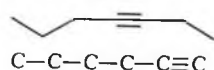
4-metilgeksin-1



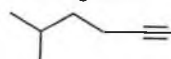
5-metilgeksin-2



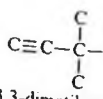
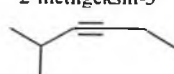
geptin-3



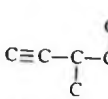
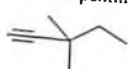
5-metilgeksin-1



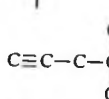
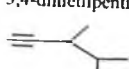
2-metilgeksin-3



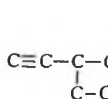
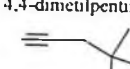
3,3-dimetilpentin-1



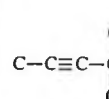
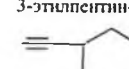
3,4-dimetilpentin-1



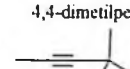
4,4-dimetilpentin-1



3-etilgeksin-1



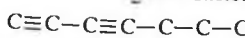
4,4-dimetilpentin-2



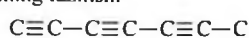
Alkinlarda uglerod skeletining va uch bog' holatining izomeriyasi kuzatiladi. Ular $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ tarkibga ega bo'lgan diyen hamda bitta qo'sh bog' tutgan alitsiklik uglevodorodlarga ham izomer bo'ladi.

Uch bog'lari ko'p bo'lgan uglevodorodlar bu bog'lar soniga ko'ra *alkadiinlar*, *alkatriinlar* va b. deb nomlanadi:

uglerod skeletlarining tuzilishi

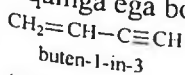


geptadiin-1,3

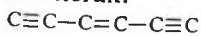


geptatriin-1,3,5

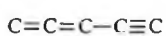
Tarkibida bir vaqtning o'zida qo'sh va uch bog'lari bo'lgan uglevodorodlar tegishlicha *alkeninlar*, *alkendiinlar*, *alkadiyeninlar* va h. deb nomlanadi. Ularni nomlashda qo'sh bog'li C atomlari eng kichik raqamga ega bo'lishi kerak:



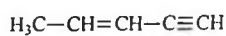
buten-1-in-3



geksen-3-diin-1,5

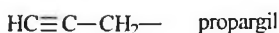
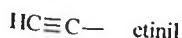


pentadien-1,2-in-4



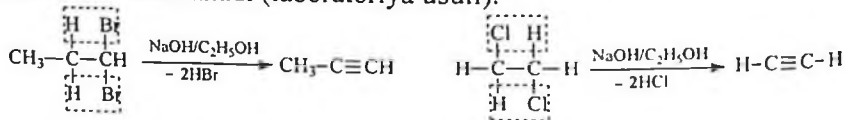
penten-2-in-4

Alkinlardan hosil bo'lgan uglevodorod radikallari *alkinil guruhlar* deyiladi. Sodda alkinil guruhlar trivial nomenklatura bilan ham nomlanadi:



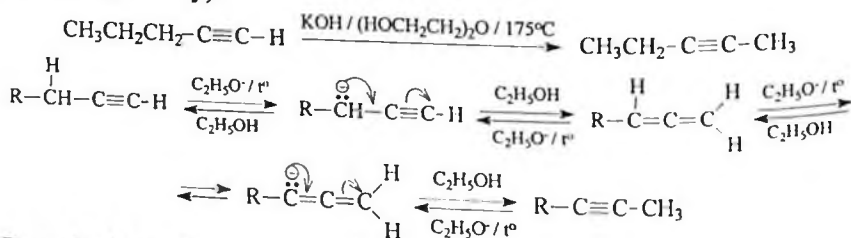
Olinishi:

1. Atsetilen uglevodorodlarini olishning umumiy usullaridan biri tarkibidagi bitta uglerod atomida (*geminal*, *gem-*) yoki o'zaro qo'shni uglerod atomlarida (*vitsinal*) galogenlar bo'lgan digaloidalkanlardan ishqorning spirtli eritmasini ta'sir etish orqali vodorod galogenidlarni tortib olish hisoblanadi (laboratoriya usuli).

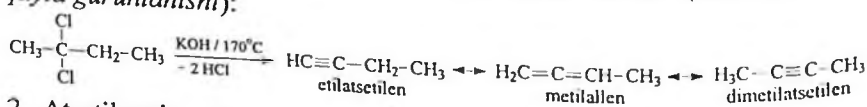


Vodorod galogenidlarni tortib oluvchi sifatida KOH ning etanol, dietilenglikol va trietilenglikollardagi eritmasi ham ishlatiladi. Oxirgi ikki erituvchi yuqori harorat ($\sim 290^\circ\text{C}$) hosil qilish uchun zarur bo'lib, bu reaksiya vaqtini kamaytirish imkonini beradi.

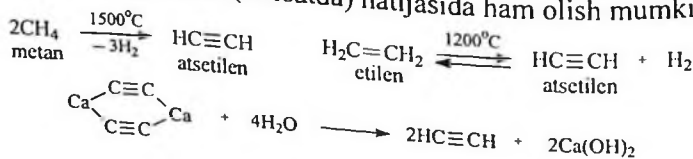
Spirtli eritmalarda 150°C dan yuqori haroratda hosil bo'ladigan alkinlar termodinamik barqaror holatga izomerlanishi kuzatiladi (Favorskiy, 1888y):



Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida allen hosil bo'ladi (*atsetilen-allen qayta guruhlanishi*):



2. Atsetilenni metan va etilenning yuqori haroratdagi krekinggi yoki kalsiy karbidning gidrolizi (sanoatda) natijasida ham olish mumkin:



Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Alkinlarning dastlabki vakillari ($\text{C}_2\text{-C}_4$) gazlar, C_5 dan boshlab suyuqlik, C_{16} dan keyingilari qattiq moddalardir.

Alkinlarning ayrim fizik xossalari

Nomi	Formulasi	suYuq.T, °C	qayn.T, °C	Zichligi, d ₄ ²⁰
Etin	C ₂ H ₂	- 82	-75	0.565*
Propin	C ₃ H ₄	-102	-23	0.670*
Butin-1	HC≡C-CH ₂ CH ₃	-126	8	0.678*
Butin-2	CH ₃ -C≡C-CH ₃	- 32	27	0.694
Pentin-1	HC≡C-C ₃ H ₇	- 90	39	0.695
Pentin-2	CH ₃ -C≡C-C ₂ H ₅	-101	55	0.714
3-Metilbutin-1	HC≡C-CH(CH ₃) ₂	-	28	0.665
Geksin-1	HC≡C-C ₄ H ₉	-132	72	0.719

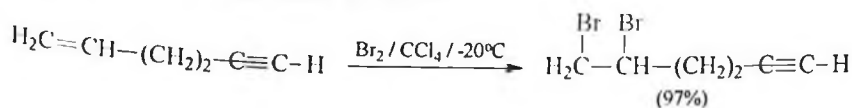
*- zichlik qayn.T da o'lgangan.

Alkinlarning kimyoviy xossalari uch bog' va uning o'ziga xos tuzilishi belgilaydi. Ular birikish, almashinish, polimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga kirishadi.

Uch bog'da katta hajmdagi elektron bulutlarning bir joyga to'planishi π -bog'larning mustahkamligini kamaytirib, reaksiya qobiliyatining oshishiga olib kelishi kerak edi. C-C bog' energiyasi 339 kJ/mol, C≡C bog'niki 833 kJ/mol, bundan π -bog'ning energiyasini hisoblash mumkin: $(833-339)/2=247$ kJ/mol. Shunga qaramasdan atsetilen uglevodorodlari birikish reaksiyalariga etilen uglevodorodlariga nisbatan qiyin kirishadi. Bunga sabab sp-gibrid orbital elektronlarining yadroga yaqin joylashishidir.

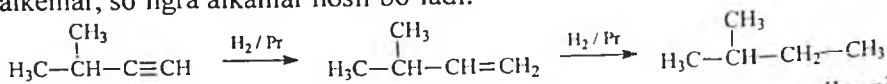
Alkenlarga xos barcha birikish reaksiyalari alkinlarda ham kuzatiladi. Alkinlardagi sp gibridlangan uglerod atomlari alkenlardagi sp² uglerod atomlariga nisbatan o'zaro yaqin joylashgan va ularning elektromanfiyligi yuqori. Uglerod atomi yadrolariga yaqin masofadagi π -bog' elektronlari elektrofil birikish reaksiyalarida kamroq faollik namoyon qiladi. Shuningdek, ularga yaqin joylashgan C atomi yadrolari yaqinlashayotgan elektrofil reagentlarga (kationlarga) qisman to'sqinlik qiladi. Alkinlar nukleofil reagentlar (spirtlar, ammiak va b.) bilan ham birikish reaksiyalariga kirishadi.

Alkinlarning ionlanish potentsiallari qiymati alkenlarnikidan katta, bu esa atsetilenning YuBMOdagi elektroni etilenning shunday elektroniga nisbatan mustahkam bog'langanligini ko'rsatadi. Natijada alkenlarning nukleofilligi alkinlarnikidan yuqori bo'ladi. Masalan, qo'sh va uch bog'lari o'zaro tutashmagan birikmaga birikish reaksiyasi qo'sh bog' bo'yicha selektiv sodir bo'ladi:

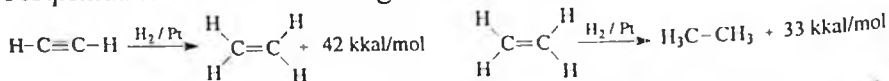


Alkinlar tarkibiga alkil guruhlar kiritilganida ionlanish potentsiallari keskin kamayadi.

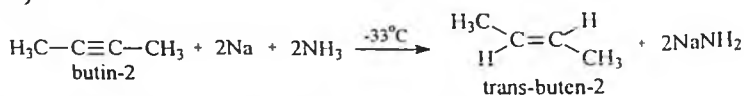
1. Alkinlarga *vodorod birikishi* (gidrogenlanish) natijasida dastlab alkenlar, so'ngra alkanlar hosil bo'ladi.



Atsetilenni gidrogenlash reaksiyasining ekzotermikligi etilenni gidrogenlashga nisbatan yuqori ekanligi reaksiyani alken hosil bo'lish bosqichida to'xtatish mumkinligini ko'rsatadi.



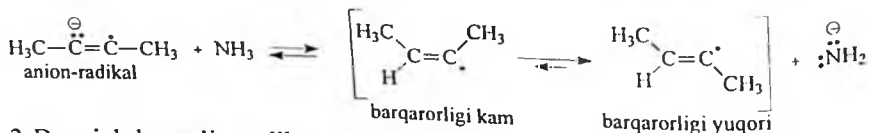
Shuningdek, qaytaruvchilar sifatida turli moddalarni qo'llagan holda jarayonning stereoselektiv ketishiga erishish mumkin. Masalan, alkinlarni past haroratda suyuq ammiakdagi natriy (litiy) metali bilan yoki LiAlH_4 / TGF / t° ta'sirida qaytarib, *trans*-alkenlar olinadi (*anti-birikish*):



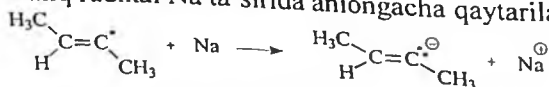
Reaksiya mexanizmi *anti*-birikish stereokimyosini tushuntirib beradi. Dastlab natriydan elektron alkinga o'tadi va anion-radikal hosil bo'ladi:



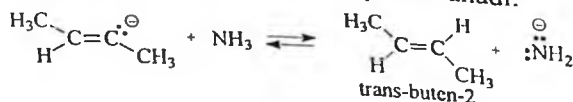
Keyingi bosqichda anion-radikal ammiak bilan ta'sirlashib, oraliq radikalni hosil qiladi:



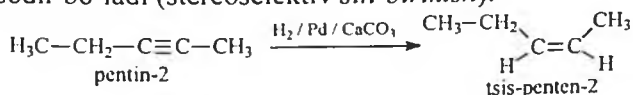
3-Bosqichda oraliq radikal Na ta'sirida aniongacha qaytariladi:



So'nggi bosqichda anion ammiak ta'sirida protonlanadi:



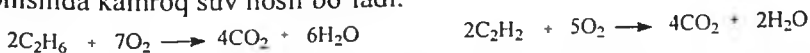
Lindlar katalizatori (maxsus tayyorlangan Pd, PdO yoki $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ va CaCO_3 dan iborat) yordamida alkin qaytarilganida *sis*-alkenlar (96% gacha) olinadi. Bunda geterogen jarayon katalizator yuzasida sodir bo'ladi (stereoselektiv *sin-birikish*):



Alkinlarni gidroborlash reaksiyalari oldingi bobda keltirilgan.

Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi

Atsetilen (etin) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ rangsiz, hidsiz gaz. Suvda kam, atsetonda yaxshi eriydi. Siqilgan atsetilenning atsetonda eruvchanligi yanada ortadi, shu holatda ballonlarda saqlanadi. Atsetilendan sintetik kauchuklar, sirka aldegid va sirka kislota, etil spirti va b. olinadi. Yonganda metan va vodorodning yonishiga nisbatan yuqori harorat (2800°C gacha) hosil qiladi va payvandlashda keng ishlatiladi. Bunga sabab CO_2 ning issiqlik sig'imi suvnikidan kichik, shuningdek, atsetilen yonishida kamroq suv hosil bo'ladi.



Kalsiy karbiddan olinadigan atsetilenga PH_3 va AsH_3 aralashganligi sababli u noxush hidli bo'ladi. Toza atsetilen esa barcha kichik molekulali uglevodorodlar (benzin) kabi o'ziga xos hidga ega. Atsetilenning havo bilan aralashmalari portlaydi.

Savol va topshiriqlar

- Berilgan alkinlardagi $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishga mos yutilish chiziqlari UB-spektrning qanday sohasida kuzatiladi: a) atsetilen, b) izopropilatsetilen, d) uchl.butil-metilatsetilen, e) vinilatsetilen.
- Qaysi reagentlar bilan butin-1 kislota sifatida reaksiyaga kirishadi: a) NaH , b) KOH , d) KNH_2 , e) $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, f) LiCl ?
- Pentin-2 ning B_2H_6 , so'ngra CH_3COOH bilan reaksiyalarining stereokimyoviy natijasini tushuntiring.

V bob. DIYENLAR

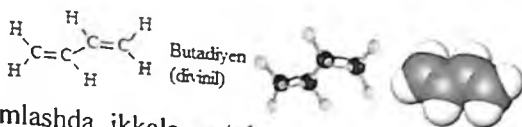
Diyenlarning tuzilishi va nomlanishi

Tarkibida ikkita qo'sh bog' bo'lgan *diyen uglevodorodlarining* umumiy formulasi $C_nH_{2n-2} (n \geq 3)$ bo'lib, ular uch turga bo'linadi.

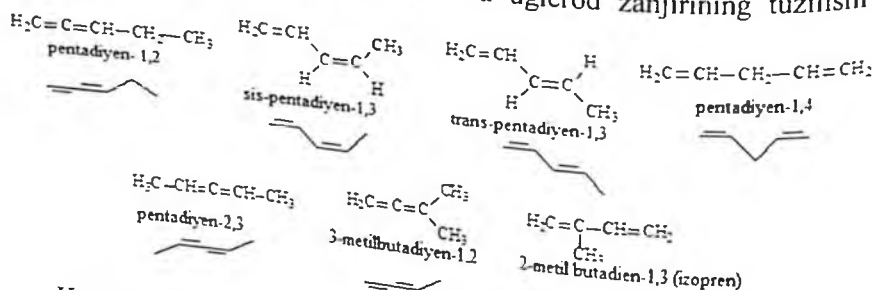
1. Qo'sh bog'lari o'zaro qo'shni uglerod atomlarida bo'lgan diyenlar *allen* (allene) yoki *kumulenlar* deyiladi. Ular beqaror bo'lib, osonlik bilan alkinlarga qayta guruhlanadi. Ularning dastlabki vakili $CH_2=C=CH_2$ allen (propadiyen) hisoblanadi.

2. Qo'sh bog'lari orasida ltadan ortiq oddiy bog' bo'lgan diyenlar *qo'shbog'lari ajratilgan diyenlar* deb ataladi. Ularning kimyoviy xossalari alkenlarnikidan deyarli farq qilmaydi, faqat reaksiyada bir yoki ikkala qo'sh bog' ham qatnashishi mumkin. Diallyl $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ qo'sh bog'lari ajratilgan diyenlarga misol bo'ladi.

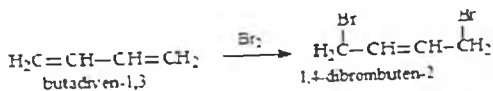
3. Qo'sh bog'lari o'zaro 1,3-holatda bo'lgan diyenlar ($C=C-C=C$) kimyoviy xossalari jihatidan alkenlardan birmuncha farq qiladi va bitta oddiy bog' bilan ajratilgan qo'shbog'li (*kon'yugirlangan*, conjugated) diyenlar deb ataladi. Odatda diyen deyilganda aynan mana shu turdagi diyen uglevodorodlari ko'proq nazarda tutiladi. Ularning dastlabki vakili butadiyen-1,3:



Ularni nomlashda ikkala qo'sh bog'ni o'z ichiga oluvchi asosiy uglerod zanjiri qo'sh bog'li uglerod atomlari eng kichik raqamga ega bo'ladigan tartibda raqamlanadi. Quyida tarkibi C_5H_8 bo'lgan diyen uglevodorodi izomerlarining nomlari va uglerod zanjirining tuzilishi keltirilgan:



Kon'yugirlangan diyenlar 1,4-holatga biriktirish va 2,3-holatda yangi qo'sh bog' hosil qilish xossasiga ega:

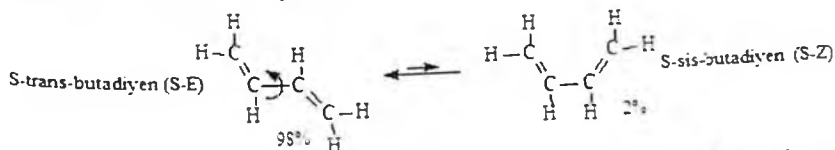


Ularining bu xossasi 2ta qo'shbog' π -elektronlarining o'zaro mezomer ta'siri sababli molekuladagi elektron zichlikning qayta taqsimlanishiga bog'liq.

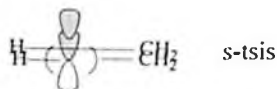
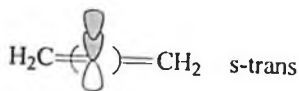


Elektron difraksiya usuli yordamida butadiyen-1,3 ning $\text{C}=\text{C}$ bog'lari orasidagi masofa (0.137nm) etilendagiga (0.134 nm) nisbatan biroz katta, markaziy $\text{C}-\text{C}$ bog' uzunligi (0.146 nm) esa alkanlardagi $\text{C}-\text{C}$ bog'i uzunligidan (0.154 nm) qisqa bo'lishi aniqlangan. Demak, markaziy $\text{C}-\text{C}$ bog'ining tabiati qo'sh bog'ga yaqinlashib, butadiyenning barcha C atomlari bitta tekislikda joylashgan, valent burchaklar 120° ga teng. Shu sababli molekulaning barcha C atomlari joylashgan tekislikka nisbatan perpendikulyar holatdagi π -bog' orbitallari C_1-C_2 va C_3-C_4 atomlaridan tashqari C_2-C_3 atomlari orasida ham o'zaro qoplanadi. O'zaro qo'shni π -bog'larning bu tarzda o'zaro ta'siri *mezomeriya* (сопряжение) deb ataladi. Elektronlarning tutashishi natijasida molekulaning ichki energiyasi tutashmagan holatga nisbatan 16.7 kJ/molga kamayadi. Kon'yugirlangan sistemalarda π -elektronlar molekula uchun umumiy bo'lgan π -elektron bulutini hosil qiladi. Bu ularning xossalarida namoyon bo'ladi.

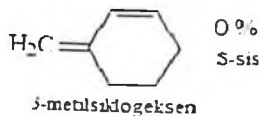
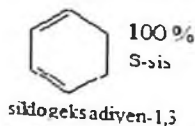
p-Orbitallarning qisman qoplanishi hisobiga C_2-C_3 bog'i atrofidan aylanish birmuncha to'siladi. Bu esa C_2-C_3 oddiy bog'iga nisbatan ham *sis-trans*- tipidagi izomeriya mavjud bo'lishiga olib keladi. Ular *S-sis*- va *S-trans*- izomerlar deyiladi. Masalan:



Kon'yugirlangan diyenlardagi konformatsiya. Kon'yugirlangan sistema hosil bo'lishi uchun 4ta uglerod atomining AO lari (masalan, $2p_z$ AO) parallel bo'lishi va molekula koplanar bo'lishi kerak. Bunday holda diyen uchun *S-trans*- va *S-sis*- deb nomlanuvchi konformatsiyalar yuzaga keladi:

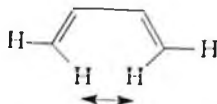


S-trans-konformatsiya termodinamik barqaror bo'ladi. Chunki S-sis-konformatsiyada 2 ta vodorod atomi bir-biriga fazoviy to'sqinlik (itarishish) qiladi. Ammo 2ta konformerning ham mavjudligi aniqlangan. Ayrim reaksiyalarda S-sis-konformatsiya muhim ahamiyat kasb etadi. Siklik diyenlarda H atomlarining o'zaro itarishish ta'siri yo'qoladi va molekula majburan S-sis-konformatsiyaga ega bo'ladi (boshqa konformatsiya mavjud bo'lmaydi). Ba'zan esa S-sis-konformatsiyaning hosil bo'lish imkoniyati yo'qoladi:

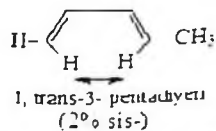
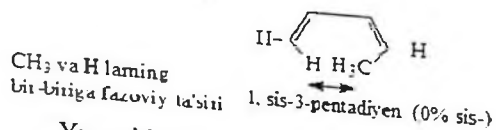


Molekula faqat tekislikdagi tuzilishga ega bo'lgan holatlarda C2 va C3 atomlaridagi 2p AO parallel bo'lib, maksimal qoplanishi va barqarorlikni ta'minlashi mumkin:

2ta H atomining bir-biriga
fazoviy ta'siri



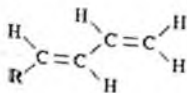
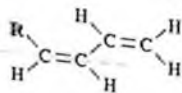
Kon'yugirlangan diyenning terminal uglerod atomida sis- yoki Z o'rinbosar bo'lsa S-sis konformatsiya energiyasi juda yuqoriligi sababli mavjud bo'lmaydi:



Yuqoridagi misollarda S-trans konformatsiya ulushi ko'p, birinchisida u yagona konformerdir:
dienlardagi geometrik izomenya:



tsis-izomer



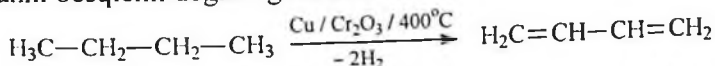
trans-izomer



Diyenlarning olinishi

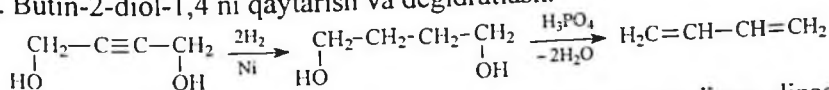
Butadiyen-1,3 C_4H_6 olishning bir necha usullari bor.

1. Butanni bosqichli degidrogenlash.

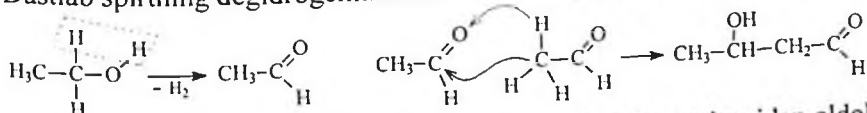


Sanoatda butadiyenni neftning krekingidan olingan butan-buten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi. Shuningdek, ekstraktsion haydash usulida butadiyen, buten va butan arlashmasidan butadiyenni ajratib olish mumkin. Bunda butadiyenni «tanlab yutuvchi» erituvchilar – DMFA, N-metilpirrolidon, furfuroidan foydalanib, vakuumda haydash olinadi.

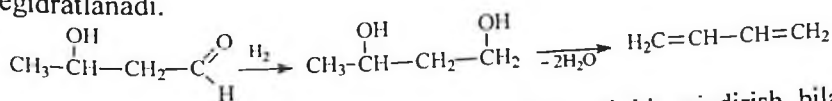
2. Butin-2-diol-1,4 ni qaytarish va degidratlash.



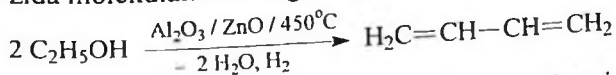
3. Lebedev usulida etanoldan bir necha bosqichlarda butadiyen olinadi. Dastlab spirtning degidrogenlanishidan sirka aldegid hosil bo'ladi:



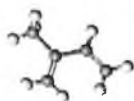
So'ngra sirka aldegid molekularining o'zaro kondensatsiyasidan aldol sintez qilinadi. Aldolning birinchi bosqichda ajralgan H_2 ta'sirida qaytarilishidan esa butandiol-1,3 olinadi. Oxirgi bosqichda diol degidratlanadi.



Lebedev reaksiyasi Al_2O_3 , ZnO katalizatorligida qizdirish bilan olib boriladi. Reaksiyani 2 molekula etil spirtining degidratlanishi va bir vaqtning o'zida molekulararo degidrogenlanish deb qarash mumkin.



Izopren yoki 2-metilbutadiyen-1,3 C_5H_8 suvda erimaydi, spirt va efirda yaxshi eriydi, qayn. $T = 34^\circ C$:

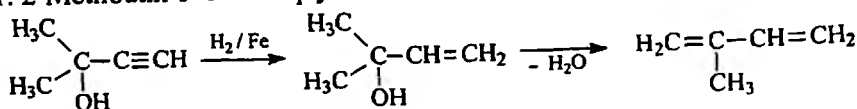


izopren modellari



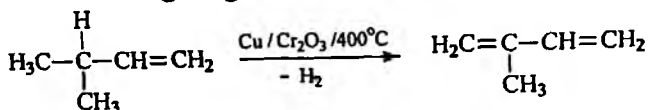
Uni quyidagi usullarda olish mumkin:

1. 2-Metilbutin-3-ol-2 ni qaytarish va degidratlash.



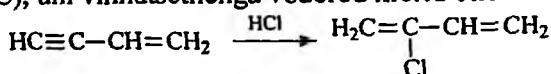
Dashtabki spirt atsetilen va atsetonning reaksiyasidan hosil bo'ladi.

2. 3-Metilbuten-1 ni degidrogenlash:

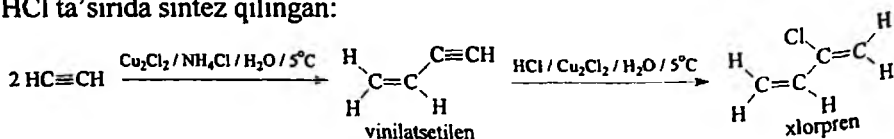


3. Sanoatda izopren neftning krekingidan olingan pentan-penten fraksiyasini katalitik degidrogenlash usulida olinadi.

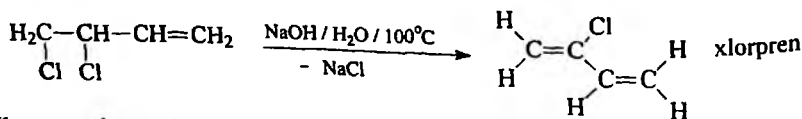
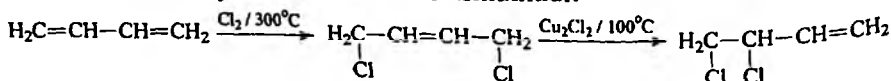
Xlorpren yoki 2-xlorbutadiyen-1,3 rangsiz, zaharli suyuqlik (qayn. $T=59^\circ\text{C}$), uni vinilatsetilenga vodorod xlorid biriktirib olinadi.



Xlorpren ilgari atsetilenning dimerlanishidan olingan vinilatsetilenga HCl ta'sirida sintez qilingan:



Hozirda esa butadiyenni xlorlash usuli ishlatiladi:



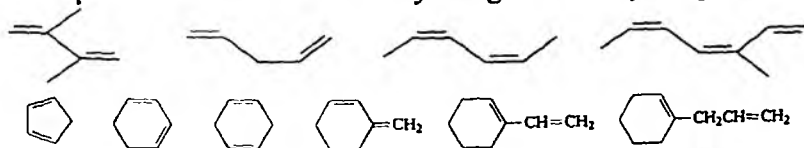
Xlorprenning polimerlanishidan sintetik xlorpren kauchuk olinadi.

Savol va topshiriqlar

1. Geksadiyen-2,4 va bromlarning ekvimolyar miqdorlardagi reaksiyasi a) $+40^\circ\text{C}$ haroratda; b) -80°C haroratda olib borilganda qaysi mahsulotlar ko'proq hosil bo'ladi?

2. Tarkibi C_6H_{10} bo'lgan diyen uglevodorodlarining fazoviy izomerlari formulalarini yozing va nomlang.

3. Quyida berilgan qaysi birikmalar Dils-Alder reaksiyasida diyen sifatida qatnashishi mumkin? Reaksiya tenglamalarini yozing.



4. Kauchukni vulkanlash reaksiyasi tenglamasini yozing. Yangi bog'larni tushuntiring.

VI bob. UGLEVODORODLARNING HOSILALARI

To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

To'yingan uglevodorod tarkibidagi vodorod atom(lar)ining galogenga almashinishi natijasida olinadigan birikmalar *to'yingan uglevodorodlarning galogenli (galoidli) hosilalari* deyiladi. Molekuladagi galogenlar soniga ko'ra mono-, di-, tri- va h. galogenli birikmalar bo'ladi. Masalan:

CH_3Cl
metilxlorid
(mono)xlormetan

CH_2Cl_2
metilensexlorid
dixlormetan

CHCl_3
xloroform
trixlormetan

CCl_4
uglerod to'rt
xlorid



Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi

Monogalogenli to'yingan uglevodorod hosilalari *alkilgalogenidlar (galoidalkanlar, alkylhalides)* ham deyiladi. Ularning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Alkilgalogenid gomologik qatorining uchinchi vakildan boshlab izomeriya vujudga keladi. Ularga galogen atomining holati va uglerod skeleti izomeriyalari xos:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
n-propilbromid
1-bromopropan
(birlamchi propilbromid)

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$
izopropilbromid
2-bromopropan
(ikkilamchi propilbromid)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
1-brombutan
(birlamchi butilbromid)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$
2-brombutan
(ikkilamchi butilbromid)

$\text{CH}_3\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)_2$
2-brom-2-metilpropan
(uchlamchi butilbromid)

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$
1-brom-2-metilpropan
(izobutilbromid)

Vitsinal (qo'shni) uglerod atomlarida galogenlar bo'lgan II valentli alkil radikallarini nomlashda tegishli alkil nomiga *-en* qo'shimcha qo'shiladi. Terminal C atomida galogenlar bo'lgan digalogen uglevodorodlar nomida esa *-iden* qo'shimchasi ishlatiladi:



$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Cl Cl
etilenxlorid

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
Cl Cl
propilenxlorid

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
Cl
etilidenxlorid

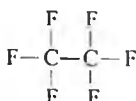
$\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Br
propilidenbromid

Metilen guruhlaridan iborat uglerod zanjirining oxirlarida galogenlar bo'lgan digalogenli hosilalarni nomlashda metilen guruhlar sonidan ham foydalaniladi:

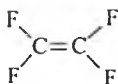
$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$
tetrametilendibromid

$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$
geksametilendibromid

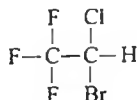
Barcha H atomlari galogenlarga almashgan uglevodorodlar *pergalogenhosilalar* deyiladi:



perfloretan

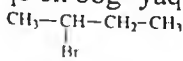


perfloretilen

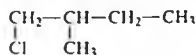


2-brom-1,1,1-triflor-2-xlorektan

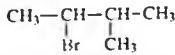
Sistematik nomenklaturaga ko'ra galogenli hosilalarni nomlashda uglevodorod nomi oldidan galogen va uning o'rni keltiriladi. Uglevodorod tarkibida qo'sh bog' bo'lsa, asosiy zanjirni raqamlash qo'sh bog' yaqin tomondan boshlanadi:



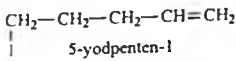
2-brombutan



2-metil-1-xlorbutan



2-brom-3-metilbutan



5-yodpenten-1

Olinish usullari

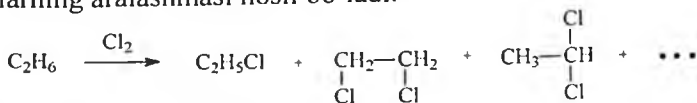
1. Yorug'lik nuri ta'sirida to'yingan uglevodorodlarning galogenlar bilan reaksiyasi. Reagentlar nisbatiga bog'liq holda bu reaksiya bir va bir necha bosqichlarda borishi mumkin.



Qo'shimcha reaksiyalarda zanjir uzilishi va hosil bo'lgan birikmaning xlorlanishi kuzatiladi.



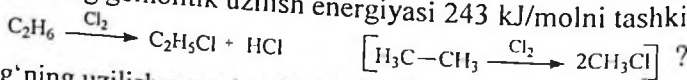
Uglevodorod tuzilishi murakkablashib borganda hosil bo'ladigan galogenli hosilalar ham ko'payadi, reaksiya natijasida bir necha moddalarning aralashmasi hosil bo'ladi.



Ftor ushbu reaksiyalarga shiddatli kirishib, portlash va moddalarning ko'mirlanishi kuzatiladi. Shu sababli ftorning uglevodorodga bevosita ta'siridan preparativ maqsadlarda foydalanilmaydi. Uglevodorodga xlor faol, brom unga nisbatan sustroq ta'sir qiladi. Yodli hosilalarni bu usulda olib bo'lmaydi, chunki reaksiyada hosil bo'ladigan HI kuchli qaytaruvchi bo'lib, yodli hosilani yana uglevodorodgacha qaytaradi. Quyida metanni galogenlash bosqichlarining entalpiyalari keltirilgan:

Bosqich	Reaksiya	ΔH° , kkal/mol			
		F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
1. Zanjirning boshlanishi	$\text{Hal}_2 \longrightarrow 2 \text{Hal}^\bullet$	+37	+58	+4 6	+36
2. Zanjirning o'sishi	$\text{Hal}^\bullet + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HHal}$	-33	+1	+1 6	+33
	$\text{CH}_3^\bullet + \text{Hal}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Hal} + \text{Hal}^\bullet$	-71	-26	-24	-20
3. Zanjirning uzilishi	$\text{Hal}^\bullet + \text{Hal}^\bullet \longrightarrow \text{Hal}_2$	-37	-58	-46	-36
$\text{CH}_4 + \text{Hal}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Hal} + \text{HHal}$ Reaksiyaning umumiy entalpiyasi		- 104	-25	-8	+13

«Xlorning etanga ta'siri nega vodorodning almashinishi bilan sodir bo'ladi, bunda C-C bog'i uzilmaydimi?» degan savol tug'iladi. Chunki C-H va C-C bog'lari energiyasi mos ravishda 414 kJ/mol, 339 kJ/mol. Bunda jarayonning umumiy energetik effektini baholash kerak bo'ladi. Cl-Cl bog'ining gomolitik uzilish energiyasi 243 kJ/molni tashkil qiladi,



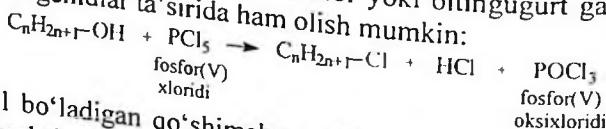
C-H bog'ning uzilish energiyasi 414 kJ/mol, mahsulotlarda H-Cl va C-Cl bog'lari hosil bo'lish energiyalari 431 va 326 kJ/mol. Reaksiyaning energetik effekti: $(431+326) - (243+414) = +100$ kJ/mol. O'ngdagi reaksiya uchun bu qiymat:

$$\Delta E_{\text{reaksiya}} = \Delta E_{\text{mahsulot}} - \Delta E_{\text{dastlabki moddalar}} = (2E_{\text{C-Cl}}) - (E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{C-C}}) =$$

$$= (2 \times 326) - (243 + 339) = 70 \text{ kJ/mol}$$

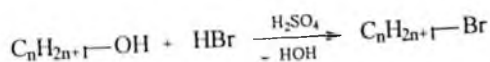
Demak, energetik effekti yuqori bo'lgan chapdagi reaksiya amalga oshadi.

2. Galogenli hosilalarni spirtlarga fosfor yoki oltingugurt galogenidlari, vodorod galogenidlar ta'sirida ham olish mumkin:

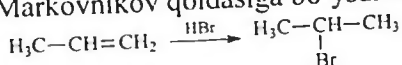


Hosil bo'ladigan qo'shimcha moddalarning gaz holda bo'lishi va ularning reaksiya jarayonidan oson chiqib ketishi sababli spirtlarning tionilxlorid SOCl₂ bilan reaksiyasini olib borish qulaydir.

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$
Spirtning vodorodgalogenid (yuqori konsentratsiyali) bilan ta'siri suv tortib oluvchi moddalar (ZnCl₂ yoki H₂SO₄) ishtirokida oson boradi.

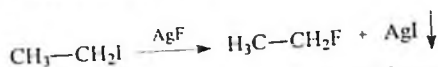


3. Alkenlarga vodorodgalogenidlarning birikishi. Nosimmetrik alkenlarga birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi.



Alkenlarga HF ning birikish reaksiyasi amalda sodir bo'lmaydi, balki alkenning polimerlanishi kuzatiladi.

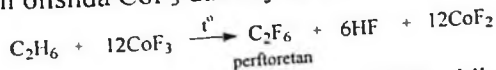
4. Alkilfloridlarni olishda yodli hosilalarga kumush florid ta'sir ettiriladi.



Sovutish moslamalarida ishlatiladigan xlordiflormetan (*freon*) va dixlordiflormetanlarni (*freon-12*) olish quyidagi reaksiyalarga asoslanadi:



Perfloralkanlarni olishda CoF_3 dan foydalaniladi:



Ma'lumki alkilgalogenidlardan alkilfloridlarni odatdagi reaksiyalarda olishda qiyinchiliklar yuzaga keladi. Chunki florid ioni boshqa galogenid ionlariga nisbatan katta elektron zichlikka ega. Ammo katalizator sifatida SbF_5 ishlatib buni bartaraf etish mumkin. Bu kuchli elektrofil katalizator flordan tashqari galogenlar bilan kuchli ta'sirlashadi.



Yuqoridagi printsip asosida toluolsulfokislota ning alkil efirlariga ishqoriy metall floriidlarining glikol (dielektrik doimiysi 41.2) eritmasidagi ($150-200^\circ\text{C}$) ta'siridan laboratoriyada alkilfloridlar olinadi.

Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Molekulyar massasi kichik bo'lgan gomologik qatordagi dastlabki alkilgalogenidlar gaz moddalardir. Keyingi vakillari esa suyuq va qattiq agregat holatlarda bo'ladi. Galogenli hosilalardagi galogenning atom massasi ortishi bilan ularning nisbiy zichligi ham ortadi. Organik birikmalar ichida zichligi eng katta bo'lganlari CH_2I_2 (3.325g/ml), CHI_3 (4.008g/ml), CCl_4 (4.32g/ml) lardir. Uglerod zanjirining uzunligi ortishi

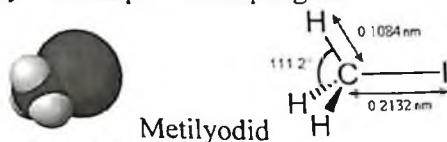
bilan esa galogenli hosilalarning nisbiy zichligi kamayadi, qaynash harorati ortadi. Alkilgalogenidlar suvda deyarli erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriyladi.

Metilxlorid CH_3Cl o'ziga xos hidli gaz, qayn.T. -23°C , suyuq.T. -97°C . Suvda eruvchanligi 3.4l/l (0°C). U odam va hayvonlar uchun kuchli zahar hisoblanadi. Sanoatda tabiiy gazdagi metanni xlorlash orqali olinadi. Organik sintezda metillovchi agent, erituvchi, kremniyorganik birikmalar olishda, aerosol ballonlarida insektitsidlarning (ipak qurtiga qarshi) erituvchisi sifatida ishlatiladi:

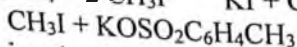
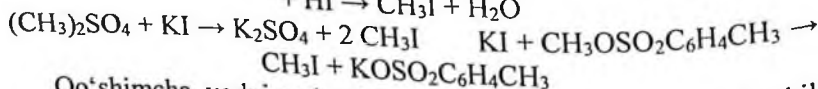
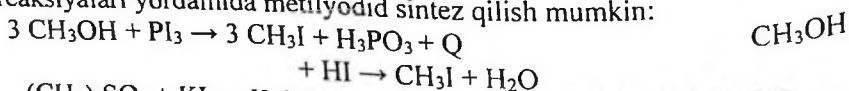


Metil bromid CH_3Br rangsiz suyuqlik, qayn.T. 3.6°C , suyuq.T. -93.7°C . Suvda eruvchanligi 1.83g (17°C). Kuchli zahar. Metilxloridga nisbatan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Metanolga sulfat kislota ishtirokida bromid tuzlari ta'sirida yuqori unum bilan olinadi. Don omborlarida donni zararkunandalardan himoya qilishda ishlatiladi.

Metil yodid CH_3I (yodmetan) og'ir uchuvchan suyuqlik, uzoq saqlanganida yoki yorug'lik ta'sirida sarg'ayadi, I_2 ajraladi. Buning oldini olish uchun mis sim solingan qoramtir idishlarda saqlanadi. Organik sintezda metillovchi agent sifatida keng ishlatiladi. Guruchning oz miqdorda metilyodid chiqarishi aniqlangan.

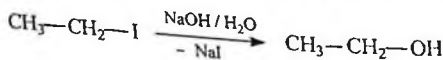


Metanolning PI_3 fosfortriyodid yoki HI bilan, dimetilsulfatning KI bilan CaCO_3 ishtirokidagi reaksiyasidan, metiltozilatga KI ta'siri reaksiyalari yordamida metilyodid sintez qilish mumkin:

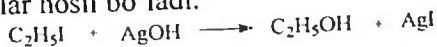


Qo'shimcha yodni yo'qotish maqsadida CH_3I ni $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan ishlanadi.

1. Ishqorli suv ta'sirida alkilgalogenidlarning gidrolizidan spirtlar hosil bo'ladi.

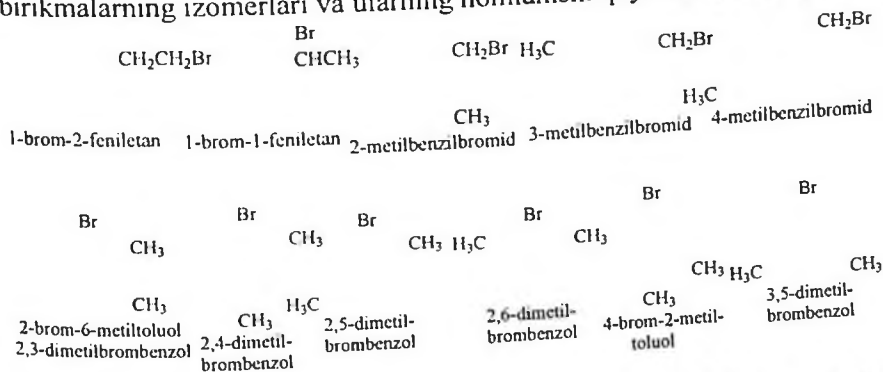


Alkilgalogenidlarga (RCl , RBr , RI) yangi tayyorlangan AgOH ta'sirida ham spirtlar hosil bo'ladi.



Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari

Tarkibi $\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$ formulaga mos keluvchi monogaloidli aromatik birikmalarning izomerlari va ularning nomlanishi quyidagicha bo'ladi:



Xlorbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (fenilxlorid) – o'ziga xos hidli, rangsiz yonuvchan suyuqlik, qayn.T. 131°C , suyuq.T. -45°C . Sanoatda benzolni Fe qipirlari ishtirokida xlorlab olinadi. U muhim organik erituvchi, shuningdek, organik sintezda keng (masalan, fenol, dixlorbenzollar, bo'yoqlar olishda oraliq mahsulot sifatida) ishlatiladi.

Benzilxlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (α -xlortoluol) – o'tkir hidli, ko'zni achishtiruvchi rangsiz suyuqlik, qayn.T. 179.3°C , suvda erimaydi, spirt, xloroform va boshqa organik erituvchilar bilan aralashadi. Benzil spirti, plastmassalar, plyonkalar, elektrizolyatsiyalovchi qoplamalar va laklar olishda ishlatiladi. Osonlik bilan Grinyar reaktivini hosil qiladi.

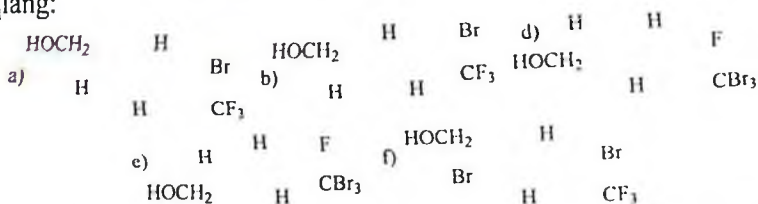


Xlorbenzol va
benzilxloridlarning
Styuart-Brigleb
modellari



Savol va topshiriqlar

1. Tuzilishi quyida keltirilgan birikmalarning konfiguratsiyasini aniqlang:



2. Xlorli suvning 1,1,1-triflorbuten-2 bilan reaksiyasi mahsulotlarini nomlang.

3. Berilgan reaksiyalarning qaysilari S_N -turiga kiradi? a) Bromning 2-metilbutan bilan ta'siri; b) 2-brombutanga KI ta'siri; d) 1-brombutanga Na_2S ta'siri; e) PBr_3 ning butanol-2 ga ta'siri; f) etilbromidga $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ ta'sirida efir olish; g) etilbromidga $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ta'siri; h) etanolga kons. H_2SO_4 ta'sirida etilen olish; i) benzilbromidga KCN ta'sirida bromning tsian guruhga almashinishi; j) KHS ning 2-brompropan bilan ta'siri; k) tiomochevinaning 2-brompropan bilan ta'siri; l) 2-brompropanga NaOH ta'sirida spirt olish; m) brometanga CH_3ONa ta'sirida efir hosil bo'lishi?

VII bob. SPIRTLAR, FENOLLAR, MERKAPTANLAR

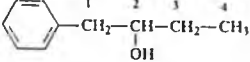
Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi

Tarkibida bir yoki bir necha gidroksil guruh (-OH) tutgan alifatik uglevodorod hosilalari *spirtlar* (alcohol) deyiladi. Molekula tarkibidagi -OH guruhlar soniga ko'ra *bir atomli* (1 ta OH), *ikki atomli* (2 ta OH), *uch atomli* (3 ta OH) va *ko'p atomli spirtlar* bo'ladi.

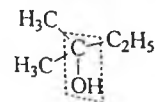
Bir atomli to'yingan spirt (*alkanol*)larning gomologik qatori $C_nH_{2n+1}OH$ umumiy formulaga ega. Gidroksil guruh bog'langan C atomi turiga ko'ra ular *birlamchi*, *ikkilamchi* va *uchlamchi spirtlarga* bo'linadi.

Sistematik nomenklatura bo'yicha spirtlarni nomlashda mos uglevodorod nomiga *-ol* qo'shimcha qo'shiladi. Agar molekula tarkibida kattaroq funksional guruhlar ham mavjud bo'lsa, OH guruh *gidroksi-* yoki *oksi-* old qo'shimchalari bilan ko'rsatiladi. Asosiy C zanjiri sifatida tarkibiga C-OH guruhi bor eng uzun zanjir tanlanadi. Boshqa funksional guruhlar bor bo'lsa, ular ham (imkon qadar) asosiy zanjirga kiritiladi. Asosiy zanjirni raqamlashda OH guruh galogen, qo'sh bog', alkil guruhlariga nisbatan ustun bo'lib, asosiy zanjir OH guruh yaqin tomondan raqamlanadi.

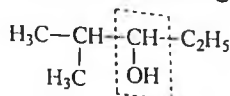
Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Ratsional nomenklaturadagi nomi
Metanol	CH_3-OH	Metil spirti Karbinol
Etanol	CH_3-CH_2-OH	Etil spirti Metilkarbinol
Propanol-1	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	n-Propil spirti Birlamchi propil spirti Etilkarbinol
Propanol-2	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Izopropil spirti Ikkilamchi propil spirti Dimetilkarbinol
Butanol-1	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	n-Butil spirti Birlamchi butil spirti Propilkarbinol
Butanol-2	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Ikkilamchi butil spirti Metiletilkarbinol

2-Metilpropanol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izobutil spirti Izopropilkarbinol
2-Metilpropanol-2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Uchlamchi butil spirti Trimetilkarbinol
Fenilmetanol	 $-\text{CH}_2\text{OH}$	Benzil spirti Fenilkarbinol
2-Feniletanol-1	 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	β -Feniletil spirti Benzilkarbinol
1-Fenilbutanol-2	 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Benziletilkarbinol
2-Xlormetilbutanol-1	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	
4-Brom-2-etilbuten-2-ol-1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	
1-Brom-4-gidroksibutanon-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{O} \quad \text{Br} \end{array}$	

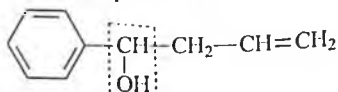
Ratsional nomenklaturada spirtlar *karbinol* (*metil spirti*) hosilalari sifatida qaraladi yoki alkil guruhi nomiga spirt so'zi qo'shiladi:



dimetiletilkarbinol
(2-metilbutanol-2)



izopropiletilkarbinol
(2-metilpentanol-3)



allilfenilkarbinol
(1-fenilbuten-3-ol-1)

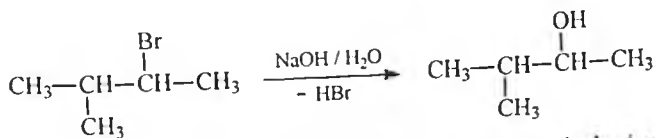


Metanol va etanolning shar-sterjenli va Styuart-Brigleb modellari

Butil spirtlarining ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) yuqoridagi jadvalda keltirilgan izomerlaridan tashqari optik izomeri (butanol-2 da) ham mavjud.

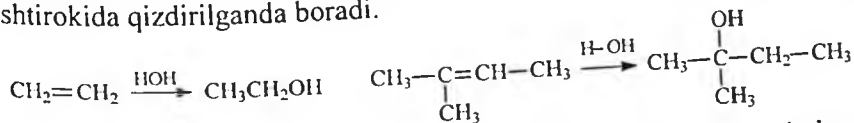
Spirtlarni olish usullari

1. Alkilgalojenidlarga ishqorning suvli eritmasi ta'sirida (ishqoriy sharoitdagi gidroliz) spirtlar olinadi. Bunda ishqor reaksiyaning tezligini oshiradi, hosil bo'lgan kislotani neytrallaydi, reaksiya muvozanatini o'ngga siljitadi.

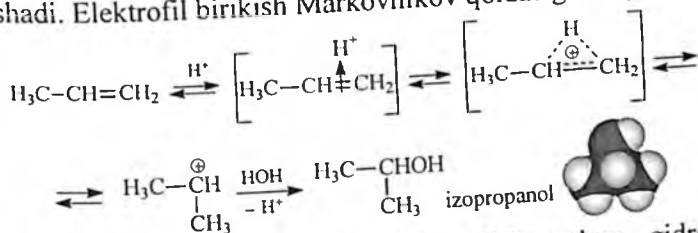


Ushbu nukleofil almashinish reaksiyasida uglerod skeleti o'zgarmaydi. Galogenli hosilalar suvda kam eriydi, gidroliz qizdirish bilan boradi. Gidroliz tezligi quyidagi qatorda kamayadi: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI} > \text{RF}$, ya'ni yodli hosilalar eng oson gidrolizga uchraydi. Shuningdek, uchlamchi uglerod atomiga bog'langan galogen $\text{S}_{\text{N}}1$ -mexanizmda, birlamchi uglerod atomidagi galogen esa $\text{S}_{\text{N}}2$ -mexanizm bo'yicha gidrolizlanadi. Qo'shimcha reaksiya sifatida HBr ning tortib olinishi (alken hosil bo'lishi) ham kuzatiladi.

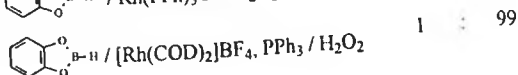
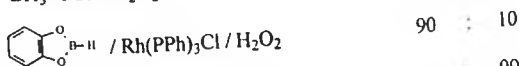
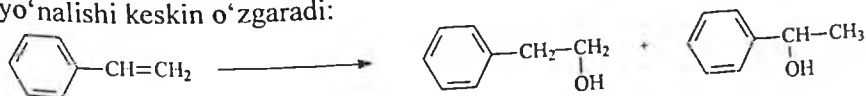
2. Etilen uglevodorodlarini *gidratlash* katalizatorlar (H_2SO_4 , ZnCl_2) ishtirokida qizdirilganda boradi.



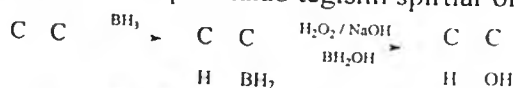
Proton katalizatorligida qo'sh bog' qutblanadi va nukleofilning hujumi osonlashadi. Elektrofил birikish Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi:



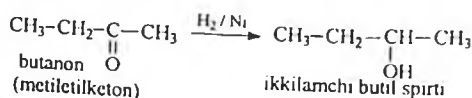
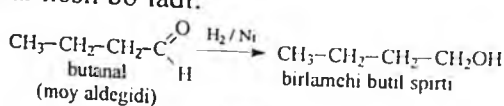
Zamonaviy organik sintezda spirtlarni olish uchun gidroborlash reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Masalan, stiroidan birlamchi va ikkilamchi spirtlar olishda katalizatorga bog'liq holda reaksiya yo'nalishi keskin o'zgaradi:



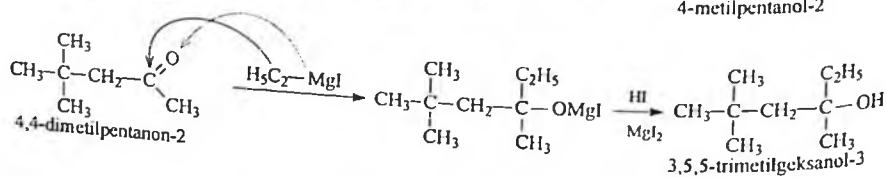
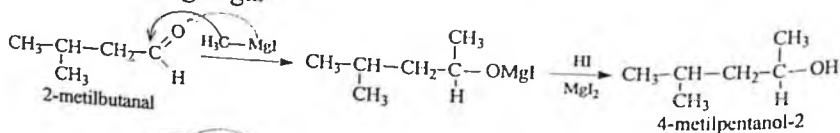
Boranning qo'sh bog'ga birikishidan hosil bo'lgan alkilboranlarni ishqor eritmasida H_2O_2 bilan parchalab tegishli spirtlar olinadi.



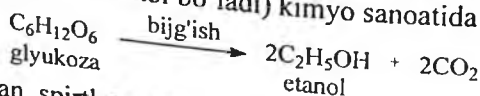
3. Aldegidlar qaytarilsa birlamchi spirt, ketonlar qaytarilganida ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi:



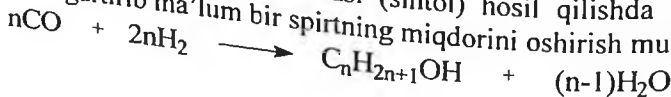
4. Laboratoriya amaliyotida aldegid va ketonlardan Grinyar reaksiyasi orqali murakkabroq tuzilishdagi ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish muhim ahamiyatga ega.



5. Tarkibida kraxmal bo'lgan o'simlik xom ashyosini (guruch, kartoshka, bug'doy) bijg'itib sanoatda etil spirti olinadi. O'rmon mahsulotlari bo'lgan uglevodlarni bijg'itib (oziq bo'lmagan xom ashyodan) ham spirt ishlab chiqariladi. Bu usulda olingan *gidroliz spirti* (tarkibida 0.5% gacha metanol bo'ladi) kimyo sanoatida keng ishlatiladi.



6. Sintez gazdan spirtlar aralashmasi (sintol) hosil qilishda reaksiya sharoitini o'zgartirib ma'lum bir spirtning miqdorini oshirish mumkin.



Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

Spirtlarning dastlabki vakillarini molekulyar massasi yaqin bo'lgan uglevodorodlar bilan solishtirilganida ulardan keskin farq qilishi kuzatiladi. Spirtlarning uchuvchanligi tegishli uglevodorodlarga nisbatan kam, qaynash va suyuqlanish haroratlari yuqori, suvda yaxshi eriydi.

Ayrim spirtlarning fizik xossalari

Spirt	Formula	Qayn.T.°C	Suyuq.T.°C	Zichligi, g/ml
Metanol	CH_3OH	64	-98	0.7924
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78	-117	0.7891
Propanol-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	97	-127	0.8044
Propanol-2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	82	-88	0.7849
Butanol-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	118	-89	0.8096
Butanol-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	100	-89	0.8078
2-Metil-propanol-1	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$	108	-108	0.8008
2-Metil-propanol-2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$	83	25	0.7882
Pentanol-1	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	138	-78	0.8140
Etilenglikol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	197	-17	1.1155
Propandiol-1,2	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$	189		1.0400
Propandiol-1,3	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	214		1.0530
Glitserin	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	290	17	1.2600
Benzil spirt	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	205	-15	1.0500

Spirtlarda kislota yoki asoslik xossasi yorqin namoyon bo'lmaydi. Ular yoki ularning suvli eritmaları elektr tokini sezilarli o'tkazmaydi. Elektron donor alkil radikali ta'sirida O atomining elektron zichligi yanada ortadi, O-H bog'ining dissotsiatsiyalanishi esa suvga nisbatan kamayadi.



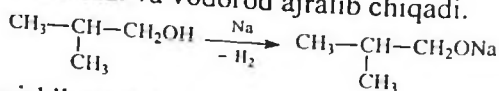
Suvli eritmada kislotali xossa $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} > (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ qatorida kamayadi, gaz fazada aksincha, ortadi. Bu holat solvatlanish ta'siri bilan tushuntiriladi. Masalan, suvning OH^- ionlari suv molekullari tomonidan yaxshi solvatlanadi. Katta hajmdagi $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ anioni esa kuchsiz solvatlanadi, chunki fazoviy to'sqinlik tufayli suv molekullari uning kislorod atomiga yaqinlasha olmaydi. Erituvchining

solvatlovchi ta'siri bo'lmagan gaz fazada esa $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ suvga nisbatan kuchli kislotali xossa namoyon qiladi.

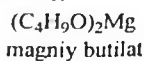
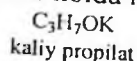
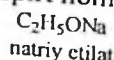
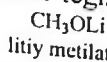
Spirtlarning kimyoviy reaksiyalarida $-\text{OH}$ guruhdagi vodorodning almashinishi, $-\text{OH}$ guruhning almashinishi yoki chiqib ketishi, shuningdek, OH guruh, unga qo'shni H va $\text{C}-\text{C}$ bog'lar birgalikda qatnashishi mumkin.

1. *Gidrosil guruhdagi vodorod atomi qatnashadigan reaksiyalar:*

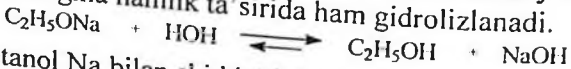
Spirtlarda $-\text{OH}$ guruhdagi H atomi ma'lum darajada harakatchan bo'lib, almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan, faol metallarning (odatda ishqoriy va ishqoriy yer metallari, Mg , Al) spirtga ta'siridan alkogolyatlar hosil bo'ladi va vodorod ajralib chiqadi.



Alkogolyatlar tegishli spirt nomiga mos holda nomlanadi:

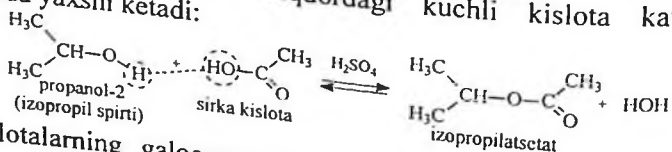


Ular qattiq moddalar bo'lib, spirtga yaxshi eriydi. Natriy alkogolyatlari beqaror bo'lib, o'ziga namlik ta'sirida ham gidrolizlanadi.

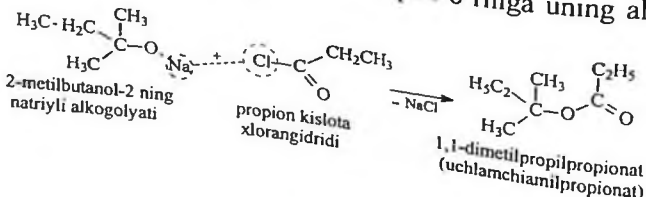


Metanol va etanol Na bilan shiddatli, keyingi spirtlar esa kuchsiz, yuqori molekulyar spirtlar faqat qizdirilganda reaksiyaga kirishadi. Alkogolyatlar hosil qilishda spirtlar kuchsiz kislota xossalarini namoyon qiladi.

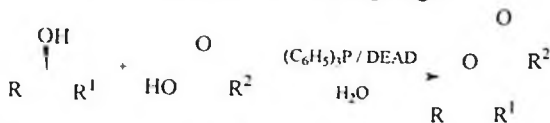
Eterifikatsiya – spirt va kislotadan murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasida spirt molekulasining harakatchan vodorod atomi qatnashadi. Reaksiya oz miqdordagi kuchli kislota katalizatori ishtirokida yaxshi ketadi:



Kislotalarning galogenangidridlari bilan ham shu kabi reaksiya amalga oshadi. Bu reaksiyalarda odatda spirt o'rniga uning alkogolyati ishlatiladi:

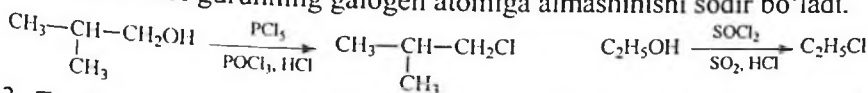


Trifenilfosfin va azodikarbon kislotasining dietil efiri ($C_2H_5O_2CN=NCO_2C_2H_5$, DEAD) ta'sirida spirtlarning OH guruhi turli funksional guruhlarga aylanishi mumkin. Molekulararo degidratlanish natijasida spirt konfiguratsiyasi o'zgaradi (Mitsunobi). Reaksiya zamonaviy organik sintezda katta ahamiyatga ega.

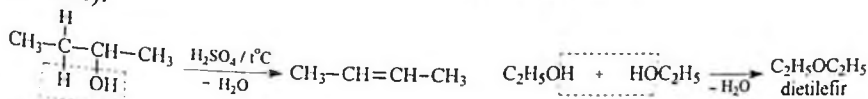


2. Spirtlardagi gidroksil guruhning almashinish reaksiyalari:

Spirtlarga fosfor, oltinugurt va vodorod galogenidlari ta'sir qilinganda -OH guruhning galogen atomiga almashinishi sodir bo'ladi.

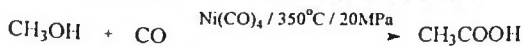


3. *Tortib olinish (eliminirlanish) reaksiyasi.* Spirtlarni ko'p miqdordagi kons. H_2SO_4 yoki suvsiz $ZnCl_2$ bilan qizdirilganda, shuningdek, spirt bug'larini 350-500°S haroratda qizigan Al_2O_3 solingan nay orqali o'tkazilganda degidratlanish hisobiga alkenlar hosil bo'ladi. Bunda H vodorod atomlari kam ugleroddan chiqib ketishi kuzatiladi (Zaysev qoidasi).

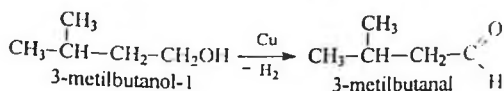


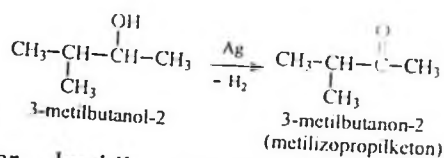
Ko'p miqdordagi spirtni H_2SO_4 bilan qizdirilganda yoki spirt bug'larini 140°C gacha bo'lgan haroratda qizdirilgan $Al_2(SO_4)_3$ ustidan o'tkazilganida alkenlar bilan bir qatorda oddiy efirlar ham hosil bo'ladi.

4. *Oksosintez* usulida metanoldan sirka kislota olinadi:

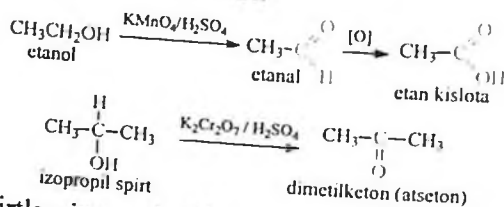


5. *Spirtlarning oksidlanishi.* Maydalangan Cu yoki Ag ustidan 200-300°C haroratda birlamchi spirt bug'lari o'tkazilganda aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi. Reaksiya spirt molekulasidan vodorodning chiqib ketishi – *degidrogenlanish* hisobiga boradi:

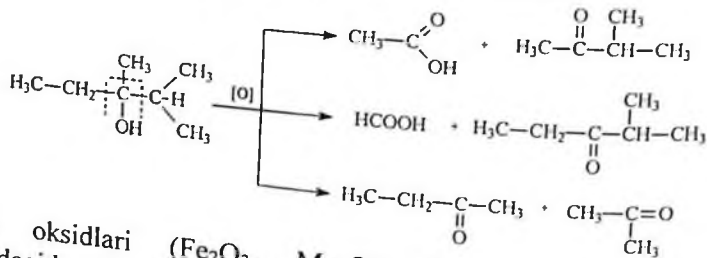




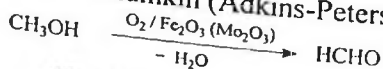
Birlamchi spirtlar kuchli oksidlovchilar ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ yoki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$) bilan oksidlanganda aldegidlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan aldegidlar kislotalargacha oksidlanishi ham mumkin, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



Uchlamchi spirtlarning oksidlanishi OH guruhga qo'shni C-C bog'larining uzilishi bilan borib, reaksiya natijasida dastlabki spirtidan kam sondagi uglerod tutgan kislota va ketonlar olinadi.



Metall oksidlari (Fe_2O_3 , Mo_2O_3) katalizatorligida metanolni formaldegidgacha oksidlash mumkin (Adkins-Peterson reaksiyasi):

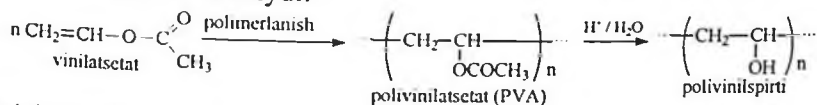


To'yinmagan spirtlar

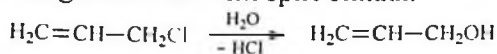
To'yinmagan spirtlarning eng sodda vakili – *vinil spirt* $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ erkin holda mavjud emas, u qayta guruhlanish natijasida sirka aldegidini hosil qiladi. $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'iga OH guruh bog'langan birikmalar (*vinil spirtlar*) beqaror bo'lib, ular hosil bo'lish vaqtida karbonil birikmalarga aylanadi (Eltekov qoidasi). Vinil spirtlariga aldegid va ketonlarning yenol shakllari sifatida qarash mumkin. MO AOKH (atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi) usuli bo'yicha hisoblashlarga ko'ra to'yingan aldegid va ketonlar qatorida *keto*-shakl *yenol*-shakldan

ko'ra ~70 kJ/molga qulay hisoblanadi. Bu yenollarning barqaror emasligini ko'rsatadi.

Vinil spirtlarining efirlari ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$, R=alkil, atsil) barqaror birikmalardir. Ular asosida olingan polimerlar muhim amaliy ahamiyatga ega. Ularni gidroliz qilib olinadigan polivinil spirti shaffof modda bo'lib, suvda eriydi:



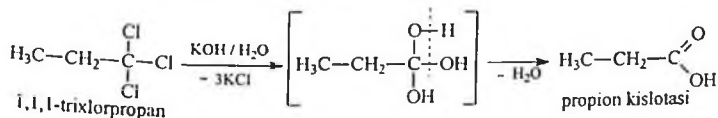
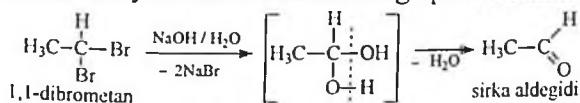
Qo'sh bog'i -OH guruhdan ajralgan birikmalar molekulasida bifunksional tabiatli bo'lib, bu guruhlar mustaqil ravishda reaksiyalarga kirishadi. Masalan, allilxlorid gidrolizidan allil spirt olinadi.



O'simliklarning efir moylaridan izoprenoid skeletiga ega bo'lgan allil spirtga o'xshash to'yinmagan spirtlar ajratib olingan.

Ko'p atomli spirtlar

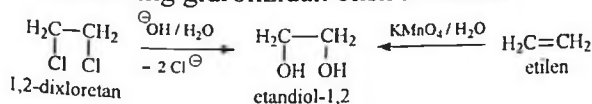
Ikki atomli spirtlar *diollar* deyiladi. Bitta uglerod atomida ikki va undan ortiq OH guruh tutgan birikmalar beqaror. Ular hosil bo'lish vaqtida aldegid, keton yoki karbon kislotalarga parchalanadi. Masalan:



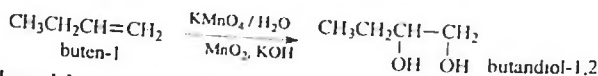
Elektronakseptor guruhlar ta'sirida 1ta C atomida 2 ta OH guruh tutgan birikmalar barqaror bo'lishi mumkin. Masalan, xloralgidrat va siklopropanon gidrati:



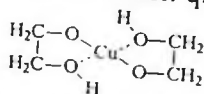
Etilenglikol (etandiol-1,2) – vitsinal spirt (α-glikol)larning birinchi vakili. Uni dixloretnanning gidrolizidan olish mumkin:



Alkenlarni KMnO_4 bilan neytral muhitda oksidlanganda ham α -glikollar hosil bo'ladi:

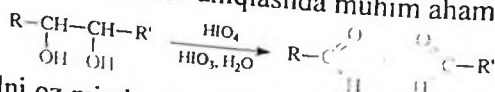


Glikollar bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini namoyon qiladi, bunda bir yoki ikkala $-\text{OH}$ guruh reaksiyada qatnashadi. Ularning kislota xossasi ($\text{pK}_{a(\text{etilenglikol})}=14.8$) bir atomli spirtlarnikidan yuqori bo'lib, $-\text{OH}$ guruhlardagi H atomlari nisbatan oson metallarga almashinadi. Shuningdek, glikollardagi H atomlari og'ir metall ionlariga ham almashinishi va xelat (kompleks) birikmalar hosil qilishi mumkin. Masalan, etilenglikol va yangi tayyorlangan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ suvda eruvchan, ravshan ko'k tusli kompleks birikma hosil qiladi:

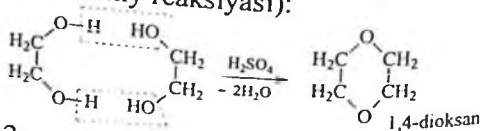
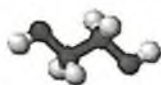


Odatda bunday birikmalarni erkin holda ajratish imkoni bo'lmasada, ular yorqin rangga ega bo'lganligi sababli glikollarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Glikollarga peryodat kislota (HIO_4) ta'sirida OH guruhlar tutgan C-C bog'i uzilib aldegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiya α -glikol guruhi saqllovchi uglevodlar tuzilishini aniqlashda muhim ahamiyatga ega.



Etilenglikolni oz miqdordagi H_2SO_4 bilan qizdirilganda siklik oddiy efir – 1,4-dioksan hosil bo'ladi (Favorskiy reaksiyasi):



Etilenglikol

(etandiol-1,2;

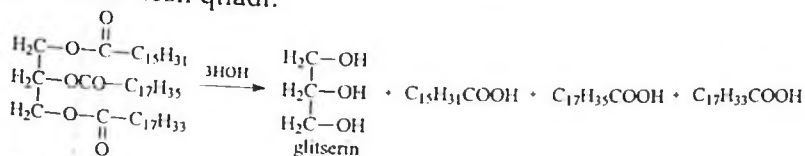
ethyleneglycol)

texnikada ko'p

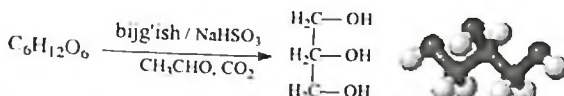
ishlatiladigan moysimon suyuqlik (qayn.T. 198°C , suyuq.T. -11.5°C , $d=1.109$). Turli konsentratsiyali suvdagi eritmaları ichki yonuv dvigatellarini sovutishda (*antifriz*) ishlatiladi. Shuningdek, u polieffirlarni (masalan, *lavsan*) olishda xom ashyo, uning effirlari esa lak ishlab chiqarishda erituvchi sifatida qo'llaniladi.

Uch atomli spirtlar tarkibida 3 ta $-\text{OH}$ guruh bo'lib, ular *triollar* deyiladi. Ularning dastlabki vakili *glitserin* (1,2,3-propantriol, glyserine), qayn.T. 290°C (parchalanish), suyuq.T. 17°C . Uni

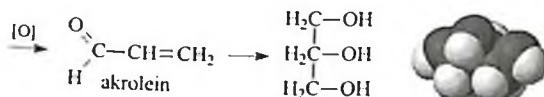
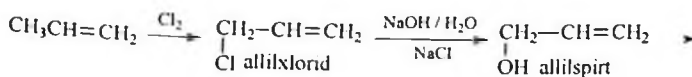
yog'larning gidrolizidan olinadi. Glitserin 3 xil hosila - mono-, di- va triglitseridlar hosil qiladi:



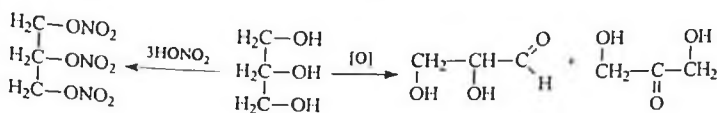
Uglevodlarni NaHSO_3 ishtirokida bijg'itishda ham glitserin hosil bo'ladi:



Glitserinni sintetik usulda olishda neft krekningida hosil bo'lgan propilen ishlatiladi:



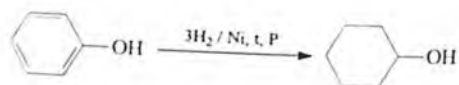
Glitserin HNO_3 ta'sirida murakkab efir - trinitroglitserin, ohista oksidlanganda esa glitserin aldegid va dioksiatseton hosil qiladi.



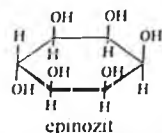
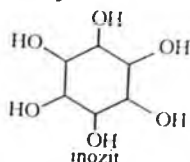
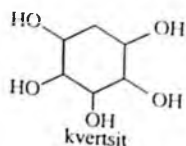
Glitserin parfyumeriya va qandolatchilikda, nitroglitserin tibbiyotda va tutunsiz porox olishda keng ishlatiladi. Glitserinning ko'p asosli karbon kislotalar bilan kondensatsiyasidan lak-bo'yoq sanoati uchun plyonka hosil qiluvchi poliefir (alkid) polimer (smola)lari olinadi.

Ko'p atomli spirtlar tabiatda keng tarqalgan. Ular odatda normal uglerod skeletiga ega bo'lib, uglevodlardan hosil bo'ladi. Hidroksil guruhlari 4 ta bo'lgan spirtlar - *eritritlar*, 5ta bo'lganlari - *pentitlar*, 6 ta bo'lganlari - *geksitlar* deyiladi.

Siklogeksan qatori spirtlarining birinchi vakili siklogeksanol fenolni gidrogenlab olinadi.



Bu qatordagi spirtlar ham o'simlik va hayvon organizmida (masalan, kversit, inozit va b.) ko'p uchraydi:



(inozit stereoisomerlaridan biri)

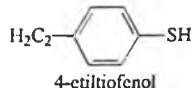
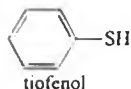
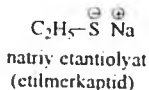
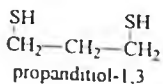
Fenollar

Aromatik halqaga -OH guruh to'g'ridan-to'g'ri bog'langan birikmalar *fenollar* deyiladi. Ayrim fenollarning fizik xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan:

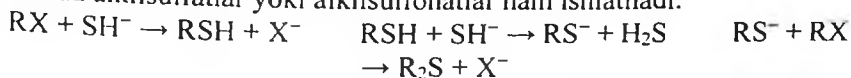
Fenol	Formula	Qayn.T.°C	Suyuq.T.°C	Zichligi, g/ml
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$			
o-Krezol	$\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	182	41	1.0720
m-Krezol	$\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	192	30	1.0470
p-Krezol	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	203	11	1.0340
		202	36	1.0350
Pirokatexin		245	105	
Rezorsin		277	110	
Gidroxinon		286	171	1,3
Pirogallol		parchalanadi	133	
Flyuroglyutsin		parchalanadi	219	

Merkaptan, sulfid, sulfoksid va sulfonlar

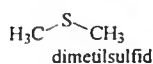
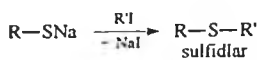
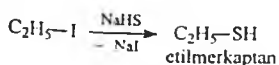
Merkaptanlar yoki tiollar (tiospirtlar) RSH – spirtlarning oltingugurtli analoglari (tioanaloglari) bo'lgan birikmalardir. Metantiol (metilmerkaptan) CH_3SH , etantiol (etilmerkaptan) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ shular jumlasidandir:



Tiollar ishqoriy metall gidrosulfidlarini birlamchi va ikkilamchi alkilgalogenidlar bilan alkillash orqali olinadi. Alkillovchi agentlar sifatida alkilsulfatlar yoki alkilsulfonatlar ham ishlatiladi.

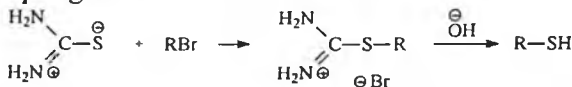


Reaksiya $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda sodir bo'ladi va odatda, spirt eritmalarida olib boriladi, chunki tiolyat ioni ham kuchli nukleofildir, ularning alkillanishidan (qo'shimcha reaksiya) sulfidlar hosil bo'ladi, tiollar unumi kamayadi; unumni oshirish uchun gidrosulfid ortiqcha miqdorda ishlatiladi. Masalan, etilmerkaptan etilyodidga NaHS ta'sirida olinadi:



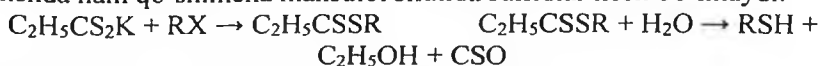
Oddiy efirlarning oltingugurtli analoglari - *sulfidlar* deyiladi. Ularni tiolyatlarni alkillab olish mumkin.

Tiomochevinalarni alkillashda dastlab alkiltiuroniy tuzlari hosil bo'ladi, ular gidroliz qilinganda tiollar olinadi:

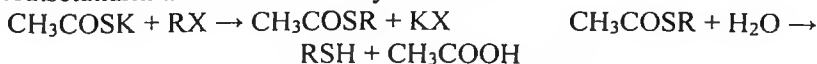


Usul tiuroniy tuzlarini qayta kristallab tozalash va so'ngra tiollarni yuqori unumlar bilan sintez qilish imkonini beradi.

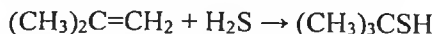
Ksantogenatlarni alkillab, so'ngra gidroliz qilish orqali tiollar olishda ham qo'shimcha mahsulot sifatida sulfidlar hosil bo'lmaydi:



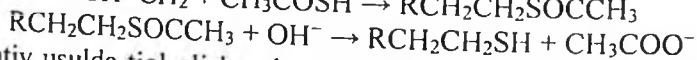
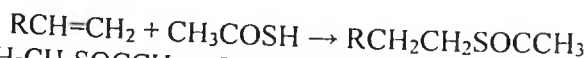
Tioatsetatlarni alkillash ham shu yo'sinda boradi:



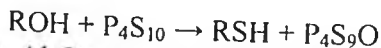
Kislota katalizatorligida H_2S ning alkenlarga birikishidan ham tiollar olinadi:



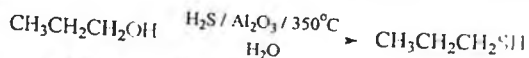
Tiosirka kislotaning alkenlarga birikishi va alkiltioatsetatlarni gidroliz qilish orqali ham tiollar sintez qilinadi:



Preparativ usulda tiol olish uchun tegishli spirtlarga fosfor sulfidi ta'sir ettiriladi:



Birlamchi spirtlarga Al_2O_3 katalizatorligida H_2S ta'siridan tiospirtlar olish mumkin:



Merkaptanlar tabiiy gazni hidlantirib (etantiol, propantiol), binolarda gaz chiqishining oldini olishda foydalaniladi.

Savol va topshiriqlar

1. Izoamil spirtidagi OH guruhni bromga almashtirish uchun keltirilgan qaysi reagentlardan foydalanish mumkin? a) brom, b) HBr , d) KBr , e) PBr_3 .
2. C_2H_5ONa ning spirtidagi eritmasi bilan 1-fenil-2-xlorpropaning reaksiyasidan hosil bo'ladigan asosiy mahsulotni nomlang.
3. Butanol-1 dan 1-iodbutan sintez qilishning eng qulay usulini tanlang: a) degidratlash, so'ngra HI birikishi, b) HI ta'siri, d) yod va qizil fosfor ta'sir ettirish, e) HBr , so'ngra KI ta'sir ettirish?
4. Konsetrlangan xlorid kislota bilan aralashtirilganda quyidagi qaysi spirtlar osonlik bilan xloridlar hosil qiladi? a) butanol-1, b) 2-metilbutanol-2, d) 2,3-dimetilbutanol-1, e) 2,3-dimetilbutanol-2.
5. Izopropil spirtining IQ-spektrida quyidagi yutilish chiziqlari mavjud (cm^{-1}): 3440, 2962, 2930, 2880, 1460, 1380, 1365, 1150, 950. Ular qanday atomlar guruhi tebranishlarniga mos keladi?
6. Fenollarning murakkab efirlari *Fris qayta guruhlanishiga* uchraganda past haroratda *para*-atsilfenollar unumi, yuqori haroratda *orto*-atsilfenollar unumi yuqori bo'lishini qanday izohlash mumkin?
7. Etilmerkaptan va etil spirtining tuzilishini taqqoslang. Etilmerkaptanning qaynash haroratsi ($37^\circ C$) etilspirti qaynash haroratsidan ($78^\circ C$) past ekanligini tushuntiring. Qaysi moddada kislotalik xossasi kuchliroq va nima uchun?

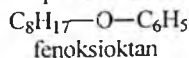
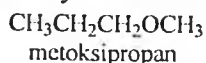
VIII bob. ODDIY EFIRLAR

Spirit yoki fenollardagi OH guruh vodorodining biror guruhga almashgan hosilalari *efirlar* deyiladi. Ushbu radikal tabiatiga bog'liq holda efirlar 3 xil bo'ladi: 1) uglevodorod radikali (CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 - kabi) saqllovchi *oddiy efirlar* (простые эфиры, ethers); 2) *noorganik kislotalarning murakkab efirlarida* (эфиры минеральных кислот, esters of mineral acids) kislorodli noorganik kislota qoldig'i ($-\text{NO}$ -, $-\text{NO}_2$ -, $-\text{SO}_3\text{H}$) bo'ladi; 3) *karbon kislotalarning murakkab efirlarida* (сложные эфиры карбоновых кислот, esters) u karbon kislota qoldig'i, ya'ni asil guruhi (CH_3CO -, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ -, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -) bo'ladi.

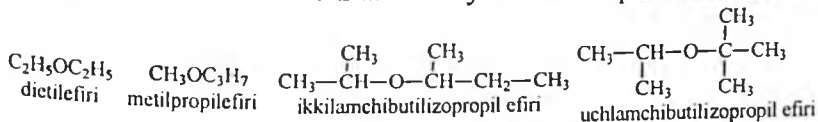
Oddiy efirlarning nomlanishi va izomeriyasi

IUPAC nomenklaturasiga ko'ra oddiy efirlarni nomlashning ikki usuli mavjud:

1) Uglerod zanjiri katta radikal asos sifatida olinib kichigi unga old-qo'shimcha (alkoksi- yoki ariloksi) bo'lib qo'shiladi:

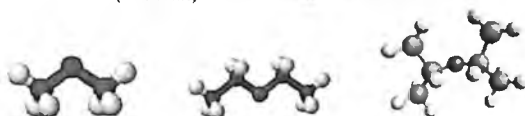
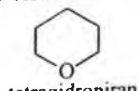
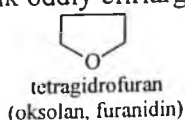
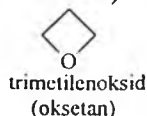
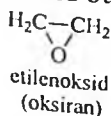


2) Radikallar nomi va efir so'zlaridan foydalanish orqali nomlanadi:



Oddiy efirlarda uglevodorod radikali tuzilishiga bog'liq bo'lgan odatdagi izomeriya (ikkilamchibutilizopropil efiri va uchlamchibutilizopropil efiri) va tuzilish izomeriyasining boshqa shakli - *metameriya* (ajratilgan uglerod atomlarining izomeriyasi) kuzatiladi. Masalan, dietilefir va metilpropil efirlar o'zaro metamerlar hisoblanadi.

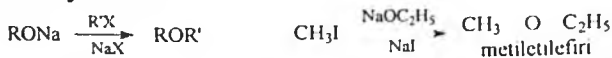
Aromatik tabiatga ega bo'lmagan siklik oddiy efirlarning xossalari (etilenoksid bundan mustasno) alifatik oddiy efirlarga o'xshash bo'ladi:



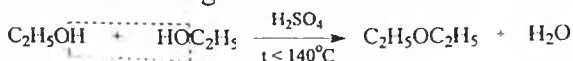
Dimetil-, dietil- va diizopropilefirlarining shar-sterjenli modellari

Oddiy efirlarning olinishi

Alkogolyatlarning alkilgalogenidlar bilan reaksiyasi oddiy efirlar olishning umumiy usulidir:

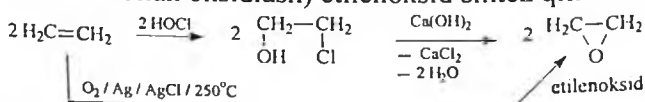


Etanolning molekulararo degidratlanishidan dietilefiri hosil bo'ladi.

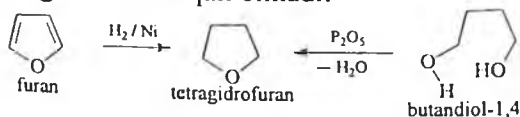


Shu usulda tegishli spirtlardan boshqa efirlarni ham olish mumkin.

Etilendan ikki usulda (suvli sharoitda xlor bilan va katalizator ishtirokida kislorod bilan oksidlash) etilenoksid sintez qilinadi:

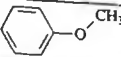


Tetragidrofuran furanni Ni katalizatori ishtirokida gidrogenlash yoki 1,4-butandiolni degidratlash orqali olinadi:

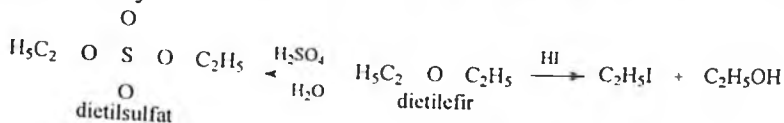


Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari

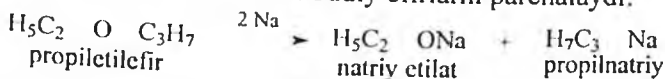
Oddiy efirlarning qaynash haroratlari tegishli spirtlarga nisbatan ancha past, chunki ular tarkibida harakatchan vodorod atomi yo'q va vodorod bog'i hosil bo'lmaydi. Dimetilefiri va TGF suvda yaxshi eriydi, dietilefiri esa suvda oz eriydi (~6%).

Efir	Tuzilishi	Suyuq.T. °C	Qayn.T. °C	Zichligi, g/ml
Dimetilefiri	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	- 137	- 24	0.668
Dietilefiri	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	- 116	35	0.7142
Diizopropilefiri	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	- 86.2	68.5	0.7241
Etilenoksid	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	-111.3	10.7	0.8824
Tetragidrofuran		-	65	0.8881
Dioksan		11.7	101.4	1.0337
Anizol		- 37	154	0.9954

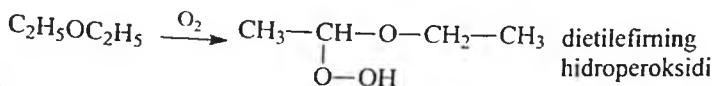
Efirlarning reaksiya qobiliyatlari yuqori emas. Ular suv bilan qoʻshib qizdirilganda, ishqor va suyultirilgan kislota eritmaları taʼsirida oʻzgarishga uchramaydi (gidrolizlanmaydi). Oddiy sharoitda ularga Na metali taʼsir qilmaydi. Kontsentrlangan sulfat va yodid kislotalar oddiy efirlarni parchalaydi:



Qizdirilganda Na metali ham oddiy efirlarni parchalaydi:



Oddiy efirlar uzoq saqlanganda, asosan, yorugʻlik nuri taʼsirida havo kislorodi bilan sekin oksidlanib, portlovchi *gidroperoksidlar* hosil qiladi:



Efiri haydab tozalashdan oldin tekshiriladi. Bu maqsadda spirtga KI va kraxmal aralashmasi taʼsir qilinganda yod ajralishi va uning kraxmal bilan koʻk rang hosil qilishi peroksidlar borligini bildiradi. Haydash oldidan efiri ishqor bilan yuvib peroksidlar yoʻqotiladi.

Dietilefiri (efir) – rangsiz, shaffof, oquvchan, uchuvchan, oʻziga xos hidli suyuqlik. Suvda eruvchanligi 6.5% (20°C) boʻlib, u bilan azeotrop aralashma hosil qiladi (98.74%li dietil efirining qayn.T. 34.15°C). Spirt, benzol, efir va moylar bilan aralashadi. U etanol va H₂SO₄ aralashmasini haydab (140-150°C) sintez qilinadi. Yorugʻlik, issiqlik, havo va nam taʼsirida zaharli, nafas yoʻllarini yalligʻlantiruvchi aldegid va ketonlar, peroksidlar hosil qiladi. Oson alanganadi. Tibbiyotda umumiy ogʻriq qoldiruvchi, ingalyatsion narkoz sifatida va stomatologiyada ishlatiladi. Aerozollarning tez otilib chiqaruvchisi (hatto -48.3°Cda ham), aviamodellarning kompression dvigatellarida yonilgʻi qoʻshimchasi sifatida qoʻllaniladi.

Tetragidrofuran (tetrametilenoksid, furanidin, TGF; tetrahydrofurane, THF) C₄H₈O siklik oddiy efir, rangsiz, oson uchuvchan, «efir» hidli suyuqlik. Muhim aproton, yuqori qutbli erituvchi. Organik sintezda keng ishlatiladi. TGF sanoatda oʻn minglab tonnalarda ishlab chiqariladi. Sintez usullari: 1,4-butandiolning

degidratlanishi, n-butanni malein anhidridigacha oksidlash va mahsulotni gidrogenlash, allil spirtini gidroformillash va mahsulotni butandiolgacha qaytarish. Pentozadan olingan furanni gidrogenlash usulida o'simlik xom ashyosidan foydalaniladi. TGF polivinilxlorid, Grinyar reagentlari olishda erituvchi sifatida ishlatiladi. Uning gomo- va sopolimerlanishidan uretan kauchuklari olishda xom ashyo sifatida foydalaniladi. TGF aviatsiya va raketa yonilg'ilariga qo'shiladi (kristallanishning oldini olish).

Dioksan (1,4-dioksan, dioxane) qutbliligi yuqori bo'lgan samarali erituvchi, ammo zaharliligi sababli kam ishlatiladi, qayn.T. 102°C, suyuq.T. -12°C, $d=1.034$, suv va uglevodorodlar bilan yaxshi aralashadi.

Savol va topshiriqlar

1. Quyidagi birikmalarning ^1H YaMR-spektrlaridagi protonlarning signallari qayd etiladigan soha va ularning shaklini aytib bering: anizol, fenetol, o-gidroksiatsetofenon, p-gidroksiatsetofenon.
2. Quyidagi moddalarni bir-biridan farqlash imkonini beradigan sodda kimyoviy usullarni bayon qiling: a) p-krezol, benzil spirti va anizol; b) brombenzol, anilin va fenol; d) fenilatsetat, p-gidroksiatsetofenon va benzoy kislota. Shu birikmalarning aralashmasini individual moddalarga kimyoviy usulda qanday ajratish mumkin?
3. Quyidagi ma'lumotlarni tushuntiring: a) fenetol HBr va HI ta'sir ettirilganda fenol va etilgalogenidlarga parchalanadi, difenilefir esa HI bilan 200°C gacha qizdirilganida ham o'zgarishga uchramaydi; b) allilfenilefiri 200°C da o-allilfenolga izomerlanadi, propilfenilefiri bu sharoitda o'zgarishga uchramaydi; d) natriy fenolyat atseton eritmasida allilxlorid bilan allilfenilefirini hosil qiladi, benzol eritmasida esa asosiy mahsulot o-allilfenol bo'ladi.
4. Anizolga kontsentrlangan HBr bilan ishlov berilganda reaksiya aralashmada qaysi mahsulotlar hosil bo'ladi? a) brombenzol, b) metilbromid, d) fenol, e) metanol, f) benzol.
5. Propilenoksidning a) gazsimon HBr b) metilamin bilan reaksiyasidan qanday mahsulotlar olinadi?

IX bob. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR

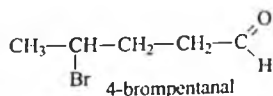
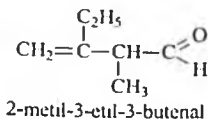
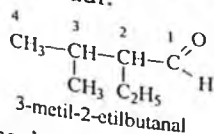
Tarkibida karbonil (okso-) guruh ($>C=O$) tutgan organik birikmalar *oksobirikmalar* deyiladi. Karbonil guruhning bitta radikal bilan bog'lanishidan aldegidlar ($RCHO$), ikkita radikal bilan bog'lanishidan esa ketonlar (R_2CO) hosil bo'ladi. Aldegid va ketonlar *karbonil birikmalar* (carbonyl compounds) ham deyiladi. To'yingan karbonil birikmalarning gomologik qatori $C_nH_{2n}O$ umumiy formulaga ega.

To'yingan aldegid va ketonlarning nomlanishi, olinish usullari

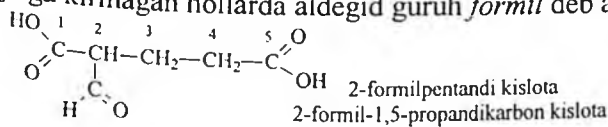
Aldegidlarni tarixiy nomlash keng tarqalgan, bu ularning oksidlanishidan hosil bo'ladigan kislotalar nomiga mos keladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli uglevodorod nomiga aldegid guruh uchun *-al (al)* qo'shimcha qo'shiladi.

Sistematik nomenklaturadagi nomi	Tuzilishi	Tarixiy nomenklaturadagi nomi
Metanal	$\begin{array}{c} H \\ \\ C=O \\ \\ H \end{array}$	Chumoli aldegid (formaldegid)
Etanal	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Sirka aldegid (atsetaldegid)
Propanal	$CH_3CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Propion aldegid
Butanal	$CH_3CH_2CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Moy aldegid
Pentanal	$CH_3CH_2CH_2CH_2-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Valerian aldegid

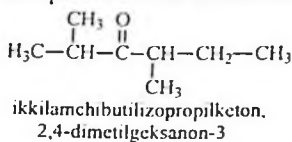
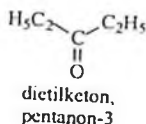
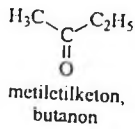
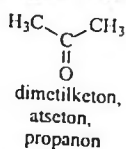
Bunda aldegid guruhning C atomi asosiy zanjirda birinchi raqamga ega bo'ladi:



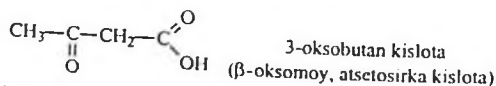
Asosiy zanjirga kirmagan hollarda aldegid guruh *formil* deb ataladi:



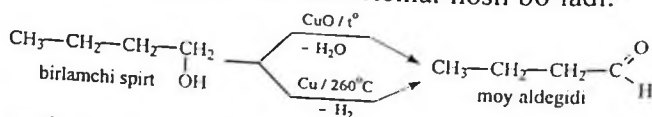
Ketonlarning dastlabki vakillarini nomlashda karbonil guruhga bog'langan radikallar nomidan foydalaniladi. O'rinbosarli nomenklaturada esa karbonil guruh uchun *-on* qo'shimcha ishlatiladi:



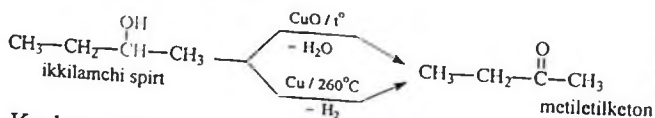
Katta guruhlar mavjud bo'lganida karbonil guruh *okso-* old qo'shimcha oladi:



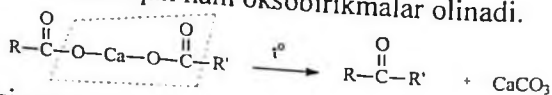
1. Degidrogenlash va oksidlash natijasida birlamchi spirtlardan aldegidlar, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



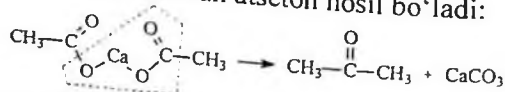
Aldegid tezda reaksiya aralashmadan ajratiladi, aks holda u yana oksidlanishga uchraydi:



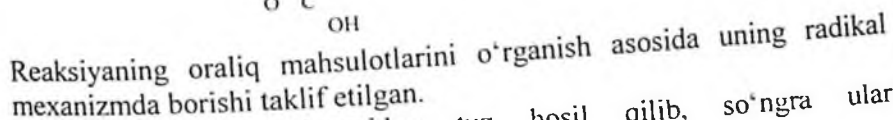
2. Karbon kislotalarning ikki valentli metall (Ca, Ba, Mn, Fe, Th) tuzlarini piroliz qilish orqali ham oksobirikmalar olinadi.



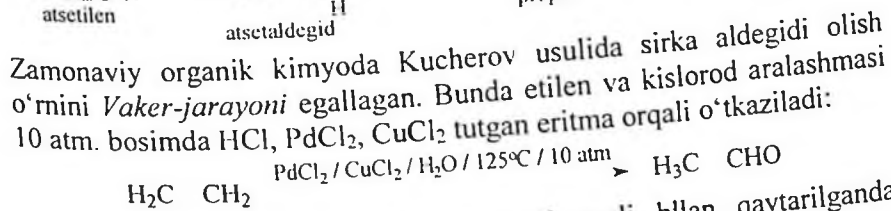
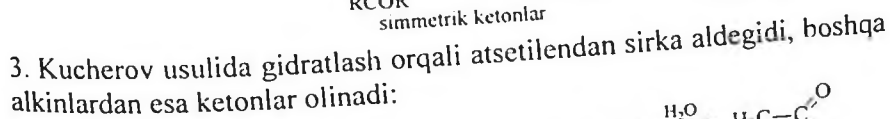
Masalan, kalsiy atsetat pirolizidan atseton hosil bo'ladi:



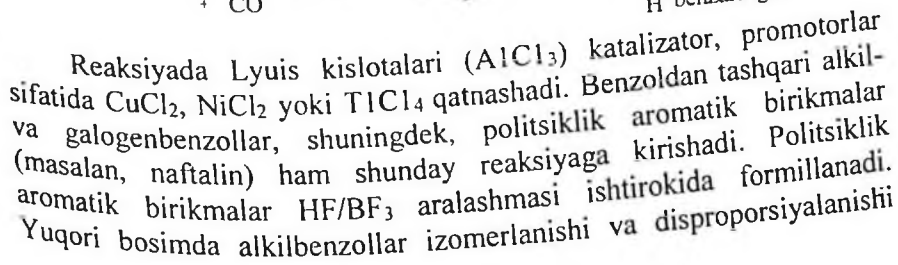
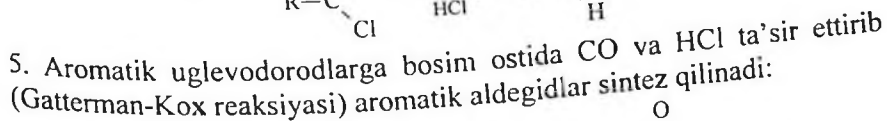
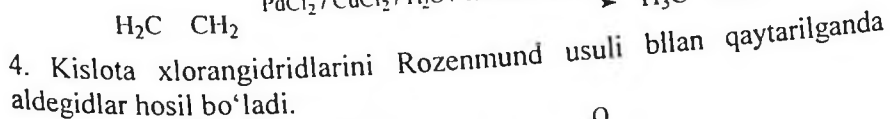
Bu usul bilan tuz tarkibidagi radikal tuzilishiga bog'liq holda simmetrik va nosimmetrik ketonlar, chumoli kislota qoldig'i bo'lganda esa aldegidlar ham olish mumkin. Dikarbon kislotalarini ThO_2 ishtirokida piroliz qilganda siklik ketonlar hosil bo'ladi (Rujichka reaksiyasi):



Kislotalar aralashmasidan tuz hosil qilib, soʻngra ular parchalanganda 3 xil oksobirikma aralashmasi olinadi:

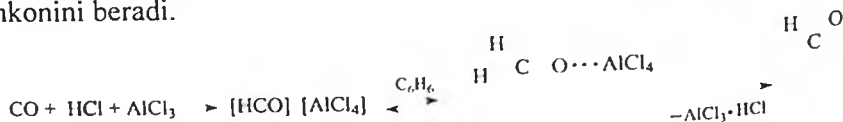


Zamonaviy organik kimyoda Kucherov usulida sirka aldegid olish o'zini *Vaker-jarayoni* egallagan. Bunda etilen va kislorod aralashmasi 10 atm. bosimda HCl , PdCl_2 , CuCl_2 tutgan eritma orqali o'tkaziladi:

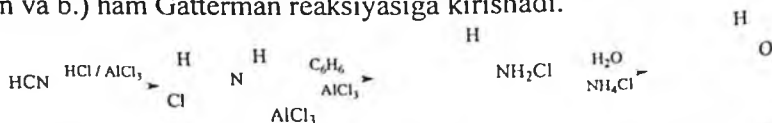


mumkin. Formilfloridning BF_3 ga to'g'ridan-to'g'ri ta'siri alkilbenzollarni xona haroratida formillash imkonini beradi.

Gatterman-Kox reaksiyasi (1897y) Fridel-Krafts reaksiyasining xususiy holi bo'lib, aromatik aldegidlarni (benzaldegid, p-xlorbenzaldegid, alkilbenzaldegidlar) sanoat miqyosida ishlab chiqarish imkonini beradi.

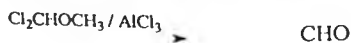


Fenollar va ularning efirlarini HCN va HCl ta'sirida Lyuis kislotalari ishtirokida formillashda (Gatterman reaksiyasi, 1898y.) formil guruhi $-\text{OH}$ yoki $-\text{OR}$ guruhning *para*-holatiga, u band bo'lganida *orto*-holatiga boradi. Reaksiya dietil efiri, xlorbenzol, o-dixlorbenzol yoki tetraxloretilen eritmasida olib boriladi. Aromatik uglevodorodlar (benzol, antratsen va b.) va ayrim geterotsiklik birikmalar (pirrol, furan, tiofen va b.) ham Gatterman reaksiyasiga kirishadi.

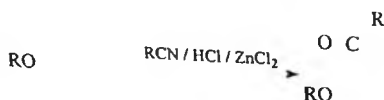


Zaharli HCN ni Adams $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ga almashtirgan. Xinkel reaksiyada $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{HCl}$ kompleksini xlorbenzol yoki dixloretilan eritmasida qo'llashni kiritgan. Bu ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar (masalan, fenantren)ni formillash imkonini beradi. Sianidlar o'rni simmetrik 1,3,5-triazin ishlatib alkilbenzollar, fenollar, fenollarning efirlari, kondensirlangan uglevodorodlar va geterotsiklik birikmalarni formillash orqali yuqori unumlarda aldegidlar olish mumkin.

Aromatik birikmalar metildixlormetilefiri $\text{Cl}_2\text{CHOCH}_3$ bilan Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida formillanadi.



Fenollar, ularning oddiy efirlari va pirrolni Fridel-Krafts bo'yicha nitrillar va HCl ta'sirida atsillab aromatik ketonlar olinadi (Guben-Xyosh reaksiyasi).



Fizikaviy va kimyoviy xossalari

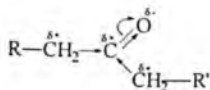
Dastlabki aldegidlar o'tkir hidga, C_3-C_6 tarkibli aldegidlar esa noxush hidga ega. Yuqori molekulyar aldegidlarning hidi gullarnikiga o'xshash bo'lib, ular attorlik (parfyumeriya)da ham ishlatiladi.

Aldegid va ketonlar molekulasida harakatchan vodorod atomi yo'q va ular spirt molekulalari kabi assotsiatsiyalanmaydi, shu sababli ularning qaynash haroratlari tegishli spirtlarnikidan ancha past.

Aldegid nomi	Formulasi	Qayn.T., °C	Suyuq.T., °C
Chumoli aldegidi	H_2CO	-21	-92
Sirka aldegidi	CH_3CHO	21	-124
Propion aldegidi	C_2H_5CHO	49	-81
Moy aldegidi	$CH_3(CH_2)_2CHO$	76	-99
Izomoy aldegidi	$(CH_3)_2CHCHO$	62	-66
Valerian aldegidi	$CH_3(CH_2)_3CHO$	103	-92
Akrolein, propenal	$CH_2=CHCHO$	52	-87
Benzaldegid	C_6H_5CHO	180	-26
Glioksal	$\begin{array}{c} O & O \\ \parallel & \parallel \\ H-C & -C-H \end{array}$	50	15

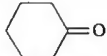
Ketonlarning qaynash haroratlari esa ularga izomer bo'lgan aldegidlarga nisbatan biroz yuqori. Uglerod zanjirining tarmoqlanishi esa qaynash haroratning pasayishiga olib keladi. Metanal, etanal va propanon suvda eriydi, boshqa oksobirikmalar esa organik erituvchilarda (spirt, efir va b.) yaxshi eriydi.

Bu sinf birikmalarida karbonil guruh qo'sh bog'ining elektron zichligi nisbiy elektromanfiyligi katta O atomi tomon siljiydi. Natijada O atomida ortiqcha elektron zichlik (δ^-), C atomida esa elektron zichlikning tanqisligi (δ^+) yuzaga keladi. Bu o'z navbatida qo'shni C-C bog'lari elektron zichliklarining siljishiga sabab bo'ladi. Demak, aldegid va ketonlar qutbli (dipol momentlari $\sim 8 \cdot 10^{-30} \text{ Kl} \cdot \text{m}$ yoki $\sim 2.5D$) molekulalardir.

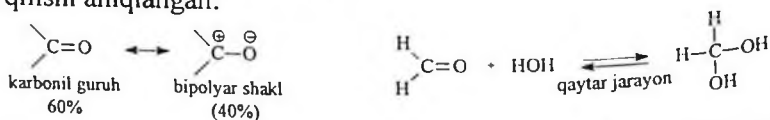


Ularning reaksiyon qobiliyati molekuladagi elektron zichlikning mana shunday taqsimlanishi bilan bog'liq.

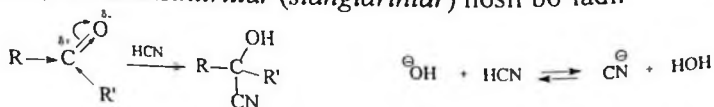
Keton nomi	Formulasi	Qayn.T. °C	Suyuq.T. °C
Dimetilketon (atseton)	CH_3COCH_3	56	-95

Metiletilketon	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	80	-86
Metilpropilketon	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	102	-79
Dietilketon	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	103	-42
4-Metilpenten-3-on-2 (mezitil oksidi)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	129	-59
Metilfenilketon (atsetofenon)	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	202	20
Difenilketon (benzofenon)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	306	49
Diatsetil (butandion)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	88	-
Atsetilatseton (pentandion-2,4)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	137	-23
siklogeksanon		-	-

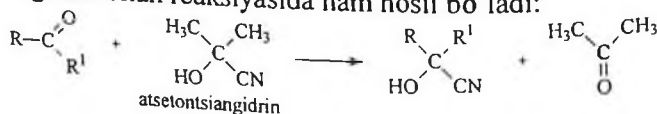
Karbonil guruhning qo'sh $\text{C}=\text{O}$ bog'ida mustahkamlik va reaksiya qobiliyat $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ga nisbatan yuqori. Bog' energiyasi $\text{C}=\text{O}$ uchun 750 kJ/mol bo'lib, ikkita $\text{C}-\text{O}$ oddiy bog'i energiyasidan ($360 \times 2 = 720 \text{ kJ/mol}$) sezilarli darajada katta. Aksincha, qo'sh $\text{C}=\text{C}$ bog'i energiyasi 612 kJ/mol bo'lib, ikkita $\text{C}-\text{C}$ bog'lari energiyasidan kichik ($339 \times 2 = 678 \text{ kJ/mol}$). Shuningdek, $\text{C}=\text{O}$ bog'ning reaksiya qobiliyati $\text{C}=\text{C}$ bog'nikidan yuqori bo'lishi C va O atomlari orasidagi nisbiy elektromanfiylik farqining yuqoriligi bilan tushuntiriladi. Dipol moment qiymatlari asosida rezonans holatda bipolyar shaklning ulushi 40%ni tashkil qilishi aniqlangan:



1. Aldegid va ketonlar ishqor katalizatorligida sianid kislotani biriktiradi, bunda oksinitrillar (siangidrinlar) hosil bo'ladi.

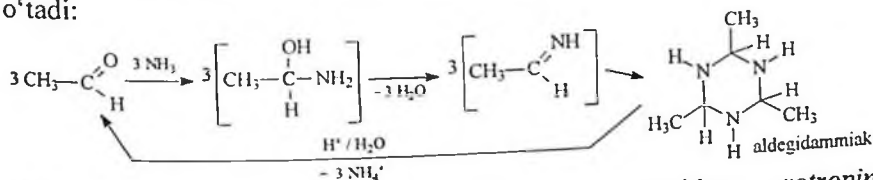


Ishqor ta'sirida CN^- konsentratsiyasi oshadi va u karbonil guruhga hujum qiladi. Siangidrinlar aldegid va ketonlarning nisbatan kam zaharli atsetonsiangidrin bilan reaksiyasida ham hosil bo'ladi:



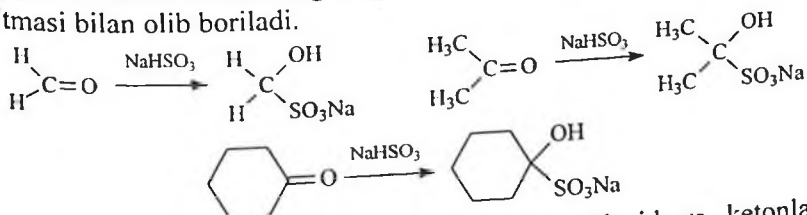
Oksinitrillardan α -oksi- va α -aminokislotalar olinadi.

2. Aldegidlar NH_3 ta'sirida kristall birikmalar – *aldegidammiaklar* hosil qiladi, mahsulotlar kislota eritmalari ta'sirida yana dastlabki aldegidga o'tadi:



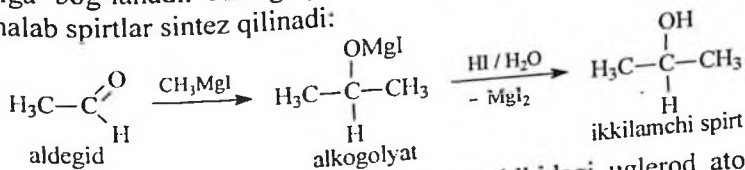
Ammiakning chumoli aldegidi bilan reaksiyasidan *urotropin* (*geksametilentetramin*) hosil bo'ladi. Ketonlarning ammiak bilan ta'siri qiyin sharoitlarda borib, murakkab mahsulotlar hosil qiladi.

3. Aldegidlar, siklik ketonlar (siklopentanon, siklogeksanon) va karbonil guruh bilan bog'langan metil guruhiga ($\text{CH}_3\text{CO}-$) ega boshqa ketonlar ham natriy gidrosulfitni biriktiradi. Hosil bo'lgan gidrosulfitlarda uglerod bevosita S bilan bog'langan. Reaksiya konsentrlangan NaHSO_3 eritmasi bilan olib boriladi.



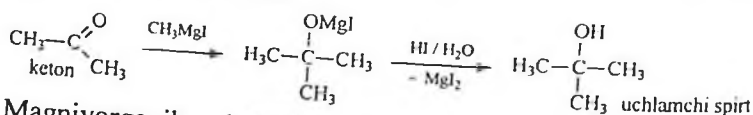
Gidrosulfitlar kristall birikmalar bo'lib, aldegid va ketonlarni boshqa moddalar aralashmasidan ajratish va ularni toza holda olish uchun ishlatiladi. Ular Na_2CO_3 eritmasi yoki suyultirilgan kislotalar bilan qizdirilganda dastlabki aldegid va ketonlarga parchalanadi.

4. Aldegid va ketonlar magniyorganik birikmalar bilan birikish reaksiyasiga kirishib, alkogolyatlar hosil qiladi. Bunda magniyorganik birikma tarkibidagi radikal karbonil guruhning C atomiga, magniy esa O atomiga bog'lanadi. Alkogolyatlarni kislotalaning suvli eritmasi bilan parchalab spirtlar sintez qilinadi:

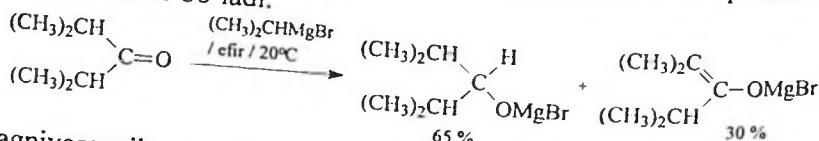


Keltirilgan usul bilan aldegidlardan tarkibidagi uglerod atomlari soni bittaga ortiq bo'lgan ikkilamchi spirtlar sintez qilinadi. Reaksiyaga

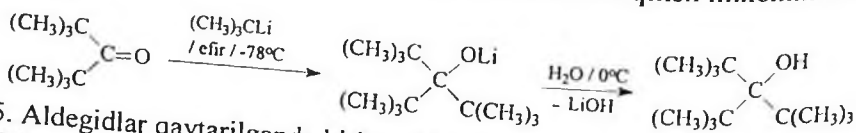
chumoli aldegidi olinganda birlamchi spirtlar hosil bo'ladi. Ketonlardan esa uchlamchi spirtlar olinadi:



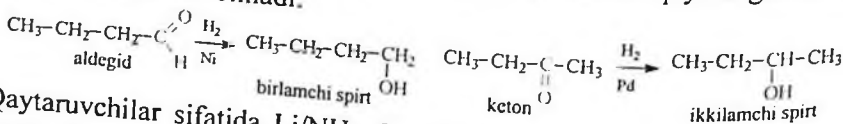
Magniyorganik birikmalarning karbonil birikmalar bilan reaksiyalaridan foydalanib ikkilamchi va uchlamchi spirtlar olish jarayonida yenollanish va CO guruhning qaytarilishi kabi qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'ladi.



Magniyorganik birikmalar o'rnida litiy organik birikmalar qo'llanilganda qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bu usul hajmi katta alkil radikalni tutgan uchlamchi spirtlarni sintez qilish imkonini ham beradi.



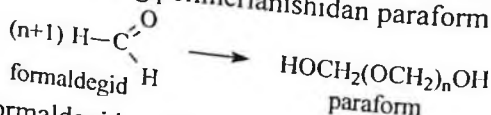
5. Aldegidlar qaytarilganda birlamchi spirtlar, ketonlar qaytarilganda esa ikkilamchi spirtlar olinadi:



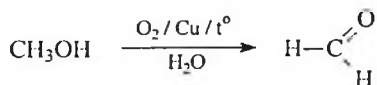
Qaytaruvchilar sifatida Li/NH_3 , LiAlH_4 ishlatish mumkin (keyinroqqa qarang).

Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari

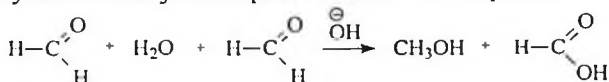
Chumoli aldegid (formaldegid) o'tkir hidli gaz. Uning suvdagi 30-40% li eritmasi - formalin zaharli, dezinfektsiyalovchi vosita bo'lib, o'simlik urug'iga ishlov berishda, anatomik preparatlarni saqlashda ishlatiladi. Formalin uzoq vaqt saqlanganda yoki bug'latilganda tarkibidagi formaldegidning polimerlanishidan paraform hosil bo'ladi:



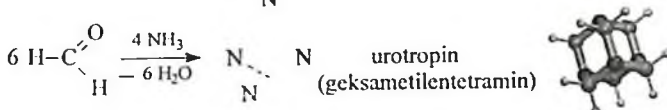
Sanoatda formaldegid metil spirtini havo kislorodi ta'sirida oksidlab olinadi.



Formaldegidning kimyoviy xossalari boshqa aldegidlardan keskin farq qiladi. Masalan, u ishqoriy muhitda kondensatsiyaga kirishmasdan, disproporsiyalanish natijasida spirt va kislota hosil qiladi.

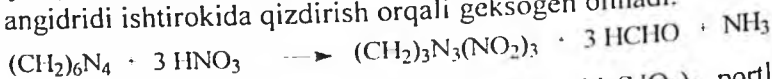


Uning fenol va mochevina bilan kondensatsiyasidan mos ravishda fenolformaldegid va mochevina-formaldegid (karbamid) smolalar olinadi. Suvli eritmadagi NH_3 bilan kondensatsiyasidan urotropin hosil bo'ladi (A.M. Butlerov, 1859y):

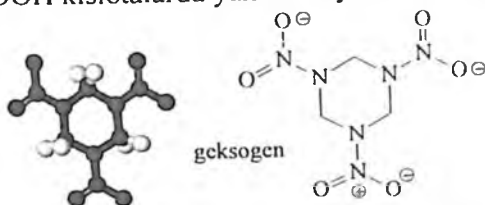


Geksametilentetramin (CH_2) $_6\text{N}_4$ yoki $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, urotropin, 1,3,5,7-tetraazaadamantan) oq kristall modda, qisman shirin ta'mli, suyuq. T. 263°C ; 270°C haroratda sublimatsiyalanadi; parchalanish T. 280°C ; zichligi 1.27g/ml (25°C). Suv, spirt, xloroformda yaxshi, efirda kam eriydi. Kuchli gigroskopik, spirtidan qayta kristallanadi. Tuzilishi adamantanga o'xshash. U toza holda (antiseptik) va dorilar kombinatsiyasi shaklida tibbiyotda ishlatiladi (masalan, *kaltseks* - urotropinning CaCl_2 bilan kompleksi - grippga qarshi vosita). Uning ta'sir mexanizmi ozod formaldegid chiqarib bakteriyalar oqsilini denaturatsiya qilishiga asoslanadi. U peshobning kislotali muhitida parchalanadi va siydik yo'lidagi bakteriyalarga ta'sir qiladi. Urotropin kislotali muhitda gidrolizlanib formaldegid va NH_3 hosil qiladi. Sulfat kislota bilan qizdirilganida formaldegid hidi, ishqorlar bilan qizdirilganida NH_3 hidini beradi. Kuchsiz kislotalar bilan beqaror tuzlar hosil qiladi, kuchli kislotalar ta'sirida ularning ammoniy tuzlari va formaldegidga parchalanadi. Nitrat kislota bilan spirtidagi eritmasi bilan mononitrat, suvdagi 60%li eritmasi bilan esa dinitrat cho'kmasini hosil qiladi. Urotropin kuchsiz nukleofil (benzil-, allil- va fenatsilgalogenid)lar ta'sirida monoalmashgan geksamin tuzlarini hosil qiladi. Bu tuzlar alkagoliz qilinganda birlamchi aminlarga o'tadi (Delepin reaksiyasi), kislotali gidrolizda esa aldegidlar (Somle reaksiyasi) hosil qiladi. Urotropinning sirka kislota eritmasi

yumshoq oksidlovchi agent bo'lib, aminlarni aldegid va ketonlargacha oksidlashda ishlatiladi. Urotropin bilan fenolni formillash mumkin (Daff reaksiyasi). Urotropinni tutovchi nitrat kislota bilan ammoniy nitrat va sirka angidridi ishtirokida qizdirish orqali geksogen olinadi.



Geksogen (siklotrimetilentrinitramin) $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$ portlovchi modda. Geksogen oq kristall kukun, hidsiz, ta'nsiz, kuchli zahar. Zichligi 1.82g/ml. Suyuq.T. 204°C (parchalanish). Suvda erimaydi, spirt, efir, benzol, toluol va xloroformda kam, atseton, DMFA, konts. HNO_3 va CH_3COOH kislotalarda yaxshi eriydi:

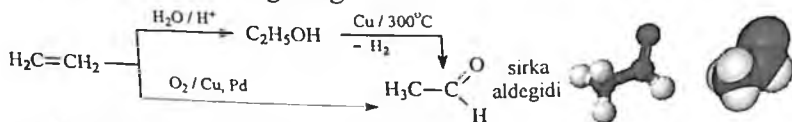


Sulfat kislota, ishqorlar ta'sirida va qizdirilganda parchalanadi.

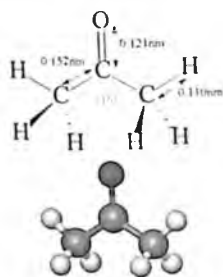
Urotropin pishloq ishlab chiqarishda, ikrani konservalashda, fenol-formaldegid smolalarining qotiruvchisi, korroziya ingibitori sifatida qo'llaniladi. U fungitsid, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda reagent bo'lib xizmat qiladi. «Quruq yonilg'i», «quruq spirt» nomlari bilan savdoga chiqariladi.

Formaldegid plastmassalar, sun'iy teri va sun'iy ipak olishda ham ishlatiladi.

Sirka aldegid (atsetaldegid, qayn.T. 21°C) o'ziga xos o'tkir hidli suyuqlik. U katalizatorlar (Mn^{2+}) ishtirokida havo kislorodi bilan oson oksidlanib sirka kislota hosil qiladi. Sanoatda etilendan 2 xil usulda sirka aldegidi olinadi. Ulardan biri etilenni to'g'ridan-to'g'ri suyuq fazada kislorod (yoki havo) bilan oksidlash, ikkinchisi suv birikishidan hosil bo'ladigan spirtni degidrogenlash.



Gliksal (etandial) sariq kristall modda.



Atseton (dimetilketon, propanon-2) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ va boshqa ketonlar organik birikmalar uchun yaxshi erituvchilar bo'lib, kimyo sanoatida keng ishlatiladi. Atseton nitrotsellyulozani yaxshi eritadi. Sirka kislotaning Ca li tuzini parchalab yoki sintetik izopropil spirtini oksidlab atseton sintez qilinadi. Kumoldan fenol olish jarayonida ham hosil bo'ladi.

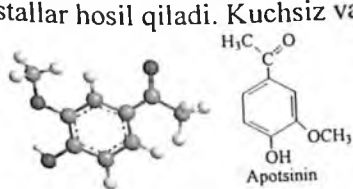
Diatsetil (butandion-2,3) sariq rangli suyuqlik.

Vanilin (vanilal) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ rangsiz ignasimon kristall modda. Uning tarkibida aldegid, oddiy efir va fenol funksional guruhlar mavjud. Vanilin *vanili* o'simligida glikozid holida uchraydi. Asosan oziq-ovqat (muzqaymoq, shokolad), parfyumeriya va farmatsevtika sanoatida (aromatizator sifatida sintetik vanilin ishlatiladi. Valilindagi metoksi ($-\text{OCH}_3$) guruh o'rnida etoksi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) guruh bo'lgan etilvanilin yanada kuchli hidga ega. Vanilin sintezi dastlab evgenoldan (atirgul moyidan ajratiladi) amalga oshirilgan. Hozirda vanilin *gvayakol* (o-moyidan ajratiladi) amalga oshirilgan. Hozirda vanilin *gvayakol* (o-metoksifenol), gliksil kislotasi ($\text{HCO}-\text{COOH}$) va lignindan sintez qilinadi. Lignin asosida olingan vanilinda apotsinin qo'shimchasi borligi sababli xushbo'y hidi yanada o'tkir bo'ladi:



Vanili o'simligi va uning ekstrakti

Apotsinin (atsetovanilon) o'simlikda uchraydigan aromatik birikma bo'lib, fermentlarni ingibirolovchi farmakologik xossaga ega. *Apotsinin* sovuq suvda kam, qaynoq suvda, shuningdek, spirt, benzol, xloroform va efirda eriydi. Suvdan qayta kristallanganda ignasimon kristallar hosil qiladi. Kuchsiz vanil hidiga ega.



Apotsinin saqllovchi o'simlik (*Apocynum cannabinum*)

Apotsinin jigar va yurak xastaliklarida ishlatiladigan *Apocynum cannabinum*, *Picrorhiza kurroa* o'simliklaridan ajratib olingan. Uning shamollashga qarshi ta'siri organizmda kislorodning faol shakllari hosil bo'lishini bartaraf etishi bilan bog'liq. *Vanilin* kam miqdorlarda zaytun yog'i, sariyog', malina va lichi mevalari tarkibida bo'ladi. Tabiiy vanilin *Vanilla planifolia* o'simligidan olinadi. Ferul kislotasidan mikroorganizmlar ta'sirida biosintetik usulda ham vanilin olingan. Hozirda vanilin neftkimyo xom ashyosidan sintez qilinadi. Vanilin YuQXda reaksiya aralashma komponentlarining ko'rinishini yaxshilovchi bo'yoq sifatida ishlatilishi mumkin.

Savol va topshiriqlar

1. p-Benzoxinonning askorbin kislotasi ta'sirida gidroksinonga qaytarilish reaksiyasining tenglamasini yozing.
2. Siklogeksen-2-ondan siklogeksanon olish uchun qaysi reagentni ishlatish lozim? a) Litiy alyumogidridi, b) natriy borgidridi, d) Pd dagi vodorod, e) suyuq ammiakdagi litiy.
3. Quyidagi birikmalarning qaysilari galoform reaksiyasiga kirishadi? a) Pentanon-2, b) pentanon-3, d) trimetilsirka aldegid, e) butanol-2.
4. Quyidagi birikmalarni enollanishga moyilligi ortib borish tartibida joylashtiring:
a) siklogeksanon; b) siklogeksandion-1,3; d) dixlorsirka aldegid.

X bob. KARBON KISLOTALAR

Karbon kislotalarning nomenklaturasi va izomeriyasi, olinish usullari

Karbon kislota nomi karbonat kislotalarning lotincha nomi Acidum carboniumdan kelib chiqqan. Tuzilishida $R-COOH$ - karboksil guruhi bo'lgan organik birikmalarga karbon kislotalar deyiladi. Karboksil guruhining soniga qarab ular bir va ko'p asosli kislotalarga bo'linadi.

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 karbon kislotalar deyiladi.

To'yingan bir asosli karbon kislotalar.

To'yingan bir asosli karbon kislotalar $C_nH_{2n+1}COOH$ yoki $R-COOH$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi.

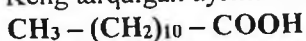
Izomeriyasi va nomlanishi. Karbon kislotalar dastlabki ajratib olingan manbalari tufayli vujudga kelgan empirik nom bilan nomlanadi. Karbon kislotalarning gomologik qatori chumoli kislotadan $H-COOH$ boshlanadi. Chumoli kislota dastlab qizil chumolidan ajratib olinganligi sababli unga shunday nom berilgan.

Karbon kislotalarning dastlabki uch vakilini izomerlari yo'q. To'rtinchi vakilidan boshlab izomeriya hodisasi kuzatiladi.

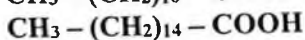
Kislotalarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga *kislota* so'zi qo'shib o'qiladi. Quyida to'yingan bir asosli karbon kislotalarni empirik va sistematik nomenklaturada nomlashga misol keltiramiz:

Kislotalarning tuzilishi	Empirik (tasodifiy) nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
$H - COOH$	Chumoli kislota	Metan kislota
CH_3-COOH	Sirka kislota	Etan kislota
CH_3-CH_2-COOH	Propion kislota	Propan kislota yoki etankarbon kislota
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	Moy kislota	Butan kislota
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	Valerian kislota	Pentan kislota yoki butankarbon kislota
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$	Izovalerian kislota	3-metil butan kislota

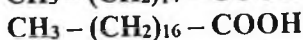
Keng tarqalgan ayrim kislotalar quyidagicha nomlanadi:



laurin kislota

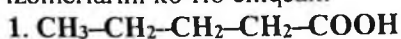


palmitin kislota



stearin kislota

To'yingan karbon kislotalarning izomeriyasi, uglerod skletining va karboksil guruhining zanjiridan turlicha joylashishidan kelib chiqadigan izomeriyasi mavjud bo'lib, shu asosda valerian kislotasining izomerlarini ko'rib chiqsak:

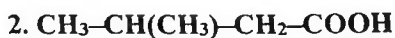


H - valerian kislota (tarixiy nomenklatura)

nomenklatura)

P - butankarbon kislota

C - Pentan kislota



H - izovalerian kislota

P - izobutan karbon kislota

C - 3-metilbutan-1 kislota



H - izovalerian kislota

P - metil etil sirka

kislota

C - 2-metilbutan-1 kislota



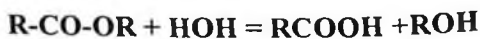
P - trimetil sirka kislota

C - 2,2-dimetil propion-1 kislota

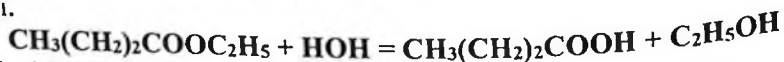
Karbon kislotalar o'simlik va hayvon organizmida tuz va murakkab efir holda uchraydi.

Kislotalarning olinish usullari. Kislotalar olishning bir necha usullari ma'lum.

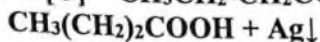
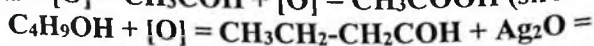
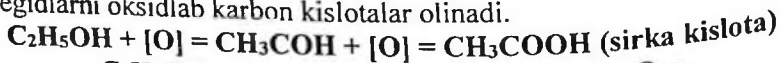
1. Tabiiy sharoitda ayrim kislotalar erkin holda yoki murakkab efir holda uchraydi. Murakkab efirlardan erkin kislotalar gidrolizlash yo'li bilan olinadi:



Masalan etil moy murakkab efirni gidrolizlash yo'li bilan moy kislota olinadi.

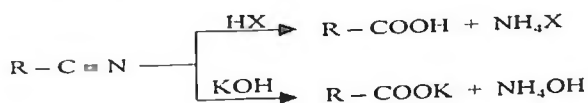


2. Aldegidlarni oksidlab karbon kislotalar olinadi.



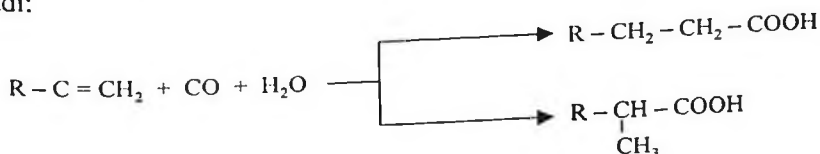
Moy kislota

3. Nitrillarni mineral kislotalar yoki ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan qo'shib qizdirilganda kislotalar hosil bo'ladi:



4. Kislotalar sanoatda parafin uglevodorodlarni yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Bunda kichik molekulyar massaga ega bo'lgan uglevodorodlar bug' fazada yuqori bosim ostida, katta molekulyar massaga ega bo'lgan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) uglevodorodlar suyuq fazada **400-500 °C** haroratlarda va 130-200 atm bosim ostida oksidlab olinadi.

5. Karbon kislotalarni sanoatda olishning eng istiqbolli usuli ularni **okso sintez** yordamida olish hisoblanadi. Bu jarayon 300-400 °C haroratlarda, 200-500 atm bosim va nikel tetrakarbon katalizatori ishtirokida olib boriladi. Okso sintez jarayoni ikki yo'nalishda sodir bo'ladi:



Karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari

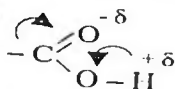
Fizik xossalari. Tuzilishida uchtagacha uglerod bo'lgan kislotalar rangsiz oson harakatlanuvchi suyuqlik bo'lib, o'ziga xos o'tkir hidga ega, suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Tarkibida to'rttadan to'qqiztagacha uglerod bo'lgan kislotalar moysimon suyuqlik bo'lib, yoqimsiz hidga ega, suvda yomon eriydi. Yuqori kislotalar qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydi. Quyi kislotalar esa suv bug'i bilan oson haydaladi. Shuning uchun ham bu kislotalar **alifatik yog' kislotalar** deyiladi. Bundan tashqari barcha kislotalar spirt va efirda yaxshi eriydi.

Chumoli va sirka kislotalarining zichligi birdan katta, qolgan kislotalar zichligi esa birdan kichikdir. Tarkibida teng uglerod atomi saqlagan to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan kislotalar yuqori haroratda, tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lganlari esa nisbatan past haroratda qaynaydi. Juft sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar yuqori haroratda, toq sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar esa past haroratda

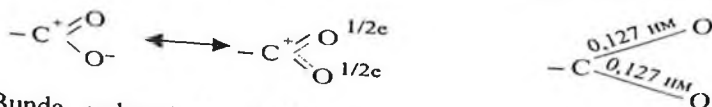
suyuqlanadi. Masalan, moy kislotaning C_3H_7-COOH qaynash harorati $163^\circ C$, izomoy kislota $CH_3-CH-(CH_3)-COOH$ esa $154,4^\circ C$ haroratda qaynaydi. Kislotalar tegishli spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi, buning asosiy sababi ular molekularining assotsiyalangan holatda ekanligi hisoblanadi.

Karbon kislotalarning kimyoviy xossalari:

Karboksil guruhida elektronlar uglerod atomidan kislorod atomi tomon kuchli siljigan bo'ladi:



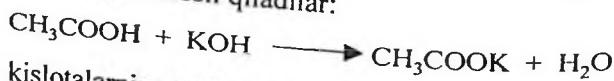
Bu o'z navbatida, kislorod bilan vodorod o'rtasidagi bog'lanishni zaiflashuviga sabab bo'ladi. Shuning uchun karbon kislotalar vodorod ionlari hosil qilib dissotsiyalanadilar. Karboksil guruhida uglerod bilan kislorod orasidagi bog'larni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:



Bunda uglerod va kislorod atomlaridagi uchta p-elektronlar dipollangan holatda bo'ladi.

Organik kislotalar orasida eng kuchlisi chumoli kislota hisoblanadi. Uning dissotsiyalanish konstantasi $K=2,14 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Karboksil guruhi bilan bog'langan radikal ortib borishi bilan kislotaning dissotsiyalanish konstantasi kamayib boradi. Agar karboksil guruhi bilan bog'langan qo'shni uglerod atomida elektroakseptor atom yoki guruhlar bo'lsa, bu kislotaning dissotsiyalanish konstantasini ortishiga sabab bo'ladi.

1. Karbon kislotalar metallar, metall oksidlari va gidroksidlari bilan o'zaro ta'sir etib, tuz hosil qiladilar:



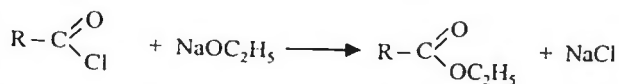
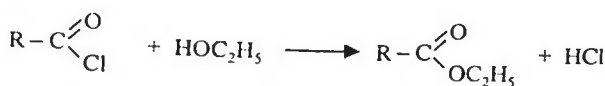
Karbon kislotalarning tuzlarini ishqorlar ishtirokida qizdirish yoki elektroliz qilish natijasida uglevodorodlar hosil bo'ladi.

2. Kislota galogenangidridlarining dastlabki vakillari o'tkir hidli suyuqliklardir. Galogenangidridlarining kimyoviy jarayonlarga kirishuvchanlik qobiliyati tegishli kislotalarnikiga qaraganda yuqori bo'lib, galogen turli funksional guruhlarga oson almashina oladi. Quyida galogenangidridlar uchun xos bo'lgan ayrim jarayonlarga misollar keltiramiz.

a) galogenangidridlar gidrolizlanganda kislotalar hosil bo'ladi:

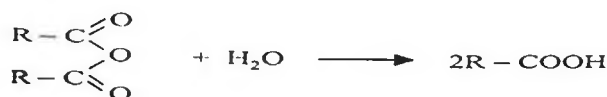


b) galoidangidridlar spirtlar yoki alkogolyatlar bilan o'zaro ta'sir etib, murakkab efirlarni hosil qiladilar:

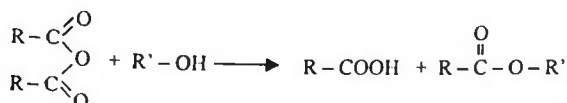


Kislota angidridlari uchun quyidagi kimyoviy reaksiyalar xosdir.

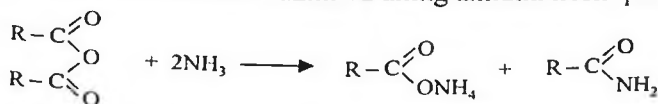
a) Kislotalarni suv bilan qo'shib qizdirilganda tegishli kislotalarni hosil qiladilar:



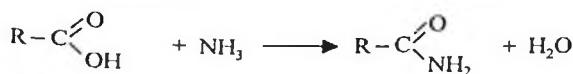
b) Spirtlar bilan ular murakkab efir va kislota aralashmasini hosil qiladilar:



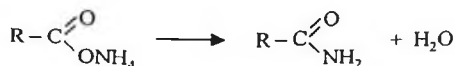
v) Ammiak bilan kislota tuzini va uning amidini hosil qiladi:



g) Kislota bug'ini ammiak bilan qo'shib suvni tortib oluvchi katalizatorlar ustidan o'tkazilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:



d) Kislota amidlarini ya'ni kislotalarning ammoniy tuzlarini quruq haydash orqali ham hosil qilish mumkin:



TO'YINGAN IKKI ASOSLI KISLOTA

To'yingan ikki asosli kislotalar $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ yoki $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. Ularni nomlashda empirik nomlardan foydalaniladi. Jeneva nomenklaturasiga ko'ra nomlashda, kislotalar nomini atash uchun tegishli uglevodorod nomiga «di kislota» so'zi qo'shiladi. Ularning gomologik qatori shavel kislotalardan boshlanib quyidagicha nomlanadi:

COOH-COOH oksalat kislota (shavel kislota)

$\text{COOH-CH}_2\text{-COOH}$ malon kislota yoki metan dikarbon kislota

$\text{COOH-(CH}_2)_2\text{-COOH}$ qahrabo kislota yoki etandikarbon kislota

Tarmoqlangan zanjirli dikarbon kislotalarni nomlashda esa,

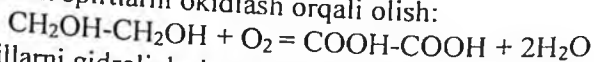
$\text{COOH-CH}_2\text{-COOH}$ malon kislota

$\text{COOH-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ metilmalon kislota

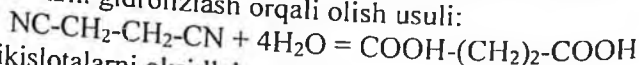
$\text{COOH-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-COOH}$ etilmalon kislota deb nomlanadi.

Olinish usullari. Ikki asosli kislotalarni bir asosli kislotalarni olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin.

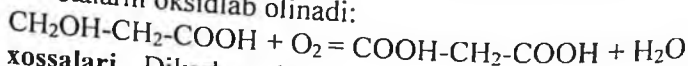
1. Ikki atomli spirtlarni okidlash orqali olish:



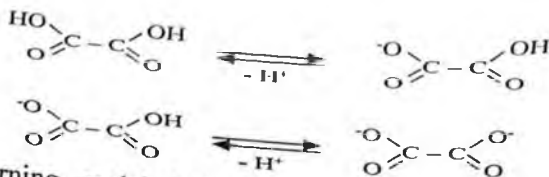
2. Dinitrillarni gidrolizlash orqali olish usuli:



3. Oksikislotalarni oksidlab olinadi:



Fizik xossalari. Dikarbon kislotalar rangsiz kristall moddalar hisoblanadi. Ikki asosli to'yingan karbon kislotalar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ularni kislotalik doimiyliги tegishli bir asosli kislotalarnikiga qaraganda yuqori. Ular bosqichli dissosionaladilar:

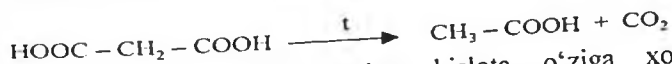
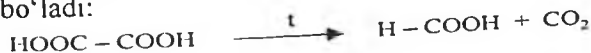


Bu kislotalarning molekulasidagi uglerod atomlari soni juft bo'lganlari, uglerod atomlari soni toq bo'ladiganlariga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadi. Masalan: adipin kislota 153°C da, glutar kislota $97,5^\circ\text{C}$ haroratda suyuqlanadi.

Kimyoviy xossalari. Kimyoviy xossalari jihatidan ikki asosli kislotalar to'yingan bir asosli kislotalarning barcha xossalari

takrorlaydilar, ya'ni ular metall va metall oksidlari, metall gidrooksidlari bilan tuz hamda murakkab efirlar hosil qiladi. Faqat ularda reaksiya bosqichli borib, o'rta va nordon tuz, mono- va diefir va boshqalarni hosil qilishlari tajribalarda aniqlangan.

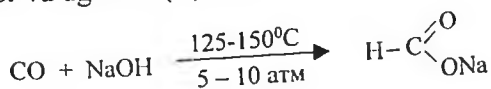
Shuning bilan birga bir asosli kislotalardan farq qiladigan reaksiyalarga ham kirisha oladilar. α - va β - dikarbon kislotalarni suyuqlanishi haroratidan yuqoriroq haroratda qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasi sodir bo'ladi va natijada to'yingan bir asosli kislotalar hosil bo'ladi:



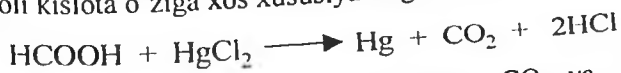
Ikki asosli kislotalar orasida malon kislota o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Undagi CH_2 -(metilen) guruhidagi vodorod atomlari juda qo'zg'atuvchan bo'lib kislota xususiyatlarini namoyon qiladi, ya'ni metallar bilan almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Malon kislota dietilefiriga natriy yoki natriy alkogolyat bilan ta'sir etilganda natriy malon efiri hosil bo'ladi.

Karbon kislotalarning ayrim vakillari

Chumoli kislota $\text{H} - \text{COOH}$ (Acidum formicum)– $100,8^\circ\text{C}$ haroratda qaynaydigan o'tkir hidli yengil alangalanuvchi suyuqlik. Texnikada ishqor va uglerod-(II)-oksiddan olinadi:



Chumoli kislota o'ziga xos xususiyatlarga ega u oson oksidlanadi:



Konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida CO va H_2O ga parchalanadi.



Chumoli kislota o'z-o'zidan alangalanish harorati 600°C teng bo'lib, suvda istalgan nisbatda eriydi. Uning suvli eritmasi tarkibida 85

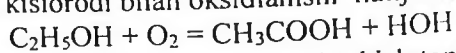
% chumoli kislota bo'lib, yonuvchi suyuqlikdir. Chumoli kislota 83 °C haroratda alangalanadi. Undan organik sintezda keng qo'llaniladi.

Sirka kislota CH_3COOH - metankarbon kislota yoki etan kislota deyiladi. U yengil alangalanuvchi suyuqlik bo'lib, uning 118,5 °C haroratda qaynaydigan, +16,6 °C haroratda suyuqlanadigan o'tkir hidli modda. Shuning uchun suvsiz sirka kislota muz sirka kislota (Acidum aceticum glaciale) deb ham yuritiladi.

Sirka kislota yong'indan xavfli xossalariga e'tiborni qaratsak, uning yonish issiqligi 786,5 kJ/mol bo'lib, alangalanishi 61 °C hamda o'z-o'zidan alangalanish harorati esa 465 °C ga tengdir.

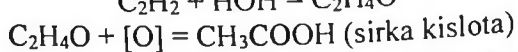
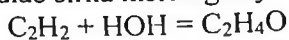
Sirka kislota bir necha xil usul bilan olinadi.

1. Spirtni havo kislorodi bilan oksidlanishi natijasida olinadi.



2. O'ta achigan suyuqlikdan olingan sirka kislota haydash yo'li bilan konsentrlash mumkin. Bu jarayondan olingan 60-80 % foizli sirka kislota sirka essensiyasi nomi bilan sotiladi.

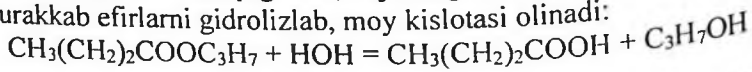
3. Kucheroov reaksiyasi orqali atsetilin olinib, undan simob sulfat katalizatori ishtirokida atsetaldegid sintez qilinadi. Olingan atsetaldegidni oksidlab sirka kislota aylantiriladi.



Texnikada sirka kislota polimerlar olishda, oziq-ovqat sanoatida, sintetik tolalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

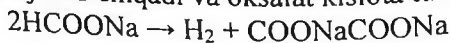
Moy kislota - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ yengil alangalanuvchi suyuqlik. Uning 91,4 °C haroratda qaynaydigan, suvda erimaydigan o'tkir hidli modda. Moy kislota yonish issiqligi 786,5 kJ/mol ga teng.

Murakkab efirlarni gidrolizlab, moy kislota olinadi:

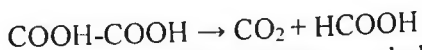


IKKI ASOSLI KISLOTALARNING ALOHIDA VAKILLARI

Oksalat kislota - $(\text{COOH}-\text{COOH})$ (Acidum oxalicum) gidrat molekulasini saqlagan beqaror kislota bo'lib, 101,5 °C haroratda suyuqlanadi. U 30 °C haroratda suvini yo'qotadi, bundan tashqari 110-120 °C haroratda esa sof kislota aylanadi. Oksalat kislota olishning eng muhim usuli, uni chumoli kislota natriyli yoki kaliyli tuzidan olishdir. Bu tuzlar tezlik bilan 400 °C haroratgacha qizdirilganda parchalanib, vodorod ajralib chiqadi va oksalat kislota tuzi hosil bo'ladi:



Suvsiz oksalat kislota 189 °C haroratda parchalanib, CO, CO₂ va H₂O hosil qiladi.



Malon kislota – (COOH-CH₂-COOH) - sholg'om tarkibida uchraydi. Malon kislota kristall modda bo'lib, qizdirilganda CO₂ va bir asosli sirka kislota oson parchalanadi. Malon kislota odatda malon efir deb yuritiladigan dietil efirining C₂H₅OOC-CH₂-COO C₂H₅ kimyoviy faolligi yuqori bo'lib, u bir qator qiziqarli kimyoviy o'zgarishlarga qobiliyatlidir. Malon efir 198 °C haroratda qaynaydigan, xushbo'y meva hidli suyuqlik. U dorivor moddalarni, ya'ni veronalni sintez qilishda qo'llaniladi.

Savol va topshiriqlar

1. Karbon kislotalarning nomenklaturasi qanday?
2. Chumoli kislota fizik va yong'indan xavfli xossalarini izohlang?
3. Sirka kislota fizikaviy xossasini izohlang?
4. Chumoli va moy kislotalarning olinish usullarini izohlang?
5. Moy kislota fizik va yong'indan xavfli xossalari qanday?
6. Ikki asosli kislotalarning nomenklaturasi qanday?
7. Oksalat va malon kislota olinish usullarini keltiring?
8. Oksalat kislota fizik xossalarini izohlang?
9. Malon kislota fizik-kimyoviy xossalarini izohlang?
10. Ikki asosli kislotalarning kimyoviy xossalarini misollar asosida izohlang?

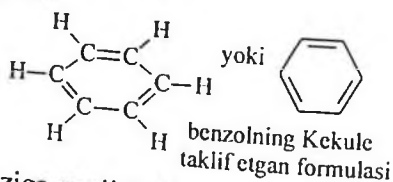
11 bob. AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR)

Aromatik birikmalarning dastlabki ajratib olingan tabiiy vakillari o'ziga xos, yoqimli hidga ega bo'lganligidan ularga shunday nom berilgan. Lekin hozirgi kunda aromatiklik tushunchasi umuman boshqa ma'noda talqin qilinadi, chunki aromatik birikmalar ichida yoqimsiz hidga ega bo'lgan moddalar ham bor.

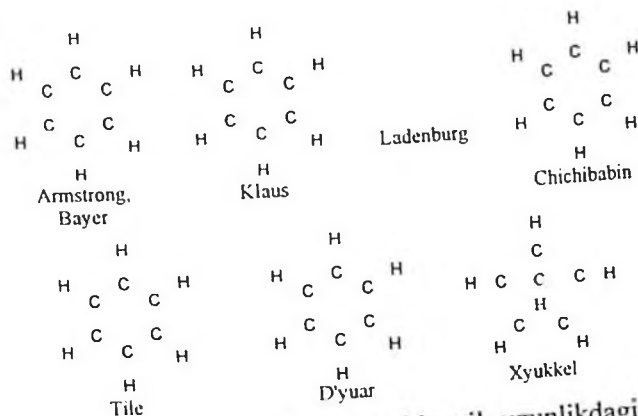
Aromatiklik

Aromatiklik (ароматичность; aromaticity) – delokallangan $4n+2$ ta (Xyukkel qoidasi) π -elektronga ega bo'lgan siklik birikmaning birikish reaksiyasiga emas, balki almashinish reaksiyasiga oson kirishishi, shuningdek, oksidlovchilar, harorat ta'siriga chidamli, o'ziga xos barqarorlikka ega bo'lish xossasidir.

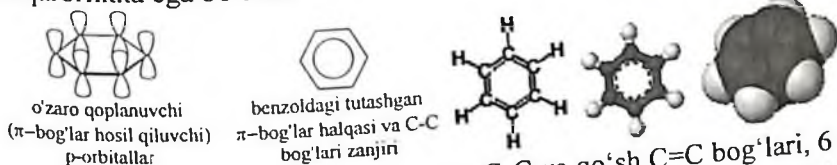
Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan aromatik uglevodorodlarning dastlabki vakili benzol uchun 3ta qo'sh bog'li tuzilish formulasi taklif etilgan (Kekule). Lekin u benzolning tuzilishini to'la aks ettira olmaydi:



Benzolning o'ziga xosligini tushuntirish uchun dastlab ko'pchilik olimlar tomonidan bir necha tuzilish formulalari taklif etilgan. Masalan, Armstrong, Bayer va Klaus 6 ta C atomining 1tadan valentliklari markazga yo'nalgan va ular bir-birini to'yintiradi deb hisoblaganlar. Bayer benzol molekulasidagi barcha C atomlarining bir xil ekanligini eksperiment yo'li bilan isbotlab sentrik formula taklif etgan. Ladenburg formulasida uglerod skeletlari prizmadan iborat. Chichibabinga ko'ra benzoldagi C atomlari III valentli. Tile – benzoldagi qo'sh bog'lar doimiy ko'chib yuradi – «ostsilyatsiya»da bo'ladi. Dyuar va Xyukkel formulalarida qo'sh bog'lar va kichik halqalar bor edi:



Benzoldagi 6ta C atomi o'zaro bir xil uzunlikdagi (0.140nm) bog'lar orqali bog'langan. Bu masofa oddiy (0.154 nm) va qo'sh bog' (0.134 nm) uzunliklari oralig'iga to'g'ri keladi. Orbitallari sp^2 - (0.134 nm) uzunliklari oralig'iga to'g'ri keladi. Orbitallari sp^2 - gibridlangan 6 ta C atomi (ularga bog'langan H atomlari ham) bitta tekislikda yotadi va muntazam oltiburchak hosil qiladi, valent burchaklar 120° . Gibridlanmagan p-orbitallarning o'zaro qoplashishi evaziga esa molekula tekisligining pastki va yuqori tomonlari bo'ylab yagona π -elektronlar sistemasi vujudga keladi. π -Bog'larning tutashishi evaziga yuzaga kelgan benzol yadrosi to'la simmetrik bo'lib, o'ziga xos barqarorlikka ega bo'ladi:



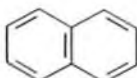
Agar benzol tarkibida 3tadan oddiy C-C va qo'sh C=C bog'lari, 6 ta C-H bog'i mavjud bo'lganida molekulaning hosil bo'lish energiyasi $3 \times 339 + 3 \times 616 + 6 \times 415 = 5355$ kJ/molni tashkil qilar edi. Ammo benzolning hosil bo'lish issiqligi 5505 kJ/molga teng. Bu qiymatlar orasidagi 150 kJ/mol farq π -elektronlarning tutashish (rezonans, delokallanish energiyasi) deyiladi. Benzoldagi tutashishni buzish uchun aynan shunga teng energiya sarflash kerak. Aromatik halqaning barqarorligi shu bilan tushuntiriladi. π -Elektronlarning delokallanishi hisobiga energiya yutug'ining paydo bo'lishi aromatiklikni va halqa mustahkamligini miqdoriy baholaydi.

Kvant-mexanik hisoblashlar asosida Xyukkel aromatiklik uchun quyidagi qoidani taklif qilgan: modda molekulasi $(4n+2)$ ta

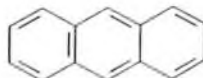
delokallangan π -elektronlarga ($n = 0, 1, 2, 3 \dots$) ega tekis halqa shaklida bo'lsa aromatik xossa namoyon qiladi. Benzol ($n=1$), naftalin ($n=2$) va antratsen ($n=3$) mos ravishda 6, 10, 14 ta delokallangan π -elektronlarga ega bo'lgan aromatik uglevodorodlardir:



benzol



naftalin



antratsen

Neytral molekular aromatik bo'lmagani holda, ularga mos ionlar (siklopropenil; cyclopropenyl va siklogeptatrienil kationlari, siklopentadiyenil anioni; cyclopentadienylni anion) aromatik xossa namoyon qilishi mumkin:



tsiklogeptatrien



tsiklopentadien



tsiklopropen

Ssiklopentadiyenga ksilol eritmasida Na yoki K metali qo'shib qizdirilsa, uning aromatik xossaga ega bo'lgan anioni hosil bo'ladi:



tsiklogeptatrienil-
(tropilyi) kationi ($n=1$)



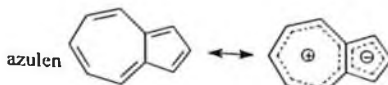
tsiklopentadienil-
anioni ($n=1$)



tsiklopropenil-
kationi ($n=0$)

Bu ionlardagi tutash elektronlar sistemaning hosil bo'lishida π -elektronlardan tashqari taqsimlanmagan elektron jufti (anionda) yoki bo'sh p -orbital (kationda) ham qatnashadi. Demak, neytral zarrchalardan tashqari, kation va anionlar ham aromatik bo'lishi mumkin.

Kondensirlangan (umumiy tomon bilan birlashgan) 5- va 7-a'zoli 2ta halqaga ega azulen 10ta delokallangan π -elektronli aromatik birikmadir:



Yuqoridagilardan xulosa qilgan holda, birikmaning aromatik bo'lish shartlari quyidagilardir:

1. Koplanarlik – molekula halqasidagi barcha atomlarning bir tekislikda yotishi;
2. Kimyoviy barqarorligi;
3. Diamagnit halqali tokka ega bo'lishi;

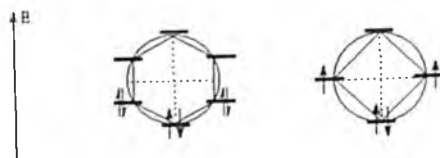
4. Aromatik halqadagi atomlararo masofa teng (yoki deyarli teng) bo'lishi (geteroatom yoki boshqa sabablar bo'lganda);
5. Elektrofıl almashinish reaksiyalariga kirishishi;
6. Xyukkel qoidasiga bo'ysunishi.

Benzol molekulasida 6ta C atomining p-orbitallaridan 6ta π -MO hosil bo'ladi. Ulardan 3tasi bog'lovchi, 3tasi bo'shashtiruvchi MOdir:



Rasmda benzoldagi MOlarning simmetriyasi va tugun (uzel) xossalari tasvirlangan. Bog'lovchi π_1 MO energiyasi eng kam bo'lib, tugunlari yo'q va 6ta C atomini qamrab olgan. Energiyalari o'zaro teng bo'lgan 2ta π_2 va π_3 MOlarda 1tadan tugun bor va ular o'zaro perpendikulyar. Benzol molekulasida mavjud bo'lgan 6ta π -elektronning barchasi bog'lovchi π_1 , π_2 va π_3 MOlarda joylashadi. Benzolning 3ta bo'shashtiruvchi π_4^* , π_5^* va π_6^* MOlari asosiy holatda elektronlarga ega emas. Shulardan π_4^* va π_5^* orbitallarda 2tadan, π_6^* MOda 3ta tugun mavjud.

To'la tutashishga ega bo'lgan siklik polienlarning barqarorligini baholashda *Frost aylanasi*dan foydalaniladi. Bunda halqadagi C atomlari soniga teng bo'lgan ko'pyoq uchlaridan biri aylananing eng pastki qismida bo'ladigan holatda aylana bo'ylab joylashtiriladi. Ko'pyoqning uchlari aylanaga tegib turgan nuqtalar π -MOlarning energetik sathlari deb olinadi. Ularning sathlarini baholash sodda geometrik masalani echish orqali hal qilinadi. Aylananing gorizontaal diametri bog'lamaydigan sathni bildiradi. Undan pastda joylashgan orbitallar bog'lovchi, tepadagilari bo'shashtiruvchi orbitallardir. Masalan, benzol va siklobutadiyen uchun *Frost aylanasi*dagi π -MO sathlari quyidagi ko'rinishga ega:



Rasmdan benzoldagi 6ta π -elektronlarning barchasi 3ta bog'lovchi MOlarda joylashganligi, 3ta bo'shashtiruvchi MO bo'sh turganligi ko'rinadi. Bunday sistema barqarordir. Tsiklobutadiyenda mavjud 4ta elektronning 2tasi bog'lovchi MOlarda, 2tasi alohida holda (*Gund qoidasi*) bog'lamaydigan MOlarda joylashadi. Demak, tsiklobutadiyen biradikal bo'lib, juda beqaror birikma hisoblanadi. Bu amalda tasdiqlangan. siklooktatetraen, siklopropeniliy-kationi va siklopropeniliy-anioni barqarorliklarini ham *Frost aylanasi*dan foydalanib baholash mumkin.

Birikmaning reaksiya qobiliyati asosiy va oraliq holatlarning energiyalariga bog'liq bo'ladi, u aromatiklikni belgilashda ishlatilmaydi.

Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi

Umumiy formulasi C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) bo'lgan benzol qatori aromatik uglevodorodlarining *yon zanjirida C skeleti izomeriyasi, ayrim hollarda optik izomeriya va halqada holat izomeriyasi* kuzatiladi.

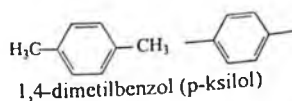
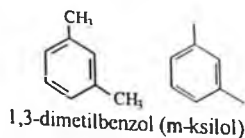
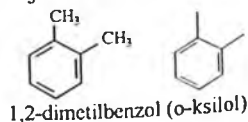
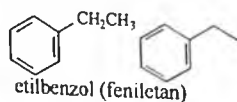
Benzol C_6H_6 va toluol (metilbenzol) $C_6H_5CH_3$ ning aromatik izomerlari yo'q:



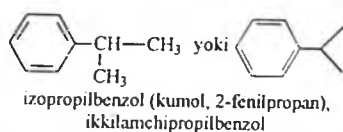
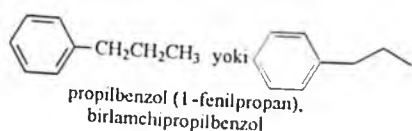
toluol kimyo sanoati
modeli korxonasining
ko'rinishi



C_8H_{10} tarkibli aromatik uglevodorodlarda 4ta izomer (holat izomerlari – o-orto, m-meta, p-para) mavjud bo'ladi:

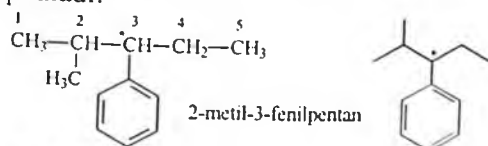


Propil- va izopropilbenzol misolida uglerod skeleti izomeriyasi:

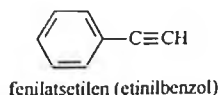
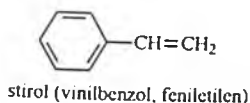
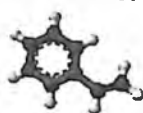


Yuqoridagi nomlashlarda benzoldan hosil bo'lgan C_6H_5- tarkibli radikal *fenil* deb nomlanishi ko'rsatib o'tildi. Umuman aromatik radikallar aril (Ar) radikallari deyiladi. $C_6H_5CH_2-$ radikali esa *benzil* deb nomlanadi.

Benzolning yuqori gomologlarini nomlashda ularga alkanlarning hosilalari sifatida qaraladi:



Yon zanjiri to'yinmagan aromatik birikmalarga stirol va fenilatsetilen misol bo'ladi:



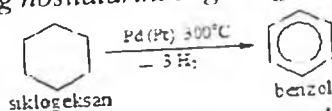
Benzol qatori uglevodorodlarining olinish usullari

Neftni qayta ishlash jarayonida uning tarkibida mavjud bo'lgan benzol va uning gomologlari ajratib olinadi. Shuningdek, neftni katalitik va termik krekinglash jarayonida, toshko'mirmi qayta ishlab koks olish jarayonida ham aromatik uglevodorodlar hosil bo'ladi.

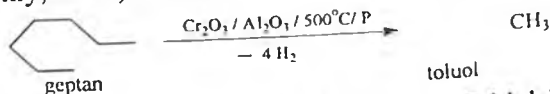
Toshko'miri kokslash yoki quruq haydash (piroliz), havosiz joyda 1000°C da qizdirish bilan olib boriladi va bunda quyidagi mahsulotlar olinadi:

1. *Koks* (kokslanadigan ko'mirning 75-80%i) – metallurgiyada cho'yan va po'latni eritishda ishlatiladi.
2. *Koks gazi* – aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol va ksilol bug'lari) va engil gazlardan (H_2 , CH_4 , CO , N_2 , C_2H_2 , C_2H_4 va b.) iborat.
3. *Toshko'mir smolasi* tarkibida a) 160°C gacha qaynaydigan piroliz mahsulotlari: benzol, toluol va ksilollar, stirol, etilbenzol va b. bo'ladi; b) $160-230^{\circ}\text{C}$ oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar (fenollar, geterotsiklik birikmalar); d) $230-270^{\circ}\text{C}$ oralig'ida qaynaydigan mahsulotlar bo'lib, ulardan naftalin va uning hosilalari ajratib olinadi; e) *pek*, uglevodorodlar ajratib olingandan keyingi qoldiq bo'lib, yo'l qurilishida ishlatiladi, tarkibi yuqori molekulyar aromatik birikmalardan iborat.

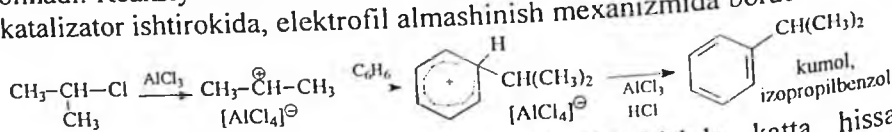
- Aromatik uglevodorodlarni olishning sintetik usullari:
1. Siklogeksan va uning hosilalarini degidrogenlash (Zelinskiy):



2. Alkanlarni yuqori bosim va haroratda katalitik degidrotsiklizatsiya qilish (Kazanskiy, Plate). Masalan:

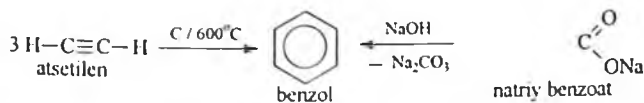


3. Laboratoriyada va sanoatda alkilbenzollar Fridel-Krafts usulida benzol yoki boshqa aromatik birikmani galogenalkillar ta'sirida alkillab olinadi. Reaksiya karbokation hosil qiluvchi AlCl_3 yoki boshqa kislotali katalizator ishtirokida, elektrofil almashinish mexanizmidan boradi:



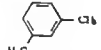
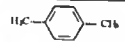
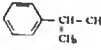
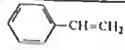
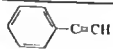
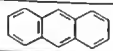
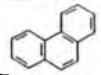
O'zbekistonda organik kimyo fanini rivojlantirishda katta hissa qo'shgan olim I.P. Sukervanikdir (1901-1968). U O'zbekiston Milliy universiteti organik kimyo kafedrasida faoliyat ko'rsatgan, aromatik birikmalarni alkillash va atsillash sohasida o'z ilmiy maktabini yaratgan. Spirtlar bilan AlCl_3 ishtirokida alkillashning mexanizmini taklif etib, anomal alkillash ham borishini ko'rsatgan, tadqiqotlarining natijalarini ishlab chiqarishga joriy qilgan. Fridel-Krafts reaksiyasi sharoitida radikallar hosil bo'lishi mumkinligi HBr ning stiroлга Markovnikov qoidasiga teskari birikishi (AlCl_3 ishtirokida UB-nur ta'siri) bilan tushuntirib berilgan. Galogen-, oksi-, karboksi-, alkoksi-, tsian-, nitro- alkillashlarning preparativ usullari ishlab chiqilgan. Aromatik halqani alkilaluminiumgalogenidlar bilan alkillash amalga oshirilgan. U pestitsidlar sintezi (g'o'za defolianti - endotal, desikantlari) sohasida ham izlanishlar olib borgan. Sukervanik «Исследование в области алкилирования ароматических соединений» (Aromatik birikmalarni alkillash sohasidagi izlanishlar, 1955y) monografiyasi muallifidir. Kimyo fanlari doktorlari N.G. Sidorova, H.Y. Yo'ldoshev va Q.N. Axmedovlar ham alkillash va atsillash reaksiyalari sohasida ilmiy izlanishlar olib borishgan.

4. Benzol atsetilenning faollantirilgan ko'mir ishtirokidagi trimerlanishidan (Zelinskiy, Kazanskiy) va benzoy kislota tuzlarini ishqor bilan suyuqlantirish orqali ham olinadi:



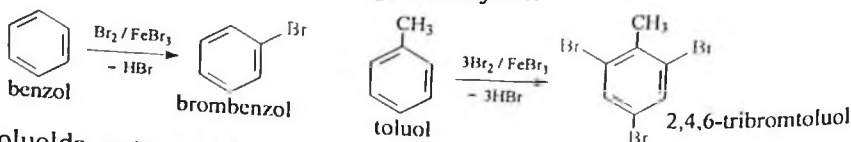
Benzol qatori uglevodorodlarining fizikaviy va kimyoviy xossalari

Benzol qatori uglevodorodlarining dastlabki vakillari o'ziga xos hidli rangsiz suyuqliklardir. Ularning suyuqlanish haroratlari, zichligi va nurni sindirish ko'rsatkichlari alkan va alkenlarga nisbatan ancha yuqori. Tarkibida uglerod atomlari ko'pligi sababli aromatik uglevodorodlar dudli (tutovchi) alanga berib yonadi. Barcha aromatik uglevodorodlar suvda erimaydi, ko'pchilik organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Aromatik uglevodorodlar suv bug'i bilan azeotrop aralashma hosil qilib haydalishi mumkin. Ba'zi aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari quyida berilgan:

Uglevodorod	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	Zichligi, d ²⁰ ₄	Sindirish ko'rsatkichi, n ²⁰ _D
Benzol		5.5	80.1	0.8791	1.5017
Toluol		-95	110.6	0.8669	1.4968
Etilbenzol		-95	136.2	0.8670	
o-Ksilol		-25.2	144.4	0.8802	1.5056
m-Ksilol		-47.8	139.1	0.8642	1.4972
p-Ksilol		13	138	0.8610	1.4959
Kumol		-99	159.2	0.8610	
Stirol		-30.6	145.2	0.9060	
Fenilatsetilen		-45	142	0.9300	
Naftalin		80	218	1.145	
Antratsen		217	354	1.25	
Fenantren		101	340	1.063 (T=100°C)	

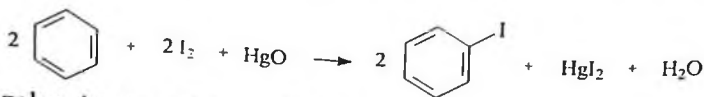
Tarkibi C_nH_{2n-6} formulaga ega aromatik uglevodorodlar to'yinmagan uglevodorodlarga xos reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan, benzol oddiy sharoitda bromli suv va $KMnO_4$ eritmalarini rangsizlantirmaydi. Bu xususiyat uning elektron tuzilishi (aromatikligi) bilan tushuntiriladi.

1. Benzol Lyuis kislotalari ($FeBr_3$, $AlCl_3$) katalizatorligida Cl_2 va Br_2 bilan *almashinish reaksiyalariga* kirishadi. Elektrofил mexanizmda boradigan ushbu reaksiyada benzol halqasidagi H atomi Cl (Br) atomiga o'rini beradi. Elektrofил almashinish reaksiyasi benzol gomologlarida benzolga nisbatan (ancha) oson boradi. Bunga sabab, alkil guruhlarining elektron donorligi ta'sirida benzol yadrosining elektron zichligi ortadi va elektrofил almashinishga moyilligi kuchayadi:

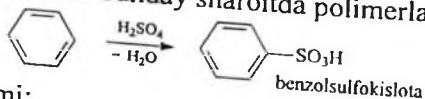


Toluolda *orto*-, *para*- hamda uchchala markaz bo'yicha almashinish mahsulotlari hosil bo'ladi.

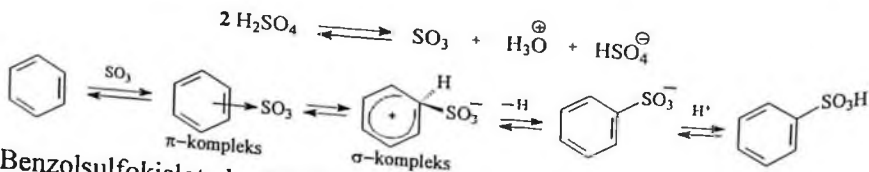
Yod molekulasini xlor va bromga nisbatan kuchsiz galogenlovchi agent hisoblanadi. Uning benzol bilan reaksiyasining muvozanati to'liq dastlabki moddalar tomon siljigan. Aromatik uglevodorodlarga yodni to'g'ridan-to'g'ri ta'sir qilishda HNO_3 , HgO kabi oksidlovchilar katalizator sifatida ishlatiladi, ular reaksiyada hosil bo'ladigan HI ni bog'laydi.



2. Benzolga kontsentrangan H_2SO_4 ta'sir ettirilsa benzolsulfokislota hosil bo'ladi (alkadiyenlar bunday sharoitda polimerlanadi):

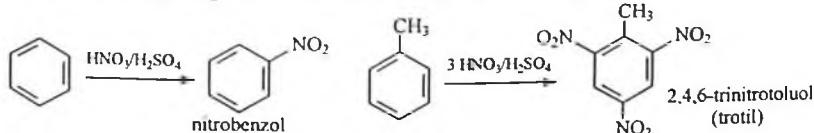


Reaksiya mexanizmi:

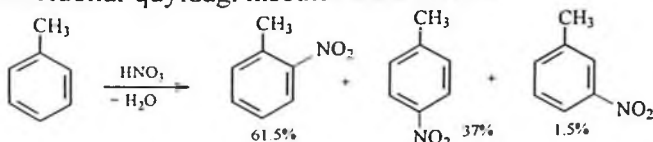


Benzolsulfokislota kuchli kislotali ($pK_a < 0$) xossaga ega.

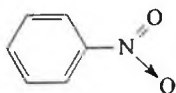
3. Benzol va uning gomologlari nitrolovchi (konts. HNO_3 va H_2SO_4) aralashma ta'sirida aromatik nitrobirikmalarni hosil qiladi. Bunda aromatik halqadagi H^+ elektrofil NO_2^+ zarrachaga almashinadi:



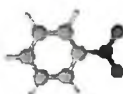
Toluolni nitrolashda nitrolovchi aralashmaning miqdoriga qarab avval o- va p-nitrotoluollar, keyin di- va trinitrotoluollar olish mumkin. Mononitrotoluollar quyidagi nisbatda hosil bo'ladi:



Nitrobenzol och sariq suyuqlik, qayn.T. 211°C ; suyuq.T. 6°C ; $d=1.204$. Suvda erimaydi:



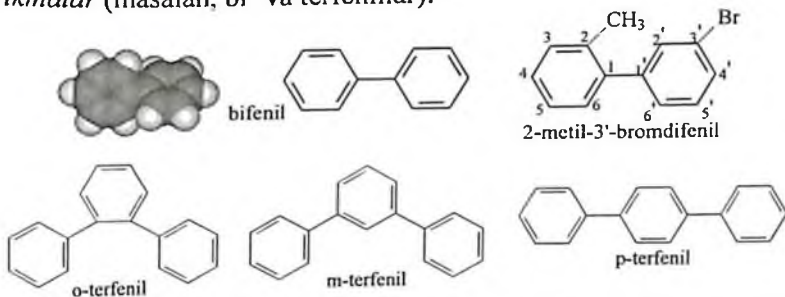
nitrobenzol



Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar

Benzol halqalarining o'zaro bog'lanish tartibiga ko'ra ko'p halqali aromatik birikmalar bir necha turlarga bo'linadi.

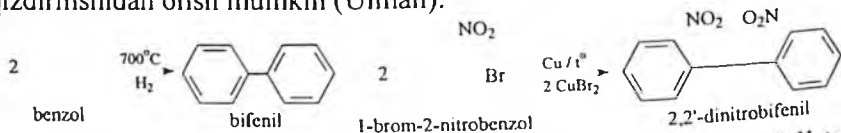
1. *Benzol yadrolari to'g'ridan-to'g'ri oddiy bog' orqali bog'langan birikmalar* (masalan, bi- va terfenillar):



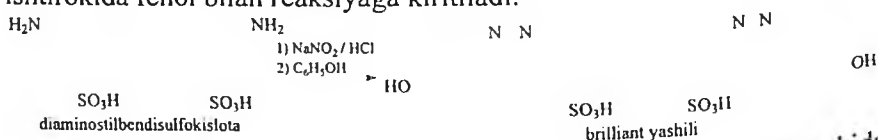
Kristall holatda bipenilning 2 ta benzol halqasi bitta tekislikda yotadi. Ikki halqani birlashtirgan C-C bog' uzunligi 0.148 nm, bu ularning p-orbitallari qisman qoplashishini ko'rsatadi. Eritmada va

gazsimon holatda halqalar bir-biriga 45° burchak bilan joylashadi. Bunga *orto*- va *orto'*-holatlardagi H atomlarining van-der-vaals ta'sirlari sabab bo'ladi. Shu holatlarda hajmdor o'rinbosarlarning bo'lishi C-C bog'i atrofidagi aylanishni cheklaydi va bunday hosilalarni enantiomerlarga ajratish mumkin bo'ladi.

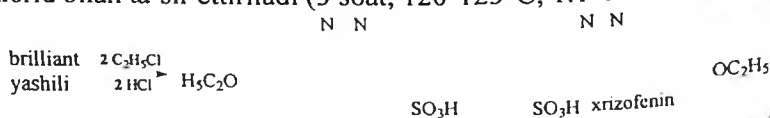
Sanoat miqyosida bifenil benzolning pirolizdan olinadi. Simmetrik almashgan bifenillarni arilgalogenidlarning Cu kukuni ishtirokida qizdirilishidan olish mumkin (Ulman):



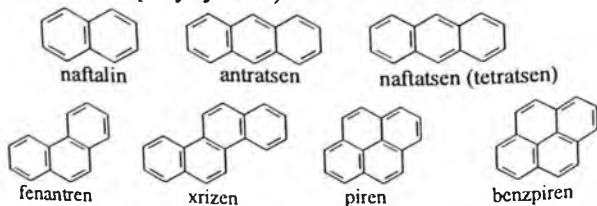
Xrizofenin ($\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ sulfoguruhlar bo'yicha dinatriyli tuz) stilben asosidagi azobo'yoq. Sellyuloza materiallariga (zig'ir, paxta, qog'oz, viskoza va b.) yorqin oltin-sariq rang beradi. Tarkibida sulfoguruhlar borligi uchun jun va ipakni ham bo'yaydi. Uni olish uchun 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfokislotani ortiqcha HCl ishtirokida NaNO_2 ta'sirida diazotirlanadi ($20-25^\circ\text{C}$), so'ngra past haroratda (10°C) soda ishtirokida fenol bilan reaksiyaga kiritiladi.



Olingan brilliant yashili spirtli eritmada NaOH va soda ishtirokida etilxlorid bilan ta'sir ettiriladi (3 soat, $120-125^\circ\text{C}$, 1.1-1.3 MPa bosim):



4. *Benzol halqalari kondensirlangan*, ya'ni 2 va undan ortiq uglerod atomlari bir vaqtning o'zida qo'shni benzol halqalariga ham tegishli bo'ladigan (politsiklik, polycyclics) birikmalar. Masalan:

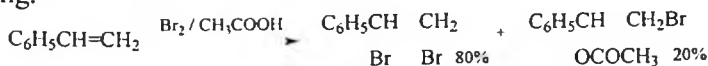


Naftalin (naphthalene), antratsen (anthracene), fenantren, xrizen, piren toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi. Bu politsiklik birikmalarda

benzoldagi kabi π -elektron zichlikning molekula bo'ylab tekis taqsimlanishi kuzatilmaydi va ularning termodinamik barqarorligi benzolga nisbatan kam bo'ladi. Aromatiklik *benzol* > *fenantren* > *naftalin* > *antratsen* qatorida kamayadi.

Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi $C_7H_6Br_2$ formulaga mos keluvchi aromatik dibromuglevodorodlarning barcha izomerlarini yozing, ularni nomlang.
2. Toluoldan 2-brom- yoki 4-bromtoluol olish uchun qanday sharoit va reagentlar talab etiladi? Reaksiya tenglamalarini yozing.
3. Benzolning propilbromid bilan $AlCl_3$ katalizatori ishtirokidagi reaksiyasi misolida aromatik uglevodorodlarni Fridel-Krafts bo'yicha alkillashning o'ziga xosligini ko'rsating. Katalizatorning vazifasi nimadan iborat? Nega alkilgalogenidlarning reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda o'zgarishini tushuntiring: $RF > RCl > RBr > RI$.
4. Stirolni sirka kislotasi muhitida bromlash reaksiyasining natijalarini izohlang.



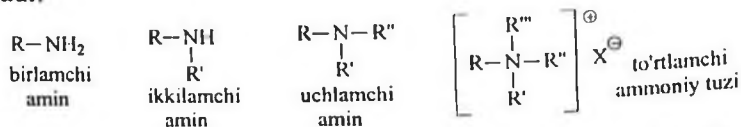
Asosiy va qo'shimcha mahsulotlarning hosil bo'lish mexanizmini taklif eting.

5. Aromatik uglevodorod (C_8H_{10}) ozonolizda glioksal, metilglioksal va diatsetillarni hosil qiladi. Uning tuzilishini aniqlang.
6. 2-Metil-3-fenilpentanning *R*- va *S*-izomerlari tuzilishini yozing.

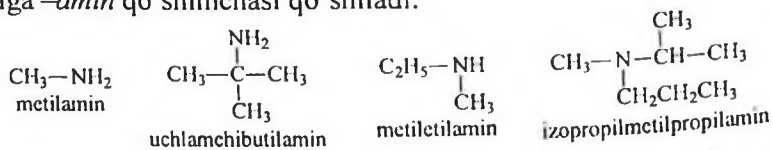
12 bob. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR

Klassifikatsiyasi, tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi

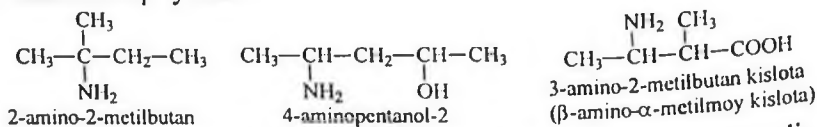
Ammiak molekulasidagi H atomlarining uglevodorod radikaliga almashinishi natijasida hosil bo'lgan birikmalar *aminlar* (amines) deb ataladi. Vodorodlarning almashinish darajasiga ko'ra ular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar va to'rtlamchi ammoniy tuzlariga bo'linadi:



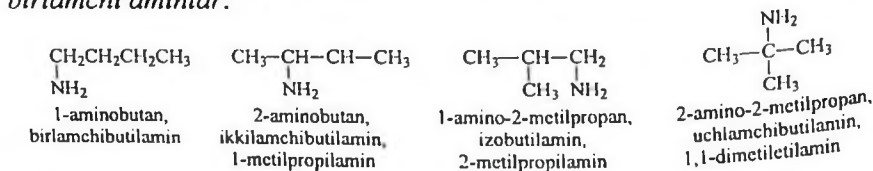
Birlamchi aminlarda amino $-\text{NH}_2$ guruh, ikkilamchi aminlarda imino $=\text{NH}$ guruh bo'ladi. Aminlarni nomlashda tegishli uglevodorod radikali nomiga *-amin* qo'shimchasi qo'shiladi:



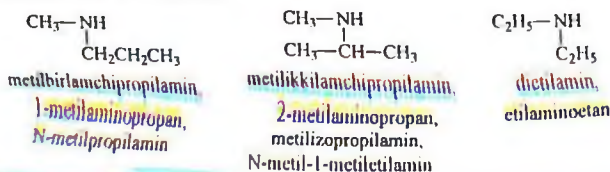
Sistematik nomenklaturasida asosiy zanjir oldiga *amino-* old-qo'shimchasi qo'yiladi:



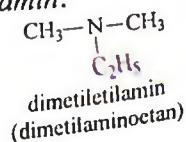
Tarkibi $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ bo'lgan aminning izomerlari quyidagicha nomlanadi:



ikkilamchi aminlar:

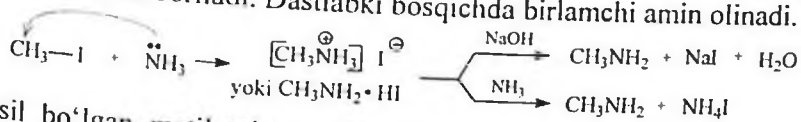


uchlamchi amin:

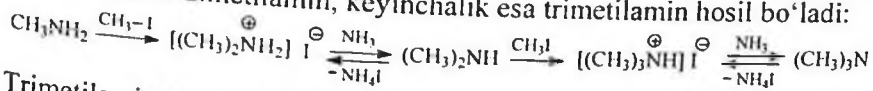


Olinish usullari

1. Alkilgalogenidlarga ammiak ta'siri (Gofman reaksiyasi) spirt eritmasida olib boriladi. Dastlabki bosqichda birlamchi amin olinadi.



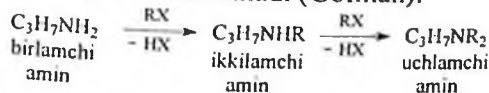
Hosil bo'lgan metilamin metilyodid ta'sirida dimetilammoniy yodid, so'ngra undan dimetilamin, keyinchalik esa trimetilamin hosil bo'ladi:



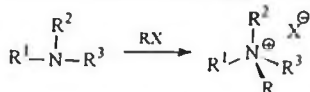
Trimetilamin metilyodid ta'sirida tetrametilammoniy yodidga o'tadi:



Bu reaksiyalarda aminlar aralashmasi hosil bo'ladi, CH_3I dagi yod nukleofil almashinadi. Birlamchi (ikkilamchi) aminlarni alkillashda ikkilamchi (uchlamchi) aminlar olinadi (Gofman):

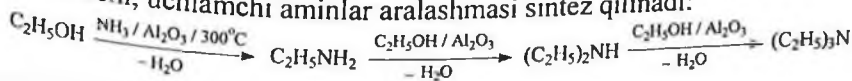


Uchlamchi aminlarni alkilgalogenidlar bilan alkillanganda to'rtlamchi ammoniy tuzlari hosil bo'ladi (Menshutkin, 1890y).

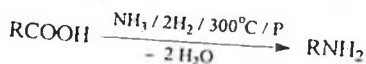


Reaksiya qutbli erituvchida (atsetonitril) olib boriladi. Reaksiya tezligi azot atomidagi o'rinbosar va galogen tabiatiga bog'liq. Masalan, trifenilamin alkillanmaydi. Radikal o'lchami ortishi bilan $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{yuqori normal radikal} > \text{izo-C}_3\text{H}_7$ va galogenlar $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ qatorida reaksiya tezligi kamayadi. Alkillovchi agent sifatida elektronakseptor o'rinbosarlar ta'sirida faollangan galogenarenlar (masalan, 2,4-dinitroxlorsbenzol) qatnashishi mumkin. Ushbu nukleofil almashinish alkilgalogenidlar bilan $\text{S}_{\text{N}}2$ mexanizmda, arilgalogenidlar bilan $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ mexanizmda sodir bo'ladi.

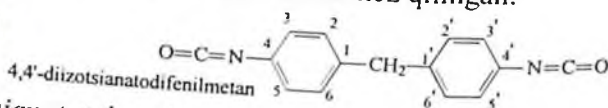
2. Ammiak yoki aminlarning yuqori haroratda ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) Al_2O_3 , ThO_2 katalizatorlari ishtirokida spirtlar bilan reaksiyasidan birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlar aralashmasi sintez qilinadi:



3. Alifatik aminlarni bir bosqichda kislotalarga ammiak va vodorod ta'sirida sintez qilish mumkin:



Metilendifenildiizotsianat [difenilmetandiizotsianat, 4,4'-diizotsianatodifenilmetan, metilen-bis-(4-fenilizotsianat)] – aromatik diizotsianat bo'lib 3ta izomerga ega: 2,2'-, 2,4'- va 4,4'-metilendifenildiizotsianatlar. Ulardan 4,4'-izomer ko'p qo'llaniladi. Metilendifenildiizotsianat poliollar bilan poliuretanlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. U 2011 y 5.8 mln. tonna miqdorida sintez qilingan:

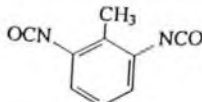
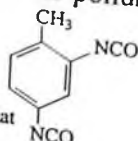


Metilendifenildiizotsianat och-sariq rangli qattiq modda, suyuq.T. 37-38°C. Texnik holda sariqdan jigar ranggacha bo'lgan suyuqlik. Metilendifenildiizotsianatlar tegishli difenilmetandiaminlarni fosgenlash yo'li bilan olinadi. Izotsianat guruhlarining holati reaksiya qobiliyatiga ta'sir qiladi. 4,4'- Metilendifenildiizotsianatda 2ta izotsianat guruhi ekvivalent, ammo 2,4'-izomerda ularning reaksiya qobiliyati turlicha. 4-Holatdagi guruh 2-holatdagi guruhdan 4 marta faoldir. Metilendifenildiizotsianat asosan qattiq *po'kaksimon poliuretanlar* olishda ishlatiladi.

Toluilendiizotsianat (toluoldiizotsianat)ning 2,4- va 2,6-izomerlari bo'ladi. U 2011yilda 2.6 mln.t. miqdorida ishlab chiqarilgan. Toluilendiizotsianat rangsiz yoki och-sariq suyuqlik, o'ziga xos o'tkir hidli, suyuq.T. 22°C. Uning sintezi toluolni nitrolash, dinitrotoluolni qaytarish (toluoldiamin), mahsulotni fosgenlash bosqichlaridan iborat. Toluilendiizotsianatni dinitrotoluoldan suyuq fazada o-dixlorbenzol eritmasida karbonillash usulida ham olish mumkin. Toluilendiizotsianatlar elastik po'kak-poliuretanlar olishda ishlatiladi.



toluol-2,4-diizotsianat



toluol-2,6-diizotsianat

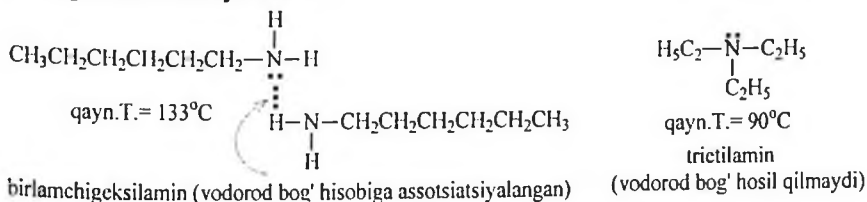
Metilendifenildiizotsianat va toluilendiizotsianatlar elektrofil bo'lib, nukleofil moddalar (suv, spirtlar, kislotalar, aminlar va b.) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Metilizotsianat pestitsidlar sintezida ishlatiladi. Izotsianatlar allergiya chaqirish va sensibilizator xossalarga ega.

Fizikaviy va kimyoviy xossalari

Alifatik to'yingan monoaminlarning dastlabki uch vakili ammiak hidiga ega gazlar, o'rta vakillari (C_4-C_{12}) – suvda eriydigan, rangsiz suyuqlik, yuqori molekulyar massali vakillari esa suvda yomon eriydigan, deyarli hidsiz qattiq moddalardir. Molekulyar massa ortishi bilan aminlarning suvda eruvchanligi kamayadi, qaynash haroratsi va zichligi ortadi.

Dastlabki diaminlar suvda eriydi, monoaminlarga nisbatan asos xossalari, suyuqlanish va qaynash haroratlari yuqori bo'ladi.

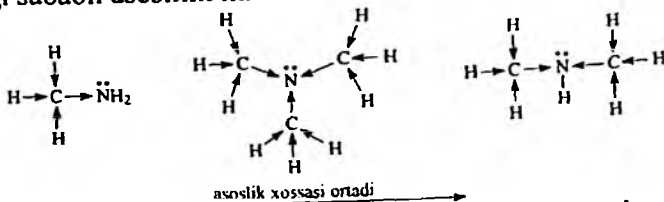
Aminlar spirtlardagiga nisbatan kuchsiz bo'lgan vodorod bog'lari evaziga assotsiatsiyalanadi:



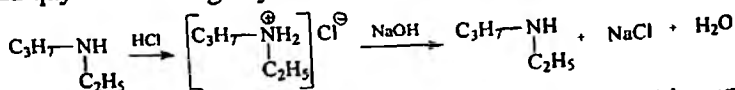
Ayrim aminlarning fizik xossalari quyida keltirilgan:

Amin	Formulasi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C	RNH_3^+ uchun pK_a
Metilamin	CH_3-NH_2	-92	-7	10.6
Dimetilamin	$\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$	-96	7	10.8
Trimetilamin	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	-124	4	9.8
Etilamin	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$	-81	17	10.6
Dietilamin	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5$	-51	56	10.9
Trietilamin	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	-115	90	10.8
Geksilamin	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	-19	133	10.7
Etilendiamin	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array} $	8.5	116.5	10
Geksametilen-diamin	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array} $	42	204.5	10.9
2-Aminoetanol	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \end{array} $	-	171	9.5
Etilenimin	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} $	-	55	8.1

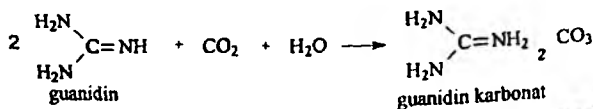
Metil guruhlari ta'sirida metilamindan dimetilamining o'tishda asoslilik ortadi, ammo trimetilaminda CH_3 guruhlarining fazoviy to'sqinligi sababli asoslilik ikkilamchi aminga nisbatan kam bo'ladi:



1. Aminlar kislotalar ta'sirida tuz hosil qiladi. Bu tuz kuchli ishqor ta'sirida qaytadan aminga aylanadi.

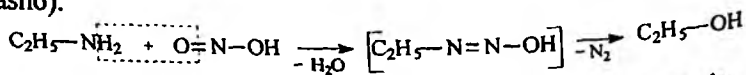


Aminlar hatto kuchsiz kislotalar bilan ham tuzlar hosil qilishi mumkin:

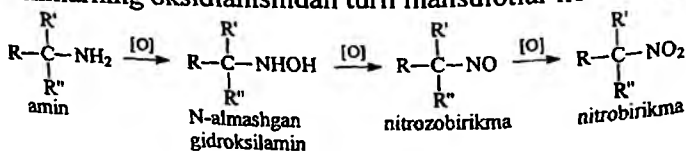


Aminlarning nitrat tuzlari ularga suyultirilgan HNO_3 eritmasi ta'sirida olinadi. Konsentrlangan HNO_3 ta'sirida aminlar shiddatli oksidlanishi sababli reaksiyon aralashma alanganadi. Aminlarning oksidlovchilar ta'sirida alanganish xossasidan raketa yonilg'ilari tayyorlashda foydalaniladi.

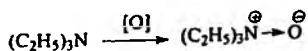
2. Birlamchi aminlarga nitrit kislota ta'sir ettirilsa ($\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$) spirt va erkin azot hosil bo'ladi (metilamin va aromatik aminlar bundan mustasno).



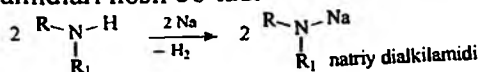
3. Aminlar oson oksidlanadi. Uchlamchi uglerod atomida aminoguruh bo'lgan aminlarning oksidlanishidan turli mahsulotlar hosil bo'ladi:



Birlamchi va ikkilamchi aminlarning oksidlanishidan oksidlanish mahsulotlarining murakkab aralashmasi hosil bo'ladi. Uchlamchi aminlarga oksidlovchi (perkislota)lar ta'sirida ularning N-oksidlari hosil bo'ladi. N-Oksidlarda N va O atomlari yarim qutbli kovalent bog' orqali bog'langan bo'ladi.



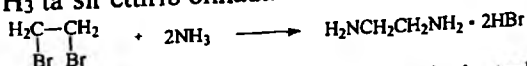
4. Birlamchi va ikkilamchi aminlardagi vodorod atomi ishqoriy metallarga almashinishi mumkin. Bunda amin kislota xossa namoyon qiladi va metall amidlari hosil bo'ladi:



Diaminlar

Bitta uglerod atomida 2ta aminoguruh saqlagan birikmalar faqat ba'zi holatlardagina mavjud (masalan, mochevina). Metilendiamin mavjud emas. Organik modda molekulasida tarkibidagi har xil uglerod atomlarida 2ta aminoguruh bo'lgan birikmalar *diaminlar* deyiladi. Ular biologik jarayonlarda muhim ahamiyatga ega, odatda suvda yaxshi eriydi, o'ziga xos hidli, kuchli ishqoriy xossaga ega, havodagi CO₂ bilan reaksiyaga kirishadi. Di- va poliaminlarda asoslik xossa monoaminlarga nisbatan kuchli ifodalanadi, aminoguruhlar o'zaro yaqin joylashganda asoslilik ortadi. Diaminlar kislotalar bilan barqaror tuzlar hosil qiladi.

Diaminlarning dastlabki vakili *etilendiamin* (1,2-diaminoetan) 1,2-dibrometanga NH₃ ta'sir ettirib olinadi.



Oqsil moddalarining parchalanish mahsulotlari tarkibida 1,4-*tetrametilendiamin* (H₂N(CH₂)₄NH₂) va 1,5-*pentametilendiaminlar* (H₂N(CH₂)₅NH₂) bo'lishi aniqlangan. Ular mikroorganizmlar (masalan, xolera qo'zg'atuvchilar) va zamburug'lar faoliyati natijasida hosil bo'ladi. Diaminlar bitta yoki ikkita aminoguruh hisobiga monoaminlar kabi kimyoviy reaksiyalarga kirishadi.

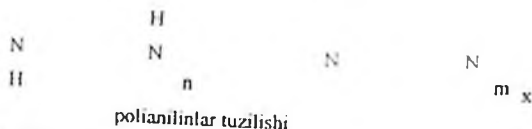
Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari

Dastlabki alifatik (metil-, dimetil- dietil-) aminlar, diaminlar dori vositalari, pestitsidlar, erituvchilar, bo'yoqlar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Shuningdek ulardan rangli va qora metallurgiyada (C₇-C₁₈) rudani boyituvchi va ekstragent sifatida ham foydalaniladi (masalan, trioktilamin). Bunda aminlar Cu, Zn, Fe, Co, Cd,

Sn, Ag, Pt kabi metallarning kationlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

Metilamin (aminometan, CH_3NH_2) – gaz, dori vositalari, bo‘yoqlar, insektitsidlar, sirt faol moddalar, raketa yonilg‘isi olishda ishlatiladi.

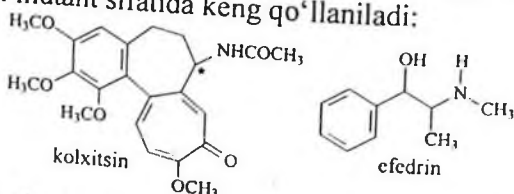
Anilin (fenilamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) – rangsiz, saqlanganida oksidlanish tufayli qorayadigan (polianilinlar) suyuqlik, suyuq.T. -6°C , qayn.T. 184°C , $d = 4.6\text{g/ml}$.



Anilin suv bug‘i bilan haydab tozalanadi. Dori moddalar, bo‘yoqlar olishda ishlatiladi.

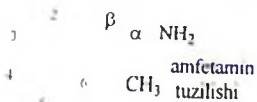
p-Toluidin (4-metil-anilin) – kristall modda, suyuq.T. 45°C . Toluidinning boshqa izomerlari suyuqlik. Anilin kabi ishlatilish sohasiga ega.

Turli xil aminoguruh tutgan birikmalar qatoriga alkaloidlar va antibiotiklar ham kiradi. Masalan, geterohalqa tutmagan alkaloidlar vakili **kolxitsin** podagrani davolashda ishlatiladi, kuchli zahar. U o‘simliklar seleksiyasida yoppasiga urug‘lantirishga (poliplodie) olib keluvchi kuchli mutant sifatida keng qo‘llaniladi:



Yon zanjirida azot atomi saqlagan alkaloidlarga **efedrin** misol bo‘ladi. Efedrin **amfetaminlar** - amfetamin (α -metilfeniletilamin) va uning hosilalari sinfiga mansub bo‘lib, ular asabni faollashtiruvchi va narkotik ta’sirga ega. Metamfetamin, katinon, metkatinon, 3,4-metilendioksi-, 3,4-metilendioksimet-, 2,5-dimetoksi-4-bromamfetaminlar, feniletilaminlar amfetaminlarga misol bo‘ladi. Amfetaminning optik izmerlari:





1930-yillardagi
efedrin preparatining
ko'rinishi

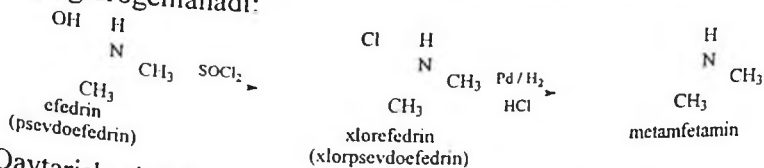
Efedra 5000 yil oldin Xitoyda dorivor o'simlik sifatida ishlatilgan. Uning faol komponentlari *efedrin*, *psevdofedrin*, *norefedrin* (*fenilpropanolamin*) va *norpsevdofedrin* (*katin*) alkaloidlaridir. Yaman va Efiopiyada stimullovchi ta'siri sababli *kata* barglari *chaynaladi*. Uning ta'sir qiluvchi moddalari katinon va katinlardir. Amfetamin narkolepsiyada, ortiqcha vaznni yo'qotishda, epilepsiya, parkinsonizm, alkogolizm va migrenlarni davolashda ishlatilgan. 1970yil AQShning «Nazorat qilinuvchi moddalar dalolatnomasi»da amfetaminlarni tibbiyotdan tashqari ishlatish cheklab qo'yilgan, 1985 yilda ularni ishlatish butunlay ta'qiqlangan. Amfetaminlar asabni stimullovchi, gallyutsinogen va empatogen ta'sir ko'rsatadi. Ularning stimullovchi ta'siri organizmda katexolaminlarning (noradrenalin va dofamin) ajralishi ortishi bilan bog'liq. Erkin asos holida amfetaminlar beqaror suyuqliklardir. Shuning uchun ular tuz (sulfat, fosfat va gidroxloridlari) shaklida qo'llanilgan.



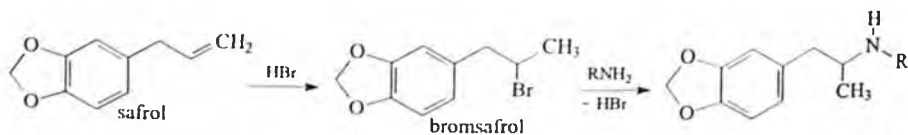
Amfetamin sulfat
kapsulalari (chapda),
metamfetamin
gidroxloridi kristallari
(«muz») (o'ngda).



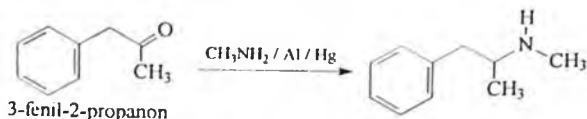
Efedrinni qaytarib metamfetamin olish mumkin. Masalan, efedrin tionilxlorid (SOCl_2) ta'sirida xlorefedringa o'tadi, so'ngra Pt yoki Pd ishtirokida gidrogenlanadi:



Qaytarish qizil fosfor ishtirokida HI ta'sirida ham boradi. Shunga o'xshash usulda norefedrin (fenilpropanolamin)dan amfetamin olish mumkin. Efedrinni KMnO_4 bilan sirka kislota ishtirokida oksidlab *metkatinon* (efedron), norefedrindan *katinon* olinadi. *Safrol* – sassafra efir moyining asosiy komponenti bo'lib, undan amfetamin hosilalarini sintez qilish mumkin:

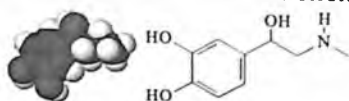


Fenilsirka kislotasining sirka angidridi bilan o'zaro ta'siridan olingan fenil-2-propanonning Al amalgamasi ishtirokida metilamin bilan reaksiyasidan metamfetamin hosil bo'ladi:



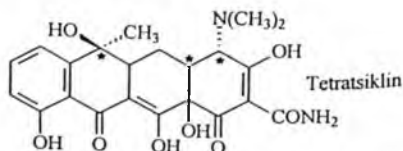
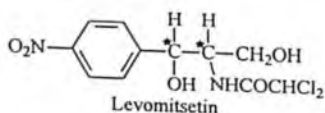
Benzaldegid va uning almashgan hosilalarining nitroetan bilan amin ishtirokidagi kondensatsiyasi, so'ngra mahsulotni qaytarish orqali amfetaminlar olish mumkin.

Tibbiyotda amfetamin, dekstroamfetamin, metamfetamin va metilfenidat (ritalin) narkolepsiya, e'tibor tanqisligi sindromi va giperfaollikni davolashda cheklangan miqdorlarda ishlatiladi.



Adrenalin (R)-4-[1-gidroksi-2-(metilamino)etil]-1,2-digidroksibenzol (gidrokslorid yoki tartrat tuzi) – katexolamin tuzilishiga ega gormon, neyromediator.

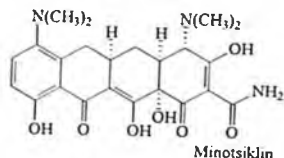
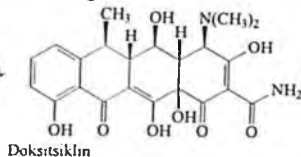
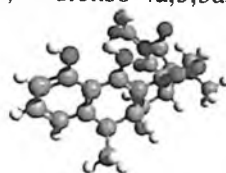
Feniletilamin hosilasi bo'lgan *levomitsetin* (*xlomitsetin*) brutsellyozni davolashda, tif, paratif turlari, dizenteriya va boshqa kasalliklarga qarshi qo'llaniladigan antibiotikdir.



Tetratsiklinlar (aureomitsin, tetratsiklin, terramitsin) molekulasi 4ta olti a'zoli karbotsikllarning chiziqli kondensirlanishidan iborat bo'lgan, birlamchi va uchlamchi aminoguruh saqlagan birikmalardir.

Doksitsiklin antibiotigi - 6-dezoksi-5-oksitetratsiklin yoki 4S-(4 α ,4a- α ,5 α ,5a- α ,6 α ,12a- α)-4-(dimetilamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-oktagidro-3,5,10,12,12a-pentagidroksi-6-metil-1,11-diokso-2-naftatsenkarboksamid (gidrokslorid yoki monogidrat holida). *Minotsiklin*

(4S,4aS,5aR,12aR)-4,7-bis(dimetilamino)-1,10,11,12a-tetragidroksi-3,12-diokso-4a,5,5a,6-tetragidro-4H-tetratsen-2-karboksamid:



Tetratsiklinlar keng qamrovli antimikrob ta'sirga ega bo'lib, yuqumli (virusli) kasalliklarni davolashda qo'llaniladi. Terramitsin (5-oksitetratsiklin) va aureomitsinlar (biomitsin, 7- α -ortetratsiklin) kavsh qaytarmaydigan qishloq xo'jaligi hayvon va qushlari ozuqasiga mikroqo'shimcha sifatida ham keng ishlatiladi. Antibiotiklar sut, pishloq, sharbatlar, meva va sabzavotlarning konservantlari sifatida ham keng qo'llaniladi.

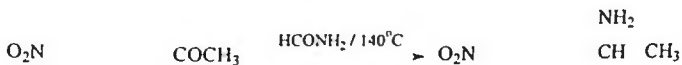
Aromatik diaminlarning alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatsiyasi, tarkibida N, O, S saqlagan plastmassalar olish, polimer pardalar va linoliumlarni ishlab chiqarishga joriy etish bilan akademik M.A. Asqarov (1931y) shug'ullangan. U polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida izlanishlar olib borgan.

Shiff asoslari

Dastlabki *azometin* X. Shiff (Schiff) tomonidan 1864-yil aromatik aminlarning aldegidlar bilan kondensatsiyasidan sintez qilingan. Shiff asoslari tarkibida $-N=C-$ guruhi bo'lgan moysimon yoki kristall moddalar bo'lib, suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Tuzilishi sodda Shiff asoslari rangsiz, murakkab tuzilishdagilari ma'lum rangga ega bo'lib, *azometin bo'yoqlari* sinfini tashkil etadi. Ularning asoslilik xossasi (pK_a) dastlabki aminning xossasidan 2-3 birlikka kam bo'ladi. IQ-spektrida $-C=N-$ guruhiga mos yutilish sohasi ($1690-1640\text{cm}^{-1}$) da kuzatiladi.

Shiff asoslari birlamchi aminlarning aldegid va ketonlar bilan ($pH=4$) kondensatsiyasidan olinadi. Alifatik aldegid va ketonlardan (masalan, CH_2O , CH_3CHO) olingan Shiff asoslari beqaror bo'lib, oson polimerlanadi. Bu polimerlanish aldol kondensatsiyasi turiga kiradi.

Shiff asoslaridagi $-C=N-$ bog' qutbliligi sababli 2ta reaksiyon markaz (nukleofil va elektrofil) vujudga keladi. Elektrofil reagentlar Shiff asoslaridagi N atomiga hujum qiladi. Shiff asoslari kuchli kislotalar va alkilgalogenidlar bilan iminiy tuzlarini hosil qiladi. Reaksiya mahsuloti



Molekulada aldegid va keton guruhlar bir vaqtda mavjud bo'lsa, reaksiya dastlab aldegid guruhda sodir bo'ladi. Birlamchi va ikkilamchi aminlarni formaldegid va chumoli kislotasi aralashmasi bilan metillash mumkin (Eshvayler-Klark reaksiyasi):



Leyxart reaksiyasida qo'shimcha aldol kondensatsiyasi (masalan, α,β -to'yinmagan aldegid va ketonlarda) sodir bo'ladi. Shiff asoslari organik sintezda asosan ikkilamchi aminlar, geterotsiklik birikmalar olish, aldegid guruhni himoyalash (masalan, terpenlar halqalanishida), aldegid va birlamchi aminlarni identifikatsiya qilishda ishlatiladi. Azometin bo'yoqlari atsetat va sintetik tolalarni bo'yashda, fotografiyada ishlatiladi.

Savol va topshiriqlar

1. Tarkibi $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ bo'lgan azobo'yoqning tuzilishini aniqlang. U qaytarilganda sulfanil kislotasi va $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ birikmasini hosil qiladi. $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ birikmasi diazotirlashdan keyin va diazoniyl tuzini kuhsiz ishqoriy muhitda etil spirti bilan qizdirilganida m-nitrofenolga o'tadi. Reaksiyalarning sxemalarini keltiring.
2. Nitrit kislotasi ta'sir ettirilganda va so'ngra CuBr bilan qizdirilganida p-brombenzil spirtini hosil qiluvchi $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ birikmasining tuzilishini aniqlang.
3. Dezaminlash reaksiyasiga ta'rif bering. U qanday sharoitlarda amalga oshadi? Reaksiyaning mexanizmini 2,4-dixlorfenildiazoniyl gidrosulfati misolida ko'rib chiqing.

13 bob. MURAKKAB EFIRLAR VA YOG'LAR

Murakkab efirlarning nomenklaturasi va izomeriyasi

Murakkab efirlarni karboksildagi vodorod atomi radikalga almashgan kislotalar hosilasi deb qarash mumkin:



Mineral kislota efirlari:

R-O-NO nitrit kislota efiri

R-O-NO_2 nitrat kislota efiri

$(\text{R})_2\text{SO}_4$ sulfat kislota efiri

Molekulasida erkin kislota vodorodini tutgan murakkab efirlar nordon efirlar deyiladi.

$(\text{R-O})_3\text{-PO}$ trialkilfosfat (o'rta efir)

$\text{OH}-(\text{R-O})_2\text{-PO}$ dialkilfosfat (nordon efir)

$\text{R-O}-(\text{OH})_2-\text{PO}$ monoalkilfosfat (nordon efir)

Shunday qilib, murakkab efirlar karboksildagi vodorod atomi metallga almashgan kislotalar hosilasi-tuzlarga o'xshashdir. Ammo bu o'xshashlik tashqi ko'rinishdan xolos. Bularning eng muhim farqi shundaki, tuzlar ma'lum darajada ionlarga parchalansa, murakkab efirlar parchalanmaydi.

Organik kislota efirlarini nomlashda kislota va spirtning nomi asos qilib olinadi. Masalan,

$\text{CH}_3\text{-COOC}_2\text{H}_5$ Etil sirka murakkab efir (etil atsetat)

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ Etil moy murakkab efir

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$ Metil moy murakkab efir

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$ Metil valerian murakkab efir

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOCH}_3$ Metil kapron murakkab efir

Mineral kislotalarning murakkab efirlarida kislorod atomi bitta alkil yoki spirt qoldig'i va bitta mineral kislota qoldig'i bilan bog'langan bo'ladi. Masalan,

R-O-NO $\text{CH}_3\text{-O-NO}$ metil nitril yoki nitrit kislota efiri

R-O-NO $\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-NO}$ propil nitril yoki nitrit kislota efiri

R-O-NO_2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$ etil nitrat yoki nitrat kislota efiri

Murakkab efirlar tashqi tuzilishi bilan tuzlarga o'xshaydi. Tuzlardagi metall o'rnini uglevodorodlarda alkillar egallaydi. Shuning uchun murakkab efirlarning nomlari tuzlarning nomlariga o'xshashdir. Ularning tuzilishi o'xshasa ham xossalari ulardan keskin farq qiladi. Chunki tuzlarda metall bilan kislota qoldig'i ionli bog'langan bo'lsa,

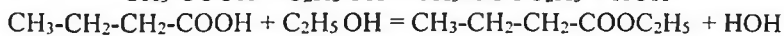
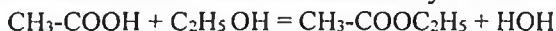
murakkab efirlarda alkil kislota qoldig'i bilan kovalent bog'langan bo'ladi.

Agar murakkab efir tarkibida erkin kislota yoki gidroksil vodorod bo'lmasa, bunday efir to'la efir deb ataladi. Agar gidroksil guruhning bir qismi eterifikatsiyalanmasdan qolsa, bunday efir to'la bo'lmagan efir deb ataladi.

Murakkab efirlarning olinish usullari. Murakkab efirlar tabiatda keng tarqalgan. Gul va mevalarning yoqimli hidlari ularning tarkibida murakkab efirlarning mavjudligidir. Bundan tashqari inson uchun eng muhim murakkab efir bu- yog' hisoblanadi.

Murakkab efirlarning bir necha olish usullarini keltiramiz:

1. Spirt va kislotalarni o'zaro ta'sir ettirish yo'li bilan olamiz:

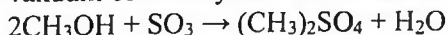


Bu reaksiya eterifikatsiya reaksiyasi (lotincha aether-efir) deb yuritiladi. Eterifikatsiya reaksiyasi qaytar bo'lib, hech qachon oxiriga yetmaydi.

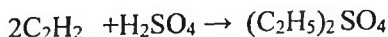
Mineral kislotalarning murakkab efirlarinig olinishi:

Sulfat kislota efirlari. Sulfat kislota ikki asosli kislota bo'lganligi sababli, nordon va o'rta efirlar hosil qiladi.

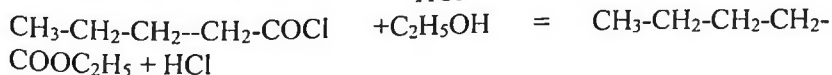
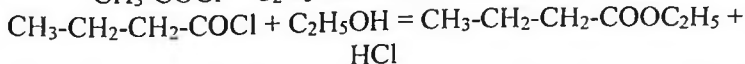
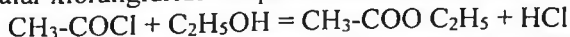
Dimetilsulfat 188 °C qaynaydigan, suvda erimaydigan, juda zaharli, og'ir moysimon suyuqlik. Metanolga oleum ta'sir ettirish va metilsulfat kislota vakuu ostida haydash bilan olinadi:



Dietilsulfat 208 °C haroratda qaynaydigan zaharli suyuqlik. U konsentrlangan sulfat kislota ortiqcha miqdorda etilen yuborish yo'li bilan olinadi;



2. Kislotalar xlorangidridi va spirtlardan murakkab efirlar olish:



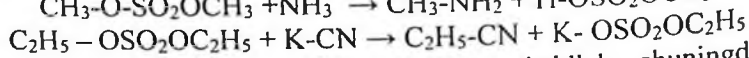
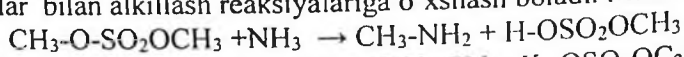
Murakkab efirlarning fizik-kimyoviy xossalari

Kislota va spirtlar eng oddiy va o'rta namoyandalarning murakkab efirlari suvdan yengil, uchuvchan suyuqlik bo'lib, ko'p hollarda

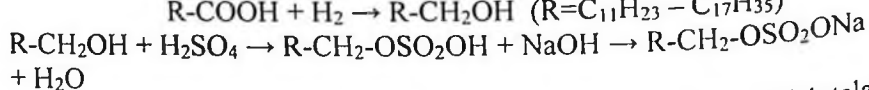
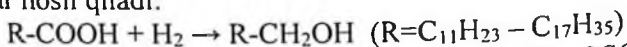
xushbo'y meva hidiga ega. Murakkab efirlarning qaynash va erish harorati, dastlabki kislotalarning qaynash va erish haroratiga qaraganda birmuncha past. Suvda tarkibida eng kam uglerod atomi tutgan murakkab efirlargina eriydi. Ko'pgina murakkab efirlar suvda erimaydi, ammo spirt va efirda yaxshi eriydi.

O'rta murakkab efirlar mutlaqo dissosilanmasligi bilan kislota va spirtlardan farq qiladi. Nordon efirlar esa kislotalar hisoblanadi. Shu sababdan metilgidrosulfat boshqacha metilsulfat kislota, etilgidrosulfat esa etilsulfat kislota deb yuritiladi.

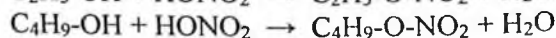
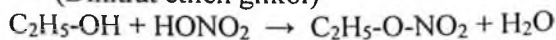
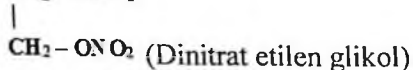
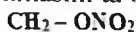
Suv, spirt, nitrat va sianidlar singari moddalarning sulfat kislotalarining nordon va o'rta efirlari ta'sirida alkylash reaksiyalari ularni galoidekillar bilan alkylash reaksiyalariga o'xshash boladi. Masalan;



Sanoatda parafinni havo kislorodi bilan oksidlab, shuningdek, yuqori yog' kislotalarini katalitik gidrogenlab olinadigan yuqori alifatik spirtlarga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirib yuqori alkilsulfat kislotalar olinadi. Bu kislotalar ishqorlar bilan reaksiyaga kirishib tuzlar - alkilsulfatlar hosil qiladi:



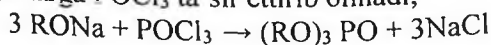
Nitrat kislota efirlari spirtlarga nitrat va sulfat kislotalar aralashmasini ta'sir ettirish orqali olinadi.



ALOHIDA VAKILLARI

Trinitrat glitserin - og'ir, shirin ta'mli, juda zaharli moysimon suyuqlik, suvda erimaydi, organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Qizdirilganda kuchli portlaydi. Shu sababli u sof holda qo'llanilmaydi. Portlovchi modda sifatida ishlatish uchun u infuzoriya tuprog'iga shimdirilib, faqat detonatsiya bo'lgandagina portlaydigan dinamitga aylantiriladi.

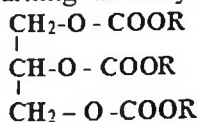
Fosfat kislota efirlari. Ortofosfat kislotalarining to'liq efirlari ko'pincha alkogalyatlarga POCl_3 ta'sir ettirib olinadi;



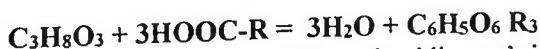
Trietilfosfat- suvda yaxshi eriydigan, 215 °C qaynaydigan, rangsiz suyuqlik. Fosfat kislotaning to'la efirlari lak-bo'yoq sanoatida, plastmassalarning plastifikatorlari sifatida, qishloq xo'jalik zararkunandalariga qarshi kurashda preparator sifatida va boshqa maqsadlarda qo'llaniladi.

Yog'larning fizik-kimyoviy xossalari va yong'in xavfi

Lipidlar yunoncha lipos - yog' - demakdir. Yog'lar asosan o'simlik va hayvonlar organizmida uchraydi. Ular uch atomli spirt – glitserinning yuqori molekulali yog' kislotalar bilan hosil qilgan efiridir. Yog'larning umumiy formulasi quyidagicha;



1811-yilda fransuz kimyogari Shevrel tomonidan yog'larni tuzilishi aniqlandi. Yog'larni birinchi marta 1854-yilda Bertlo glitserin va yuqori alifatik yog' kislotalarini qizdirib sintez qilishga muvaffaq bo'lgan.



Glitserin yog'larning doimiy tarkibiy qismidir, ya'ni u barcha tabiiy yog'lar tarkibiga kiradi. Yog'larning tarkibiga kiradigan kislotalar juda xilma-xildir. Hozirgi vaqtda ulardan 50 yaqin kislotalar ajratib olingan. Bu kislotalar to'yingan va to'yinmagan kislotalardir. Yog'larning tarkibidagi kislotalar orasidan 4 dan 26 tagacha uglerod atomini saqllovchi birikmalar topilgan bo'lsa, ko'pincha 16 dan 18 tagacha kislotalar ham uchraydi.

To'yingan yog' kislotalar:

№	Kislota nomi	formulasi
1.	Laurin kislota	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$
2.	Meristin kislota	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$
3.	Palmitin kislota	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
4.	Stearin kislota	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

To'yinmagan yog' kislotalar:

№	Kislota nomi	formulasi
1.	Olein kislota	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
2.	Linol kislota	$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$
3.	Linolen kislota	$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$

Yog'larning tarkibiga kiruvchi barcha murakkab efirlar, ya'ni glitserin qoldig'i uchta yuqori alifatik kislota bilan bog'langan ko'rinishda bo'ladi, glitserinning bunday to'liq efirlari triglitseridlar deb ataladi. Shuni ta'kidlash lozimki, tarkibida bitta olein va ikkita **stearin** kislota saqlaydigan kislota-**oleodistearin** deyiladi. Tarkibida olein, palmitin va stearin kislota qoldig'ini saqlovchi esa oleopalmitostearindir.

Fizik xossalari: ayrim yog'lar oddiy haroratda qattiq moddalar (masalan, qo'y, mol yog'i), boshqalari esa yumshoq, hatto suyuq holda bo'ladi. Shuni aytish kerakki, oqsil, yog'lar va uglevodlar muhim oziqa hisoblanib, ular ichida eng ko'p energiya zahirasiga ega bo'lgani yog'dir. Igr yog' organizmda oksidlanib, 9,4 kkal energiya ajratsa, Igr oqsil 4 kkal, Igr uglevod esa 4,2 kkal energiya ajratadi.

Yog'larning erish harorati, ular tarkibida yog' kislotalar borligiga bog'liq. Molekulasida to'yingan kislotalar qoldig'i ko'p bo'lgan yog'lar-qattiq yog'lar, to'yinmagan kislotalar qoldig'i ko'p bo'lgan yog'lar-suyuq yog'lardir.

Yog'lar suvda juda yomon eriydi. Ammo dietil va petroley efirlarida yaxshi erlydi. Yog'larni xarakterlashda yod sonini aniqlash muhim ahamiyat kasb etadi.

Kimyoviy xossalari: Yog'larning gidrolizi yoki sovunlanish reaksiyalari turli usullar bilan amalga oshiriladi.:

Ishqorlar yordamida gidrolizlash yuqori alifatik kislotalar tuzi, ya'ni sovun va glitserin hosil bo'lishiga olib keladi. Agar yog'larning ishqorli gidrolizini tezlatish lozim bo'lsa, uni suvli muhitda emas, balki spirtli muhitda olib boriladi.

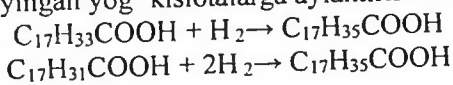
Yog'larni gidroliz qilishning qiyin tomoni, ularning suvda yomon erishida hamda yog' va uni gidrolizlovchi suv yuzasining juda kichikligidir. Yog'larni gidroliz qilishda ishqorlarning muhim tomoni shundaki, ular yog'larni emulsiyaga uchratish, ya'ni ularni juda mayda tomchilarga aylantirish, suv bilan tegib turadigan yuzalarni anchagina oshirish xususiyatiga ega.

Ishqorsiz sharoitda yog'larni gidrolizlanishini tezlashtiruvchi katalizator sifatida turli xil moddalar taklif qilingan. Bu turdagi katalizatorlar **G.S.Petrov kontakti** deb yuriladi. Yuqori harorat va bosimda yog'larni suvda eruvchanligi ancha ortadi. Bu hodisa yog'larni sanoat miqyosida suv bilan katalizatorsiz gidroliz qilishning asosini tashkil etadi va qarama-qarshi oqim deb yuritiladi.

Sovun olishda kislotalar soda bilan neytrallanadi, stearin olishda esa kislotalar aralashmasi siqiladi, bunda suyuq to'yinmagan kislotalar ketib, to'yingan qattiq kislotalar aralashmasi-stearin qoladi.

Yog'larni gidrogenlash. Qattiq yog'larni suyuq yog'larga nisbatan bir qancha afzalliklari bor. Suyuq yog'lar tez oksidlanadi.

Yog'larni tarkibidagi to'yinmagan yog' kislotalarga vodorod biriktirib, ularni to'yingan yog' kislotalarga aylantirish mumkin.

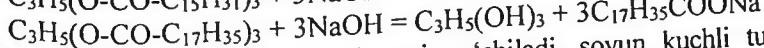
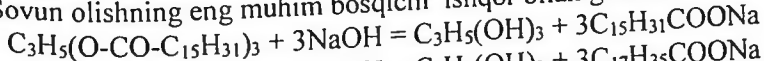


SOVUN OLISH JARAYONI

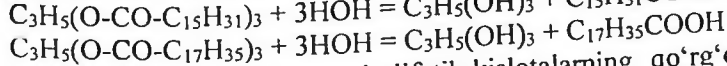
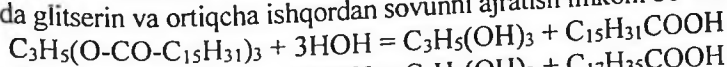
Yuqori alifatik kislota tuzlari **sovun** deb ataladi. Uglerod soni 22 tagacha bo'lgan kislotalarning natriyli va kaliyli tuzlari amaliy ahamiyatga ega bo'lgan sovunlar hisoblanadi. Odatda sovun turli kislotalar tuzi, asosan palmitin va stearin kislota tuzlari aralashmasidir.

Natriyli sovunlar qattiq ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$), kaliyli sovunlar $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOK}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOK}$ esa suyuq holatda bo'ladi. Tibbiyot sovuni (*Sapo medicinalis*) deb ataladigan suyuq kaliy sovun ishlatiladi. Asosan suyuq sovunlar yashil rangga ega bo'lgani uchun yashil sovun (*Sapo viridis*) deb yuritiladi. Uning yashil rangga ega ekanligining sababi metilen sinkasi bilan bo'yaladi. Sovunning tabiiy sariq ranggi bilan ko'k rang yashil rangni beradi.

Sovun olishning eng muhim bosqichi ishqor bilan gidrolizlashdir.



Gidroliz tugagandan keyin osh tuzi qo'shiladi, sovun kuchli tuz eritmasida erimaganligi uchun yuzaga massa holda ajraladi. Ushbu jarayon asosida glitserin va ortiqcha ishqordan sovunni ajratish imkoni bo'ladi.



Qo'rg'oshinli sovunlar yuqori alifatik kislotalarning qo'rg'oshinli tuzlaridir. Masalan $(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2\text{Pb}$ tibbiyotda plastir nomi bilan yuritiladi.

Sovunlarning yuvuvchi ta'sirining asosiy sababi, sovun molekulalarining yog' va suv fazasi orasidagi sathda bir yo'nalashda joylashishidir. Sovun molekulasida uzun uglerod atomlari zanjiridan iborat bo'lib, uning karboksil guruhi saqlagan bir tomoni suv fazasiga, uglerod radikali tutgan tomoni esa yog' tomon yo'nalgan bo'ladi. Bir qancha molekulalar bir xil yo'nalishda joylashib qavat hosil qiladi.

Molekulalarning shunday yo'nalishi, yog' tomchilari atrofini yupqa parda bilan o'rab, turg'un emulsiyani vujudga keltiradi.

ALOHIDA VAKILLARI

STEARIN KISLOTA – yonuvchi qattiq modda bo'lib, 72 °C haroratda suyuqlanadi. Stearin kislota suvda erimaydi. Shuningdek uning o'z-o'zidan alangalanish harorati 290 °C tashkil etadi. Uning yonish issiqligi 10488 kJ/molga tengdir. Stearin kislota yonganda ko'pikli yoki kukunli yog'in o'chiruvchi vositalar bilan o'chiriladi.

OLEIN KISLOTA– yonuvchi suyuqlik bo'lib, 14 °C haroratda suyuqlanadi. Olein kislota suvda erimaydi. Shuningdek uning o'z-o'zidan alangalanish harorati 280 °C tashkil etadi. Uning yonish issiqligi 10370,4 kJ/molga tengdir. Olein kislota yonganda ko'pikli yoki kukunli yog'in o'chiruvchi vositalar bilan o'chiriladi.

KUNGABOQAR MOYI

Tarkibi:

Linol kislota- 46-62 %

Olein kislota 24-40 %

Suvda erimaydi.

O'z-o'zidan alangalanishi 370 °C haroratga teng.

Kukunli va ko'pikli yog'in o'chiruvchi vositalar bilan o'chiriladi.

PAXTA YOG'I

Yonuvchi suyuqlik.

J soni 101-121 ga teng.

O'z-o'zidan alangalanishi 343-380 °C haroratga teng.

Kukunli va ko'pikli yog'in o'chiruvchi vositalar bilan o'chiriladi.

Savol va topshiriqlar

1. Murakkab efirlar qanday nomlanadi?
2. Dimetilsulfatning fizik-kimyoviy xossalarini izohlang.
3. Stearin kislota yong'indan xavfli xossalarini qanday?
4. Olein kislota yong'indan xavfli xossalarini izohlang.
5. Yog'larning olinish usullarini izohlang.
6. Yog'larning tarkibi qanday?
7. Murakkab efirlarning olinish reaksiyalarini yozing.
8. Kungaboqar moyi va paxta yog'larining yong'indan xavfli xossalarini izohlang.
9. Sovunlarni olish reaksiyalarini yozing.
10. Yog'larni gidrogenlash reaksiyasini yozing va reaksiyani izohlang.

14 bob. AMINOKISLOTA VA OQSILLAR

Aminokislotalarning nomenklaturasi va olinish usullari

Karboksil va aminoguruhi saqlovchi organik birikmalarga **aminokislotalar** deyiladi. Oqsillar aminokislotalar qoldig'idan tashkil topganligi sababli, aminokislotalar juda katta ahamiyatga egadirlar.

Aminokislotalarning gomologik qatori aminosirka kislotalardan boshlanadi. Aminochumolikislota mavjud emas. Aminokislotalarni nomlashda emperik va sistematik nomenklaturadan foydalaniladi. Emperik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminokislotalar nomi tegishli kislota nomi oldiga **amino** so'zi qo'shib nomlanadi. Karboksil va aminoguruhlarining holati α -, β -, γ - kabi harflar bilan ifodalaniladi. Sistematik nomenklaturada esa aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi va aminokislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomidan hosil qilinadi.

$\text{HOOC-CH}_2\text{-NH}_2$ aminosirka kislota (aminoetan kislota, glitsin)

$\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ α -aminopropion kislota (2-aminopropion kislota, α -alanin)

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ β -aminopropion kislota (3-aminopropion kislota, β -alanin)

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ γ -aminomoy kislota (4-aminomoy kislota)

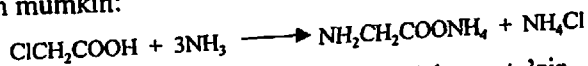
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ α -amino β -oksimoy kislota (2-amino 3-oksibutan kislota)

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.

Aminokislotalarni olinish usullari

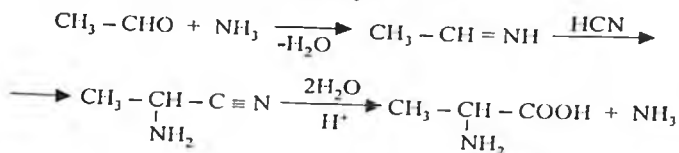
α -aminokislotalarning olinish usullari. α -aminokislotalar muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun ularni olishning bir necha usullar ishlab chiqilgan.

1. Xlor almashgan kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, α aminokislotalarni hosil qilish mumkin:

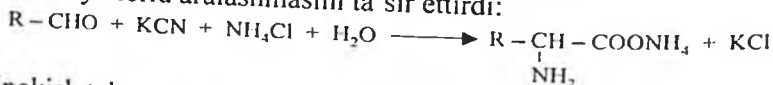


2. Aldegidlarga ammiak va sianid kislota ta'sir ettirib, α -aminokislotalar olinadi. Bunda dastlab aldemin, so'ngra α -

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'rmiga kaliy sianid bilan ammoniy xlorid aralashmasini ta'sir ettirdi:



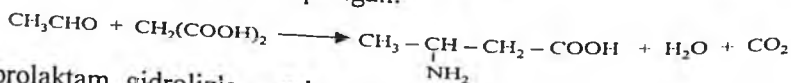
3. Aminokislotalar aralashmasi oqsilni gidrolizlab olinadi. Bunda 25 ga yaqin aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashmadan alohida aminokislotalarni ajratib olish mushkul hisoblanadi. Odatda, bitta yoki ikkita aminokislotalarning miqdori aralashmada katta bo'ladi. Miqdori ko'p bo'lgan aminokislotalarni ajratib olish va tozalash oson bo'ladi.

β -Aminokislotalarning olinish usullari. β -aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib yoki malon kislota yordamida olinishi mumkin.

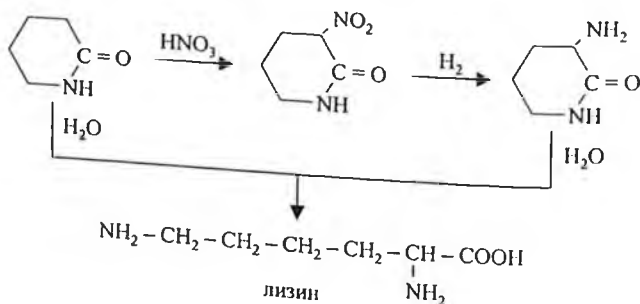
1. To'yinmagan kislotalarga ammiak Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalish bo'yicha birikada:



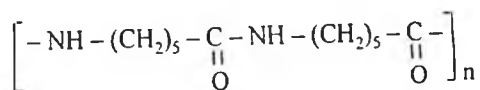
2. β -aminokislotalarning juda ko'pchiligi V.M. Radionov tomonidan malon kislota yordamida sintez qilingan:



3. Kaprolaktam gidrolizlanganda ω -aminokapron kislota, nitrolanadi, so'ng vodorod bilan qaytarib olingan modda gidrolizlanganda lizinni hosil qiladi:



Kaprolaktam polimerlanganda yoki aminokapron kislota polikondensatlanish reaksiyasiga uchratilganda **kapron** hosil bo'ladi.



Aminokislotalarning fizik-kimyoviy xossalari

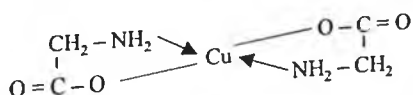
Fizikaviy xossalari. Aminokislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda yaxshi eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Ularning suyuqlanish haroratlari bir-biridan kam farq qiladi.

Bir asosli aminokislotalarning suvdagi eritmaları neytral xarakterga ega. Aminokislotalar ichki tuz (bipolyar ion) $\text{N}^+\text{H}_3 - \text{CH}_2\text{COO}^-$ ko'rinishida mavjud bo'ladi. Ularning bunday tuzilishga ega bo'lishligi fizikaviy tekshirish usullari yordamida aniqlangan. Bipolyar ion kislotali muhitda kation, ishqoriy muhitda esa anion sifatida mavjud bo'ladi. Aminokislota eritmaları izoelektrik nuqtada elektr tokini o'tkazmaydi.

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 ma'zaga egadir.

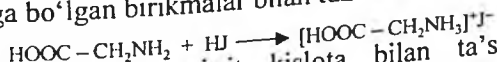
Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar kislotalar va aminlar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladilar. Bundan tashqari, aminokislotalarning o'zlariga xos reaksiyalari ham bor.

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 kislota mis bilan hosil qilgan tuzi ko'k rangga ega.

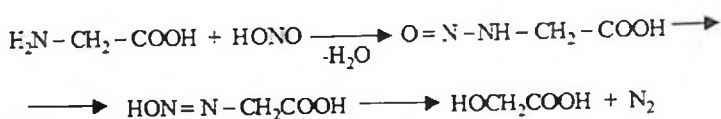


2. Kislotalar kabi aminokislotalar ham murakkab efirlar, galogenangidridlar, amidlar va boshqalarni hosil qiladilar.

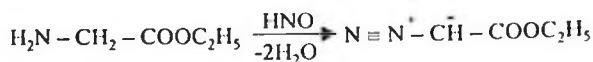
3. Aminokislotalar aminoguruh hisobiga anorganik kislotalar, kislota xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan tuz hosil qiladilar:



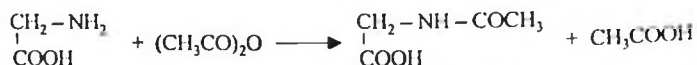
4. Aminokislotalarga nitrit kislota bilan ta'sir ettirilganda oksikislotalarni hosil qiladilar:



Aminokislotalarning efirlariga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda barqaror diazbirikmalar hosil bo'ladi:



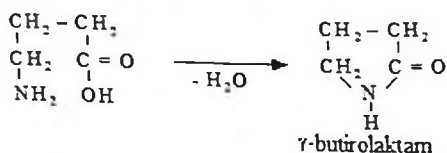
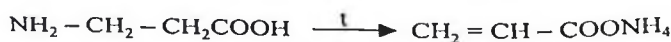
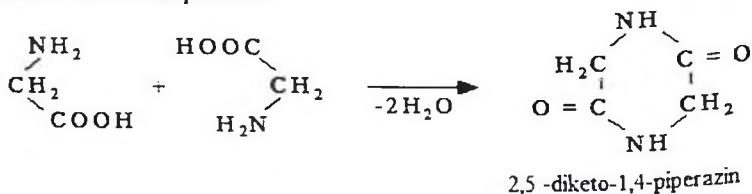
5. Aminokislotalarga kislotaangidridlari va galoidangidridlar bilan ta'sir etilganda aminoguruh atsillanadi:



6. Aminokislotalardagi aminoguruhi alkillash reaksiyalariga kirisha oladi. Bunda ikkilamchi, uchlamchi aminokislotalar va to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi. To'rtlamchi ammoniy asoslarining ichki tuzi aminlar deb ataladi:



7. α -, β -, γ - aminokislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydilar. α - aminokislotalar qizdirilganda diketopiperazinlarni, β -aminokislotalar to'yinmagan kislotalarni, γ - va yuqori aminokislotalar esa laktonlarni hosil qiladilar:



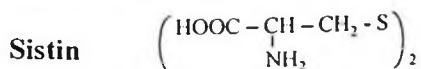
Yuqoridagi reaksiyalar yordamida α -, β - va γ -aminokislotalarni bir-birlaridan farqlash mumkin.

Aminokislotalarning alohida vakillari. Aminosirka kislota (glikokol, glitsin) jelatinani, fibroinni gidrolizlab olinadi. Xlorsirka kislota ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin.

α -aminopropion kislota (α -alanin). (+)-alanin hamma oqsillar tarkibiga kiradi.

α -aminoizokapron kislota (leysin). (+)-leysin ko'pchilik oqsillar, ayniqsa gemoglobin tarkibiga kiradi.

Diaminokapron kislota (lizin), (+)-lizin ayrim baliqlarning ikrasidagi oqsil tarkibiga kiradi. Almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar qatoriga mansub.



Sistin qoldig'i soch, jun, tirnoq, oqsili tarkibiga kiradi.

Oqsillarning tarkibi va xossalari

Oqsillar yoki proteinlar – murakkab, yuqori molekulyar organik birikmalar bo'lib, o'zaro amid bog' bilan bog'langan aminokislotalar qoldiqlaridan tuzilgan. Bir xil oqsil tarkibiga turli xil aminokislotalar kirishi mumkin. Oqsil to'liq gidrolizga uchraganda aminokislotalar hosil bo'ladi.

Inson, hayvon va o'simliklar tanasida oqsillar turli xil vazifalarni bajaradi. Ular tomir, pay, teri, suyak va boshqalar asosini tashkil qiladi, modda almashinish va to'qimalar ko'payishida muhim vazifani bajaradi. Garmonlar, enzimlar, pigmentlar, antibiotiklar, toksinlar oqsil birikmalar bo'lib hisoblanadi. Oqsillar tarkibida uglerod (50-52 %), vodorod (7-8 %), kislorod (20-24 %), azot (15-18 %), oltingugurt (0,5-2 %) foizgacha bo'ladi.

Oqsillar katta molekulyar massaga ega. Masalan, inson qoni zardobi albuminining molekulyar massasi 61500, qon zardobidagi γ -globulinining molekulyar massasi 15300, gemotsianiniki esa 660000 ga teng. Keyingi tekshirishlar oqsillar molekulyar massasini 5000 dan 15-20 mln gacha bo'lishi mumkinligini aniqladilar.

Ko'pchilik oqsillar qattiq holda (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 erishi aniqlangan. Ammo oqsillar organik erituvchilarda erimaydilar. Oqsil eritmaları kolloid xususiyatiga ega bo'lib, dializ usulida tozalanadi. Oqsillar eritmalarida suvda eruvchi organik erituvchilar (spirt, atseton va boshqalar), tuz eritmaları, kislotalar yordamida cho'ktiriladi. Cho'ktrishi vaqtida ko'pchilik oqsillar zanjirining konformatsiyasi o'zgaradi va erimaydigan holatga o'tadi. Bu jarayonga **oqsilning denaturatsiyalanishi** deyiladi.

Ko'pchilik oqsillar qizdirilganda ham denaturatsiyaga uchraydilar. Oqsillar qizdirish vaqtida o'zgarib ketishlari, ularni aniq suyuqlanish nuqtasiga ega emasliklari va haydash mumkin bo'lmaganligi ularni ajratish va tuzilishini aniqlashda qiyinchilik tug'diradi.

Aminokislotalar kabi oqsillar ham amfoterlik xususiyatiga ega.

Izoelektrik nuqtaning holati oqsilning tarkibiga kiruvchi aminokislotalarning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Bu qiymat jelatinada $pH=4,2$; kazeinda $pH=4,6$; tuxum albuminida $pH=4,8$; gemoglobinda $pH=6,8$; bug'doy gliadinida $pH=9,8$; klupeinda $pH=12,5$ ga teng.

Oqsillarni kislota – asosliklaridagi farqdan foydalanib ularni elektroforez usuli bilan ajratiladi. Barcha oqsillar optik faollikka ega. Ko'pchilik oqsillar yorug'likning qutblanish tekisligini chapga buradi.

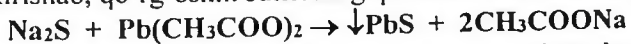
Oqsillarni aniqlashda bir qator rangli reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir:

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 rangni 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 eritmaları ta'sir ettirilsa, binafsha rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya peptid bog'li hamma moddalarda sodir bo'ladi. Agar mis sulfat tuzi ortiqcha miqdorda olinsa, hosil bo'ladigan ko'k rangli mis-(II)-gidroksid binafsha rangni niqoblab, ko'rinishiga halaqit beradi.

3. Oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalarga sifat reaksiyasi. Tarkibida oltingugurt saqlagan α -aminokislotalar sistein, sistin, metionin bor oqsillar eritmasini ortiqcha natriy gidroksidi eritmasi bilan qaynatilib, so'ngra unga bir necha tomchi qo'rg'oshin atsetat eritmasi qo'shilsa eritma qo'ng'ir-qora rangli bo'ladi yoki qora cho'kma hosil

bo'ladi. Bunda oqsil tarkibidagi bo'sh bog'langan oltingugurt ishqor ta'sirida natriy sulfid hosil qiladi. Natriy sulfid qo'rg'oshin atsetat bilan reaksiyaga kirishib, qo'rg'oshin sulfidning qora cho'kmasi hosil qiladi:



4. Erlix reaksiyasi. Triptofanni aniqlash uchun uning eritmasiga sulfat kislota ishtirokida para-dimetilaminobenzaldegid qo'shiladi. Bunda eritma **qizil-binafsha rangga** kiradi. Boshqa α -aminokislotalar bunday reaksiyani bermaydi. Ushbu reaksiyadan foydalanib, oqsilning parchalanish mahsulotlarida triptofan miqdori aniqlanadi.

5. Millon reaksiyasi. Oqsillarga simob nitratning nitrat kislotadagi eritmasi bilan ta'sir etilganda **qizil rang** hosil bo'ladi. Bu reaksiya tuzilishida fenol qoldig'i tutgan (tirozin bo'lgan) oqsillar uchun xosdir.

Oqsillarning sinflanishi. Oqsillar ikki guruhga **proteinlar** (oddiy oqsillar) va **proteidlar** (murakkab oqsillar) ga bo'linadilar. Proteinlar gidrolizlanganda faqat aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Proteidlar gidrolizlanganda esa aminokislotalar bilan birga fosfor kislota, glyukoza, geterotsiklik birikmalar va boshqalar hosil bo'ladi.

Proteinlar eruvchanligi va izoelektrik nuqtaning holatiga qarab quyidagi guruhlariga bo'linadi:

Albuminlar. Suvda eriydi, qizdirilganda erimaydilar. Tuzlarning to'yingan eritmalari ta'sirida cho'kadilar. Nisbatan katta bo'lmagan molekulyar massaga ega. Gidrolizlanganda katta miqdorda glikol hosil bo'ladi. Tuxum, qon, sut oqsillar tarkibida uchraydilar.

Globulinlar. Suvda erimaydi. Tuzlarning suyultirilgan eritmalarida eriydilar. To'yingan eritmalari ta'sirida cho'kadi. Qizdirilganda iviydi. Tuxum, sut, non, o'simlik urug'lari tarkibida uchraydilar. Zardob molekulasining molekulyar og'irligi 150000 bo'ladi.

Protaminlar. Kuchli asosli xususiyatga ega bo'lib, tarkibida oltingugurt bo'lmaydi. Oddiy aminokislotalardan tarkib topgan va kichik molekulyar massaga ega. Baliq ikresi, jinsiy garmonlar tarkibida uchraydilar.

Gistonlar. Kuchsiz asos xossasiga ega ega bo'lib, ko'pchilik murakkab oqsillar tarkibiga kiradilar.

Skleroproteinlar. Suvda, tuzlar, kislota va ishqorlar eritmalarida erimaydilar. Bu guruh oqsillar teri, jun, suyak, tirnoq, soch, ipak fibroini tarkibida uchraydilar. Ularning tarkibida ko'p miqdorda oltingugurt mavjud bo'ladi.

Proteidlar. Proteidlar oqsilsiz qismning tarkibiga ko'ra quyidagi guruhlariga bo'linadilar.

Nukleoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar, asosan gistonlar va protaminlar bilan nuklein kislotalar hosil bo'ladi. Nuklein kislotalar o'z navbatida uglevodlar, fosfor kislota va geterotsiklik birikmalarga gidrolizlanadilar. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydilar, kislotalarda erimaydilar. Ular protoplazmalar, to'qimalar va viruslar tarkibiga kiradilar.

Fosforproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan fosfor kislota hosil bo'ladi, kuchli kislotalik xususiyatiga ega. Kislotalar ta'sirida iviydi. Ularga sut kazeiniga taalluqlidir.

Glyukoproteidlar. Ular gidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan uglevodlar hosil bo'ladi. Suvda erimaydi. Suyultirilgan ishqor eritmalarida eriydi. Neytral xususiyatga ega. Qizdirilganda ivimaydi.

Xromoproteidlar. Hidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan rangli moddalarni hosil qiladi. Ularga qon gemoglobini misol bo'ladi. Murakkab oqsillarning boshqa guruhleri ham ma'lum.

Oqsillarning tuzilishi. Oqsillar kislota yoki ishqorlarning suyultirilgan eritmali bilan qizdirilganda gidrolizga uchraydilar. Buning natijasida α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Ayrim aminokislotalar bunda o'zgarib ketadilar.

Proteolitik fermentatemi fermenti, (proteazalar), pepsin (oshqozon fermenti), tripsin (oshqozon osti temiri fermenti), peptidazalar (ichak fermentlari) oqsillari uchun kuchli gidrolitik vositalar bo'lib xizmat qiladilar. Har qaysi ferment alohida aminokislotalardan hosil bo'lgan peptid bog'ni parchalaydi.

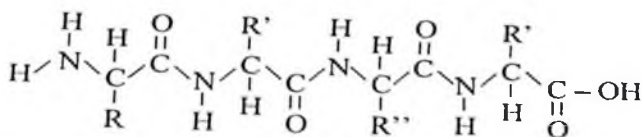
Hozirgi vaqtda ko'plab murakkab bo'lmagan oqsillar aminokislotalar tarkibini aniqlaydigan usullar mavjud. Bular orasida xromatografiya alohida ahamiyat kasb etadi.

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 keltirib 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 bog'** bilan bog'langan. Oqsillarni aminokislotalar qoldig'idan peptid bog' hosil qilib tuzilganligi haqida 1907 yilda Z.Fisher va Gofiyeystorlar fikr bildirganlar. Bir aminokislotaldagi karbosiklik guruh qo'shni aminokislotalning aminoguruhi bilan ta'sirlanib, amid hosil qiladi. Alohida peptid qismlari bir-birlarida – $\text{NH} - \text{CO} - \text{CHR}$ – dagi yon zanjirdagi guruh (R) lar bilan farq qiladilar:



Shuni aytish lozimki, 100 gacha aminokislota qoldig'i saqlagan birikmalar peptidlar 100 tadan ortiq aminokislota qoldig'i saqlagan birikmalar **oqsillar** deb ataladi..

Aminokislotalarning birikish tartibi ularning ikki tarafida molekullarni ajratib olish bilan aniqlanadi. Buning uchun aminokislotalar gidrolizga barqaror bo'lgan birikmalarga aylantiriladilar. Shu usul bilan ko'pchilik oddiy oqsillar insulin, ribonukleazalar va boshqalarning tuzilishlari aniqlangan. Juda ko'p oqsillar uchun aminokislotalarning qaytarilish tartibi aniqlangan.

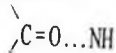
Murakkab oqsillar yoki polipeptidlardagi aminokislotalarning bog'lanish tartibini aniqlashda ular avval qisman gidrolizga uchratiladilar va gidrolizga uchragan molekullarning «**ulanish**» joylari aniqlanadi.

Hozirgi vaqtda oqsillarning aminokislota tarkibi maxsus xromatograflar yordamida aniqlanmoqda. Oqsillarning aminokislota qoldiqlaridan peptid bog' hosil qilib bog'lanishiga ularning **birlamchi tuzilishi** deyiladi. Uglevodlardan farq qilib, oqsillarning birlamchi tuzilishi har qaysi organizm uchun o'ziga xos tuzilishga ega bo'ladi. Masalan, insulin gormoni 51 ta α - aminokislota qoldig'idan 2 ta zanjir hosil qilgan va disulfid ko'rigi hosil qilib tuzilgan bo'lib, turli jonzorlarda turlicha tarkibga ega bo'ladi.

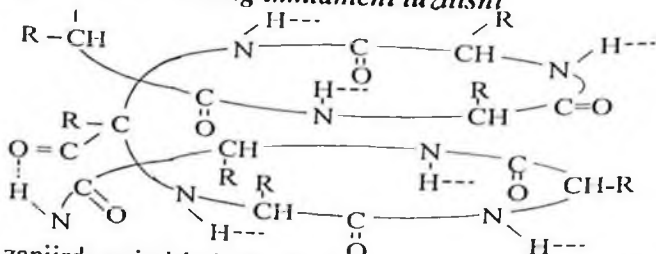
Oqsillarning ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi

Oqsil molekulasining birlamchi tuzilishi ularning hamma xossalari tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirning fazoda joylanishi alohida ahamiyat kasb etadi. Valent burchaklarga va aminokislota qoldiqlarining o'zaro joylashuviga mos ravishda polipeptid

zanjir odatda spiralsimon buralgan bo'ladi. Bu oqsil molekulasini tuzilishining ikkinchi tartibi yoki oqsillarning **ikkilamchi tuzilishi** deyiladi. Spiralning mustahkamligi uning qo'shni o'ramlaridagi **CO** va **NH** guruhlar orasida vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi bilan aniqlanadi.



Oqsil molekulasining ikkilamchi tuzilishi



Polipeptid zanjirida spiral holatda o'ralgan aminokislota radikallari spiralning tashqi tomoniga yo'nalgan bo'ladi. Bu esa **uchlamchi tuzilishning** hosil bo'lishi uchun ahamiyatli. Oqsil molekulasidagi ayrim ferment (bo'lak)larning o'zaro ta'sirlashuviga uning uchlamchi tuzilishi deyiladi. Hamma vaqt ham barcha polipeptid zanjirlar spiralsimonlashmagandir. Turli oqsillar har xil darajada chpirallanganligi bilan ifodalanadi. Oqsillarda spirallanish darajasi **11** dan **100 %** foizgacha bo'lishi aniqlangan.

Ba'zi bir oqsillar, masalan, soch keratini cho'zilgan α -spirallar shakli chiziqsimon shaklga yaqinlashadi. Qo'shni molekulalar orasida 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 **-COOH**-guruhlar bilan amino **-NH₂**-guruhlar tuz ko'prigini, oltingugurt atomlari disulfid **-S-S-** ko'priklarni hosil qiladi. Gidroksil **-OH-** va karbokisl **-COOH-** guruhlar murakkab efir ko'priklarini hosil qiladi. Ya'ni polipeptid zanjirdagi funksional guruhlar o'zaro ta'sirlanib, fazoda ma'lum shaklni egallaydilar, oqsilni uchlamchi tuzilishini hosil qiladilar. Uchlamchi tuzilishning fazoda joylashuvi o'ziga xos biologik faollikni ifodalaydi.

Bir nechta uchlamchi tuzilishga ega bo'lgan polipeptidlardan tashkil topgan birikmalarga **to'rtlamchi tuzilishli** oqsillar deyiladi.

Molekulasidagi hamma uchlamchi tuzilishli polipeptid zanjirlari birgalikda yagona oqsil moddaning xususiyatini aks ettiradi. To'rtlamchi tuzilish alohida-alohida polipeptid zanjirlar orasidagi vodorod bog'lanishlar va gidrofob o'zaro ta'sirlanishlar hisobiga saqlanib turadi. Oqsillar yuqori shaklda rivojlangan organik birikmalardir.

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 har bir bosqichda peptid hosil bo'lish unumi dastlabki mahsulotga hisoblanganda $0,9^{10} \cdot 100 = 12\%$ foizini tashkil etadi.

Oddiy polipeptidlar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, spirtda esa deyarli erimaydi. Polipeptidlar oqsillar kabi inson, hayvon va o'simliklar hayot faoliyatida muhim rol o'ynaydi. Ular oqsillarning qismli gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Polipeptidlarning sintezi turli usullar bilan amalga oshirilishi mumkin. Bu usullardan eng oddiylarini E. Fisher va Abdergaldenlar asrimizning boshlarida taklif etganlar. Keyingi yillarda murakkab polipeptidlarni olishga imkon beradigan yangi usullar yaratildi.

Polipeptidlarning sintezi uch bosqichda amalga oshiriladi.

1. Amin- yoki karboksil guruhi himoyalangan aminokislotalarni hosil qilish.

2. Peptid bog'lar hosil qilish.

3. Himoyalovchi guruhni ajratib olish.

Birinchi bosqich. Amino- yoki karboksil guruhini vaqtincha himoyalash aminokislotalarni kerakli tartibda ketma-ket birlashtirish imkonini beradi. Ikki asosli aminokislotalar uchun qo'shimcha ikkinchi karboksil guruhini himoyalash, diaminokislotalar uchun esa qo'shimcha ikkinchi aminoguruhni himoyalash va sulfidril (SH-) guruh saqlovchi aminokislotalar uchun esa bu guruhni himoyalash talab etiladi. Himoyalovchi guruhlar sintez sharoitiga barqaror bo'lishlari, ularni kiritilishi aminokislotalarda ratsemat hosil qilmasligi kerak. Aminoguruhlarni himoyalash uchun quyidagi guruhlardan foydalaniladi.

Karbobenzoksil guruh – $C_6H_5CH_2OCO-$. Bu guruh karbobenzooksil-xlorid – $C_6H_5CH_2OCOCI$ yordamida kiritiladi va

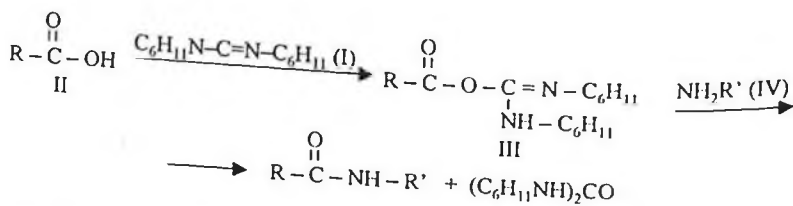
katalitik gidrogenlash yoki ammoniy bromidning suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

n-toluolsulfanil (tozil) $n\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$ guruhi. Bu guruh **n-toluolsulfoxlorid** $n\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-Cl}$ yordamida kiritiladi va vodorod yodid hamda fosfoni yodid aralashmasi yordamida ajratiladi.

Trifenilmetil $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S-}$ guruhi **trifenilxlormetan** $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SCI}$ yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash orqali ajratib olinadi. Karboksiguruhini himoyalash uchun asosan ular metil-uchlamchi butil, etil-, benzil efirlariga, amidlar, gidrazidlarga aylantiriladilar. Sulfogidril guruhini himoyalashning eng qulay usuli uning vodorodini benzil guruhiga aylantirish hisoblanadi, bu guruh natriy metallining suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida juda oson ajratib olinadi.

Ikkinchi va uchunchi bosqichlar.

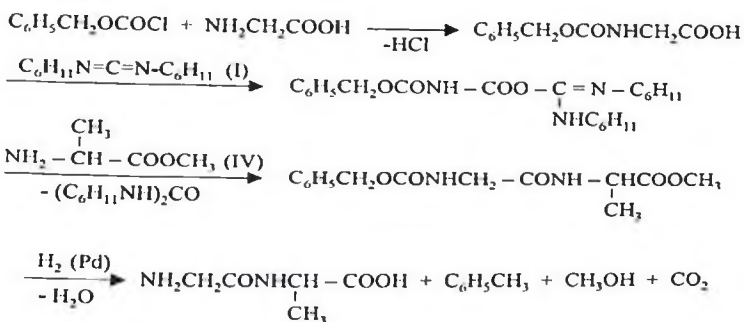
Yuqori polipeptid va oqsillar sintezida juda ko'p usullardan foydalaniladi. Bu usullar orasida karbodiimid usuli eng qulay usul hisoblanadi. **Ditsiklogeksil** – garbondiimid (I) komponentning konsentrlangan eritmasiga qo'shiladi. Aminoguruhi himoyalangan aminokislota (II) bilan ta'sir etish natijasida o-atsillangan ditsiklogeksilmocheivna (III) hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan birikma (III) juda osonlik bilan aminokislota efiri (IV) bilan ta'sirlanadi va dipeptid (V) ni hosil qiladi. Qiyin eriydigan ditsiklogeksilmochevina (VI) peptid tarkibidan oson ajratib olinadi:



Bu yerda R-aminokislota radikali.

Aminoguruh karboksixlorid – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCI}$ yordamida himoyalaniishi mumkin. Benziloksikarbonil guruhi katalitik qaytarilish orqali oson ajratib olinadi.

Barcha o'zgarishlar ketma ketligini quyidagi sxema orqali ifodalash mumkin:



Yangi usullardan foydalanish natijasida oqsillar sintezida sezilarli muvoffaqiyatlarga erishildi. 1954 yildan boshlab murakkab polipeptidlarni oʻzida saqlanib qator garmonlar sintez qilina boshlandi. 8 ta aminokislota qoldigʻidan tashkil topgan garmon oksitotsin, 30 ta aminokislota qoldigʻidan tashkil topgan insulin garmoni va boshqalar sintez usulida hosil qilindi.

Oʻsimliklar organizmida oqsillar anorganik birikmalardan enzimlar yordamida; hayvon va insonlar organizmida esa aminokislotalardan sintez qilinadilar.

Inson yoki hayvon organizmlari almashtirib boʻlmaydigan aminokislotalarni yetarli miqdorda qabul qilmasligi turli kasalliklar kelib chiqishiga sabab boʻladi.

Fermentlar

Fermentlar hujayrada organik birikmalarning sintezi va parchalanishida mahsus biokatalizatorlar vazifasini bajaradilar. Fermentlar katalizatorlar sifatida juda katta faollikni namoyon qiladilar. Ular tashqi taʼsirga oʻta sezgir boʻladilar.

Fermentlar oʻzlarining kimyoviy tabiatlariga koʻra oddiy yoki murakkab oqsillardan tashkil topganlar. Ularning oqsil boʻlmagan qismini metall ionlari yoki organik birikmalar 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) xizmat qiladi. Fermentlar harakatiga halaqit qiluvchi moddalar ham maʼlum boʻlib, bular **fermentativ ingibitor** deb ataladi.

Fermentlar ioni ular ta'sirida o'zgaruvchi substratga azo-qo'shimchasi qo'shish orqali keltirib chiqariladi (peptidaza, karboksilaza, metaza, amilaza va boshqalar). Fermentlarni nomlashda empirik va sistematik nomenklaturadan ham foydalaniladi.

Fermentlarni o'rganish biologiya, fiziologiya va biokimyodan tashqari kimyo sanoati uchun ham katta ahamiyatga ega. Juda ko'p fermentlar hujayradan tashqarida ham faollik ko'rsatadilar. 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, terini oshlashda va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi.

Savol va topshiriqlar

1. α -, β -, γ -aminokislotalarni qaysi reaksiyalar yordamida bir-biridan farqlash mumkin?
2. Aminokislota tarkibidagi aminoguruh sonini qanday aniqlasa bo'ladi?
3. Bipolyar ion nima?
4. Aminokislotalarning amfoterlik xossasi va izoelektrik nuqtasi deganda nimalar tushiniladi?
5. Aminokislota tarkibidagi karboksil guruh sonini qanday qilib aniqlasa bo'ladi?
6. Oddiy va murakkab oqsillar tarkibi qanday?
7. Oqsillarni aniqlash reaksiyalarini izohlang?
8. Albuminlar tarkibi qanday tuzilgan?
9. Protaminlar tarkibi qanday tuzilgan?
10. Skleroproteinlar tarkibini qaysi moddalar tashkil etadi?
11. Fermentlar tarkibini izohlang?

15 bob. POLIMERLAR

Polimerlarning rivojlanish tarixi

Yuqori molekulyar birikmalarning kimyosi bir necha yuz ming atomlardan tuzilgan makromolekulalarni tuzilishi va xossalarini o'rganadi. Umuman polimerga quyidagicha ta'rif beriladi:

Polimerlar - yunoncha so'z bo'lib, (**polymers** – ko'p zanjirli qismlardan tashkil topgan) molekulari bir yoki necha turli guruhlardan tashkil topgan yuqori massali birikmalardir. Yuqori molekulyar birikmalar organik va anorganik polimerlarga bo'linadi. Polimerlarning molekulyar massalari 5000 dan bir necha million uglerod birligiga ega bo'ladi. Misol uchun polimerlar zanjirining uzunligi 1500-2000 monomerdan iborat polietilenni olib qarasak, bunday polietilen qattiq va egiluvchan plastik material bo'lib, undan turli xil idish-tovoq, shisha idishlar, trubkalar olish mumkin. Polietilen zanjirining uzunligi 5000 monomerdan ortiq bo'lganda esa undan quyma buyumlar, qattiq trubalar, puxta va pishiq iplar olish mumkin. Shunday ekan, polimerlar sanoat hamda qishloq xo'jaligida muhim ahamiyatga ega bo'ladi.

Polimerlar ikkita sinfga bo'linadi:

1. Tabiiy polimerlar - biopolimerlar (oqsillar, garmonlar, fermentlar, kraxmal, nuklein kislotalar)
2. Sintetik polimerlar (polietilen, polipropilen, fenolformaldegid smolasi)

XX asrning ikkinchi yarmidan boshlab polimerlarni sintez qilishning yangi usullari ishlab chiqila boshladi. Birinchi usulida asosan, polimerga qo'shimcha monomerni kimyoviy payvandlash orqali olinadi. Bu usulda polimerning chiziqli molekulasining yon tarmoqchasiga qo'shimcha monomer payvandlanadi. Ikkinchi usulda esa, ikki tayyor polimer zanjiri kuchli mexanik ta'sir ostida uzib, makromolekulalarni birlashtirib, yangi polimer modda sintez qilinadi. Bu usulda olingan polimer modda kimyoviy bardoshliligi, elektr o'tkazmasligi, puxtaligi bilan farq qiladi.

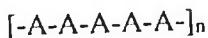
Polimerlar zanjirininin tuzilishiga qarab: karbozanjirli va geterozanjirli turlarga bo'linadi.

Karbozanjirli polimerlar asosiy zanjiri faqat ugleroddan iborat hisoblanib, $(-C-C-C-C-C-C-C-)$ tuziladi. Bunday moddalarga grafit va olmos misol bo'ladi.

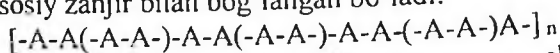
Geterozanjirli polimerlar molekulasida ugleroddan tashqari kislorod, azot, fosfor, oltingugurt, kremniydan tuziladi. Bunday moddalarga oqsil, lignin, poliefirlar kiradi.

Polimerlarning tuzilishi:

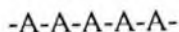
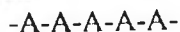
1. **Chiziqsimon polimerlar**-molekulalarida har bir elementar qism A ikkita qo'shni qism bilan bog'lanib, tarmoqlanmagan zanjirni hosil qiladi. Bunday polimerlardan pishiq tolalar va plyonkalar hosil qilish mumkin.



2. **Tarmoqlangan polimerlar**-asosiy zanjirdagi 1 qismi 3 ta qo'shni qism bilan bog'langan bo'lib, bu qismlar orqali yon zanjir asosiy zanjir bilan bog'langan bo'ladi:

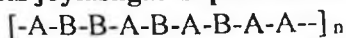


3. **Fazoviy tuzilishga ega polimerlar**-uzun chiziqsimon makromolekulalar zanjirlari bir-biri bilan kimyoviy bog'lar orqali bog'langan bo'ladi.

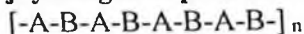


Bundan tashqari sopolimerlar ham ma'lum tuzilishga ega bo'lib, to'rtta tipga bo'linadi:

1. **Qismlari tartibsiz joylashgan sopolimerlar:**



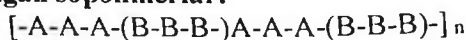
2. **Qismlari tartibli joylashgan sopolimerlar:**



3. **Blok sopolimerlar:**



4. **Tarmoqlangan sopolimerlar:**



Polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari

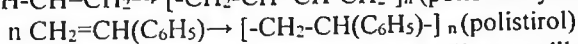
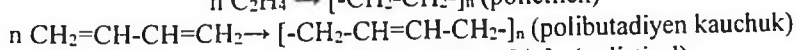
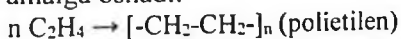
Polimer moddalar polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari asosida hosil bo'ladi.

Polimerlanish reaksiyasi — quyi molekulali modda monomerlarining kovalent bog' orqali birikib, makromolekulalar hosil qilish jarayonidir. Polimerlanish reaksiyasi asosida qo'shimcha mahsulot

hosil bo'lmaydi. Polimerlarda takrorlanadigan monomerlar soni polimerlanish darajasi deyiladi va «n» harfi bilan belgilanadi.

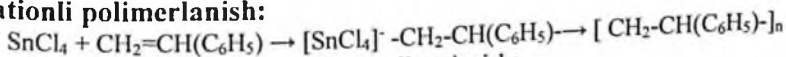
Polimerning nomi monomerning nomiga «poli» so'zi qo'shib aytiladi. Masalan, $[-CH_2-CH_2-]_n$ - polietilen, $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$ - polipropilen,

$[-CH_2-CHCl-]_n$ - polivinilxlorid va hokazo. Ularning olinishi quyidagi reaksiyalar asosida amalga oshadi:

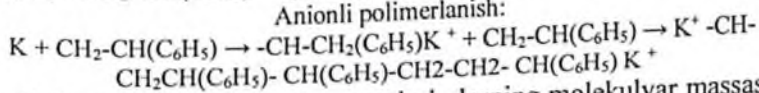


Polimerda qatnashuvchi faol markazlar ionli va radikalli bo'ladi. Radikalli polimer zanjirli mexanizm bo'yicha boradi. Erkin radikal oraliq mahsulotlarning vazifasini o'taydi. Etilen, vinilatsetat, akrilonitril, metakrilat, stirol shunday monomerlarga kiradi. Ionli polimerda oraliq faol mahsulot ionlar, ionlar juftidan iborat. Ionli polimer bosqichli va zanjirli reaksiya asosida boradi. Zanjirli polimerlar kationli va anionli bo'ladi. Masalan:

Kationli polimerlanish:

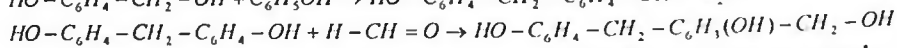
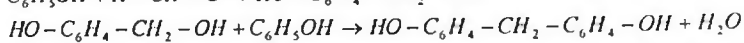
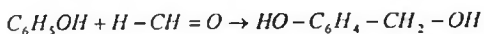


Anionli polimerlanish:



Polimerlarning kimyoviy xossalari ularning molekulyar massasiga, funksional guruhlariga bog'liq bo'ladi. Polimerlar yuqori haroratda parchalanadi hamda buning natijasida qattiq koks va shunga o'xshash gazlar hosil bo'ladi. Agar polimer 1500 °C haroratgacha parchalansa **chala parchalanish** deyiladi. Bunda H_2 , CO , HCl hosil bo'ladi. Polimerlar 3000 °C haroratda monomerlarga parchalanadi. Tajribalar asosida shu aniqlanganki, 1 kg polimerning yonishiga 1 kg yog'och yonishiga nisbatan 1,5 - 2 barobar ko'proq havo zarur bo'ladi.

Polikondensatlanish reaksiyasi - bu quyi molekulyar moddalardan polimerlarning hosil bo'lish jarayoni bo'lib, unda qo'shimcha moddalar suv, vodorod xlorid, ammiak hosil bo'ladi. Polikondensatlanish reaksiyasi asosida plastmassalar olishda keng qo'llaniladi. Reaksiya jarayoni kislota yoki ishqor katalizatorlari ishtirokidagi qizdirish yo'li bilan boradi. Masalan fenol chumoli aldegid (formaldegid) bilan birikkanda olingan mahsulotga fenol so'ngra yana formaldegid ta'sir ettiriladi:



Masalan, polistirolni olib qarasak, uni 400 °C yuqori haroratda yonganida, etilen, benzol, stirol etil benzol ajraladi. Bunday zaharli moddalar inson sog'ligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi.

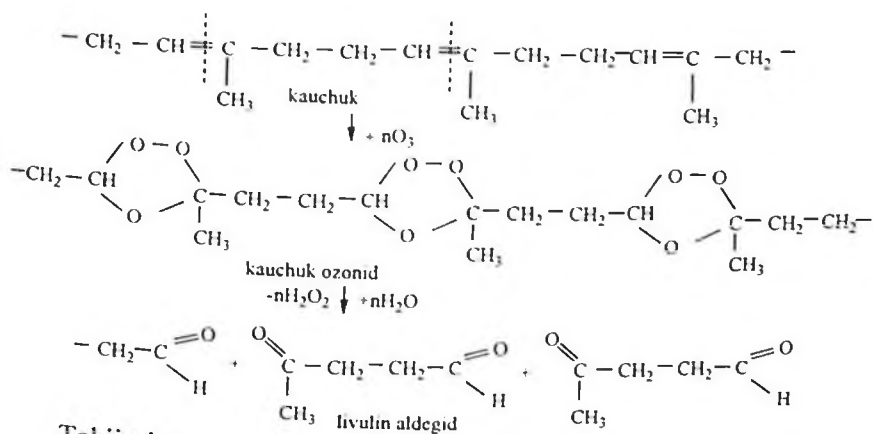
Quyidagi jadvalda polimerlarning o'z-o'zidan alangalanish hamda yonish haroratlarini ko'rib chiqamiz:

№	Polimerning nomi	Polimerning formulasi	O'z-o'zidan alangalanish harorati (°C)	Yonish issiqligi. kj/mol
1.	Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$	380	48586
2.	Polipropilen	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	325-388	44000
3.	Polistirol	$[-CH_2=CH(C_6H_5)-]_n$	484-496	39800-40700
4.	Polivinil xlorid	$[-CH_2-CH(Cl)-]_n$	454-495	18000-20700

Polimerlarning fizik – kimyoviy xossalari

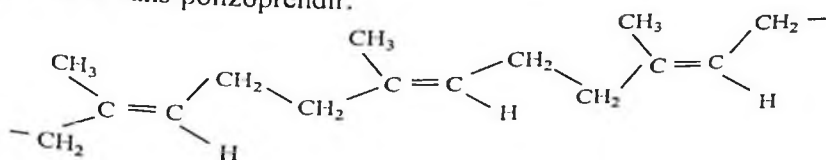
Tabiiy kauchuk. Tabiiy kauchuk tropik mamlakatlarda o'sadigan ba'zi daraxtlarning sutsimon shirasidan olinadi. Masalan, Janubiy Amerikada o'sadigan geveya, gwayulla daraxtlari va O'rta Osiyoda o'sadigan ko'k sagiz, tog' sagiz o'simliklar ana shunday o'simliklar jumlasiga kiradi. Janubiy Amerikaliklar gveya daraxtining shirasini «kaocho» - daraxtining «ko'z yoshi» deganlar, shu sababli kauchuk nomi saqlanib qolgan.

Tabiiy kauchukning kimyoviy tuzilishini asosan Garries o'rgangan bo'lib, izopren molekularidan tashkil topganligi aniqlangan. Buning uchun kauchuk ozonlash reaksiyasiga uchratilgan, so'ngra hosil bo'lgan modda parchalanganda izopren oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan levulin aldegid olingan:



Tabiiy kauchukning molekulyar og'irligini Shtaudinger tekshirgan va 200000 bilan 400000 orasida bo'lishini aniqlagan.

Keyingi tekshirishlarga ko'ra, tabiiy kauchuk izoprenning (2-Metil butadiyen-1,3) ikki xil fazoviy izomer polimeridan tashkil topganligi aniqlandi. Fazoviy izomerning birinchisi sis-polizopren bo'lsa, ikkinchisi trans-polizoprendir.



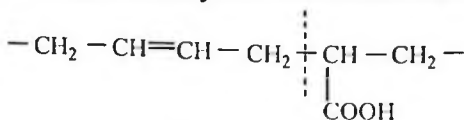
trans-polizopren

Trans-polizoprendan iborat **tabiiy kauchuk guttapercha** deyiladi. Guttapercha sof holda elektr simlarini qoplashda, elim tayyorlashda va hokazolarda ishlatiladi. Hozirgi vaqtda tabiiy kauchuklar o'rinda ishlatiladi bo'ladigan sintetik kauchuklar ishlab chiqildi. Masalan, guttapercha o'rinda sintetik kauchuk – nayrit NT, sis-polizopren kauchuk o'rinda ishlatiladigan sintetik izopren kauchuk va hokazolar olinadi. Ammo, shunday bo'lsa ham hanzugacha tabiiy kauchuk texnikada o'z qimmatini yo'qotgani yo'q.

Sintetik kauchuklar. Sintetik kauchuklarning kimyoviy tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari tabiiy kauchuknikidan tubdan farqlanishi mumkin. Shuning uchun ham ba'zi sintetik kauchuklarning xossalari tabiiy kauchuknikidan afzaldir. Masalan, kauchuk sintez qilinganda uni sovuqqa chidamli, gaz o'tkazmaydigan, benzin hamda yog' ta'siriga chidamli qilish mumkin.

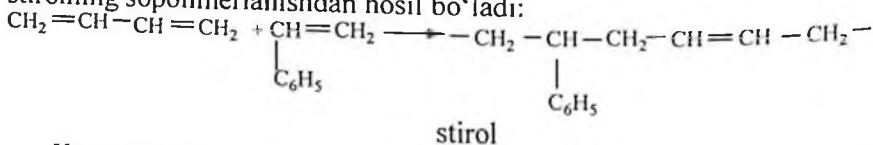
Quyida ba'zi sintetik kauchuklar bilan qisqacha tanishib o'tiladi.

Natriybutadiyen kauchuk. Birinchi marta akademik S.V. Lebedev 1,3-butadiyenni polimerlanish reaksiyasiga uchratib sintetik kauchuk hosil qildi va u butadiyen sintetik kauchugi deb ataladi. Keyingi yillarda butadiyendan stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan va sovuqqa chidamli, cho'ziluvchan, mustahkam, kam yemiriluvchan xossalarga ega kauchuklar olindi. Bunday kauchuk avtomashina g'ildiraklari olishda ishlatiladi. Undan tashqari kauchuk tarkibiga karboksil guruhlar kiritilib, uning metallga yopishqoqlik xususiyatlari birmuncha oshirildi.



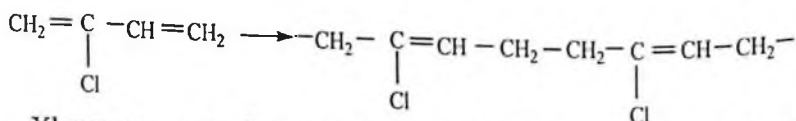
karboksilat kauchuk

Butadiyen-stirol kauchugi. Bunday kauchuklar butadiyen bilan stirolning sopolimerlanishdan hosil bo'ladi:



Kauchukning xossasi reaksiyaga kirishuvchi komponentlarning nisbatiga va haroratiga bog'liq. Masalan, 10 qism butadiyen, 90 qism stirol bilan reaksiyaga kiritilsa va reaksiya $50^\circ C$ haroratda olib borilsa, vazni yengil kauchuk olinadi. Reaksiya $+50^\circ C$ haroratda olib borilganda esa yemirilishga chidamli kauchuk hosil bo'ladi.

Xloropren kauchuk. Bu kauchuk 2-xlor-1,3-butadiyen xloroprenning polimerlanishi natijasida hosil bo'ladi:



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

Shunday ekan, hozirgi vaqtda polimerlardan quyma buyumlar, lak va bo'yoqlar, mexanik ta'sirlarga chidamli metallar, puxta va pishiq plastmassalar (elektr tokini va issiq-sovuqni o'tkazmaydigan, mexanik mustahkam moddalar), yuqori haroratlarda ham qayishqoqligini

yo'qotmaydigan rezina kauchuklar olishi xalq xo'jaligi hamda sanoat uchun zaruriy vosita hisoblanadi.

Polimerlarning ayrim vakillarining xossalari

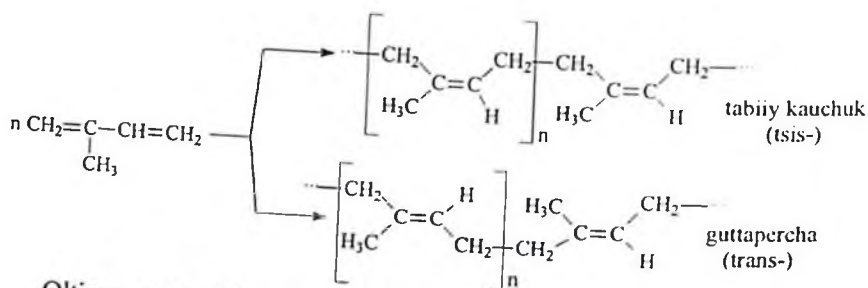
Polietilen – ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) yonuvchi polimer hisoblanadi. Uning aerogelini o'z-o'zidan alangalanish harorati 380°C tashkil etib, yuqori portlash bosimi 600 kPa ga teng. Shuningdek, uning yonish issiqligi 46588 kJ/mol ni tashkil etadi. Polietilen yonganda tarkibida qo'shimcha moddalar erigan sochma suv bilan o'chiriladi.

Politetraftoretillen – ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) qiyin yonuvchi termoplastik smola hisoblanadi. Uning aerogelini o'z-o'zidan alangalanish harorati 570°C tashkil etadi. Shuningdek, uning yonish issiqligi -33 kJ/mol ga teng. Politetraftoretillen yonganda kukunli yoki ko'pikli yong'in o'chiruvchi vositalar bilan o'chiriladi.

Polistirol-($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$) yonuvchi oq kukun. Uning suyuqlanish harorati 240°C ga teng. Polistirol aerogelining alangalanish harorati $345-360^\circ\text{C}$, o'z-o'zidan alangalanish harorati esa $484-496^\circ\text{C}$ ga teng ekanligi aniqlangan. Polistirolning yuqori portlash bosimi 690 kPa ga tashkil etadi. Shuningdek, uning yonish issiqligi $39800-40700\text{ kJ/mol}$ ga teng. Polistirol yonganda tarkibida qo'shimcha moddalar erigan sochma suv bilan o'chiriladi.

Polimetilmetakrilat – yonuvchi kristall modda. Uning tarkibida $96,7\%$ polimetilmetakrilat, $1,9\%$ polietilenakrilat, $0,2\%$ stearin kislota, $0,2\%$ suvni tashkil etadi. Uning suyuqlanish harorati $200-220^\circ\text{C}$ ga teng. Polimetilmetakrilat suvda erimaydigan modda bo'lib, uning alangalanish harorati 214°C , o'z-o'zidan alangalanish harorati esa 440°C ga teng ekanligi aniqlangan. Polimetilmetakrilatning yuqori portlash bosimi 610 kPa ga tashkil etadi. Shuningdek, uning yonish issiqligi 2668 kJ/mol ga teng. Polimetilmetakrilat yonganda tarkibida qo'shimcha moddalar erigan sochma suv bilan o'chiriladi.

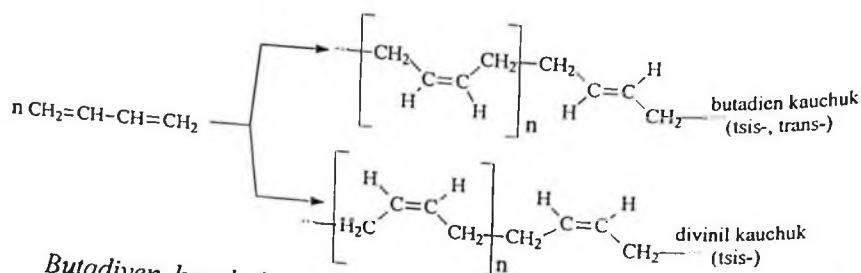
Kauchuklar. Ayrim o'simliklar (tropik daraxtlar, ko'ksag'iz, tousag'iz, гваяюла) ishlab chiqaradigan elastik yuqori molekulyar birikmalar *kauchuk* deb ataladi. Tabiiy kauchuk izoprenning 1,4-holatda polimerlanish mahsuloti bo'lib, u benzol, CS_2 va xloroformda oson eriydi. Tabiiy kauchuk *sis*-tuzilishga ega. Boshqa turdagi o'simliklar ishlab chiqaradigan kauchuksimon *guttapercha* ham izoprenning polimeri bo'lib, uning makromolekulalarida izopren qismlari *trans*-konfiguratsiyada bo'ladi:



Oltungugurt, oltungugurt(I)xlorigi bilan kauchukka ishlov berish *vulkanlash* deyiladi. Vulkanlangan kauchuk – *rezina* (0.5-5% S saqlaydi) tarkibida ko'priksimon sulfid -S- yoki *disulfid* -S-S- bog'larining mavjudligi sababli kauchukdagi plastiklik yo'qolib, mustahkamlik va elastiklik ortadi. Oltungugurt miqdori 30-50% ga etkazilsa qattiq *ebonit* hosil bo'ladi.

Akademik A.S. Sultonov (1913-1983), organik reaksiyalarning katalizi sohasidagi yirik olim, karbon kislotalarini dekarboksillash, furfurolni qaytarish, uglevodorodlar tarkibidagi oltungugurti ketkazish, furan birikmalarini polimerlash, kauchuklar vulkanizatsiyasi katalizi sohasida izlanishlar olib borgan. Uning rahbarligida olingan Al, Ni, Zn, Mo saqllovchi katalizatorlar neftni qayta ishlash sohasida muvaffaqiyatli qo'llanilgan.

Kauchuk va rezinaga bo'lgan talabning ko'pligi sintetik kauchuklar ishlab chiqarishni taqozo etadi. 1,3-Butadiyenning polimerlanishidan noregulyar polimer – *butadiyen kauchuk* va stereoregulyar polimer – *divinil kauchuk* olingan:

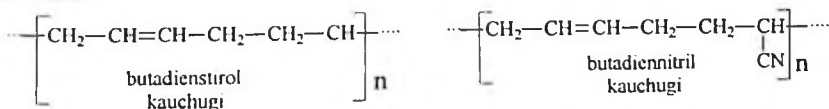


Butadiyen kauchuk yemirilish, sovuq va deformatsiyaga chidamli. Rezina holida boshqa kauchuklar bilan birga shina, poyafzal ishlab chiqarishda va b. sohalarda ishlatiladi.

Xlorprenning suvli emulsiya holatida 40°C da kaliy persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ishtirokida radikal polimerlanishidan xlorpren kauchuk olinadi. *Xlorpren kauchuk* (neopren) yorug'lik, ozon, issiqlik, moylar, neft

mahsulotlari, organik erituvchilar, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli. Yemirilishga bardoshli va yonuvchan emas. U izolyatsiya, rezina mahsulotlari, elimlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Shuningdek, 2ta monomerning *sopolimerlanishidan* ham ko'plab turdagi kauchuklar sintez qilingan. Bularga butadiyenning stirol va akrilonitril bilan hosil qilgan sopolimerlarini misol sifatida keltirish mumkin:



Butadiyenstirol kauchugi mustahkamligi bilan ajralib turadi, avtomobil shinasi protektorlari, poyafzal sanoati, sanitariya va gigiena jihozlari sohasida ishlatiladi. U moy va organik erituvchilarga nisbatan chidamsiz.

Butadiyennitril kauchugi esa surkov moylari va benzin, yuqori harorat, kislotalar ta'siriga chidamliligi bilan ajralib turadi. Lateks holda qog'oz va tekstil sanoatida ishlatiladi.

Plastmassalar. Tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar asosida olinadigan, yuqori harorat va bosim ta'sirida plastik holatga o'tib, berilgan shaklni saqlab qoladigan materiallar *plastmassalar* deyiladi. Plastmassalar metall, yog'och va shisha o'rni bosa olishi evaziga avia- va mashinasozlik (ehtiyot qismi va detallar), elektr- va radiotexnika, kimyo sanoati (trubalar, shlanglar, idishlar), qishloq xo'jaligi (lenta, to'r, plyonkalar) kabi sohalarida keng ishlatiladi. Plastmassa yog'och kabi yengil, po'lat kabi mustahkam va shisha kabi shaffof xususiyatlarni o'zida mujassam etadi. Ularga mexanik ishlov berish oson, kislota va ishqor kabi yemiruvchi moddalar ta'siriga esa barqarordir. Monomerdan yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishida yangi C-C bog'i hosil bo'lishi bilan birga kichik molekulyar birikmalar ham (H_2O , HCl , NH_3 kabi) ajralib chiqsa — *polikondensatsiya* reaksiyalari deyiladi. Polimerlanishda olingan polimerning massasi dastlabki monomerlarnikiga teng, polikondensatsiyada esa monomerlar massasi yig'indisidan kichik bo'ladi. Shuningdek, har qaysi polimer makromolekulasi tarkibidagi monomer qismlarining soni turlicha bo'lishi sababli, polimerlarda *o'rtacha molekulyar massa* tushunchasi ishlatiladi. Ayrim plastmassalarning faqat polimerlardan (polietilen, poliamidlar) tashkil topsa, boshqalarida polimerning hissasi 20-60% dan oshmagani holda to'ldiruvchilar (yog'och uni, shisha tola, asbest kabi) qo'shilgan bo'ladi. Fenolformaldegid, mochevinaformaldegid, epoksid,

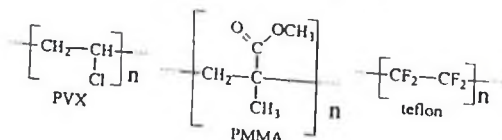
rezinalardan olinadigan plastmassalarga to'ldiruvchilar plastmassa xossalari ma'lum tomonga yo'naltirish (mexanik mustahkamlik, qattqlik, olovbardoshlik kabi) maqsadida qo'shiladi. *Plastifikatorlar* – polimerga plastiklik xususiyatini beruvchi qo'shimcha moddalardir. Ularning miqdorini boshqargan holda egiluvchan, elastikligi yuqori materiallar olinadi. *Stabilizatorlar* qayta ishlash yoki ishlov berish jarayonida polimer materialining parchalanishini kamaytirish, issiqlik va nur ta'siriga chidamliligini oshirish, shuningdek rang berish maqsadlarida qo'shiladi.

Polivinilxlorid (PVX, PVC) vinilxloridning nur yoki qizdirish ta'sirida polimerlanishidan olinadi. U o'tkazgichlarni himoyalashda, sun'iy teri, linoleum, truba va nasoslar ishlab chiqarishda ishlatiladi.



PVX plastinka

Metilmetakrilatning polimerlanishidan organik shisha – *polimetilmetakrilat* (PMMA) hosil bo'ladi. Yelimlash va shaklini 100°C atrofida o'zgartirishi mumkin bo'lgan ushbu polimer muvaffaqiyat bilan silikat shisha o'rnida ishlatiladi:



PMMA –
akvarium
oynasi



organik shisha
ichida bromli
ampula

Ftorli polimerlar muhim ahamiyatga ega. Politetraftoretlen asosida olingan plastmassa – *teflon* yuqori darajada (-183°C dan +300°C gacha) issiqbardosh hisoblanadi, erituvchilarda erimaydi. Unga tutovchi qaynoq nitrat kislota, zar suvi, kontsentrlangan sulfat kislota, suyuqlantirilgan natriy ishqori, oksidlovchilar ta'sir qilmaydi. Faqat suyuqlantirilgan natriy metaligina uni sekinlik bilan yemiradi. Teflon qiyin sharoitlarda ishlovchi asbob va uskunalarning jihozlarini tayyorlashda tengsiz hisoblanadi.

Savol va topshiriqlar

1. Polimer moddalarning tuzilishi qanday?
2. Polimerlar qanday turlarga bo'linadi?
3. Polimerlarning olinish tenglamalarini yozing?
4. Polimerlanish reaksiyasi qanday amalga oshadi?

5. Polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalarini farqini izohlang?
6. Kauchuklar tarkibi qanday?
7. Polistirolning yong'indan xavfli xossalari qanday?
8. Polietilenning yong'indan xavfli xossalari izohlang?
9. Kauchuklarni olinish usullarini yozing?
10. Anionli va kationli polimerlarni misollar asosida izohlang?

MUNDARIJA:

Kirish	3
«Organik kimyo» fanining rivojlanish tarixidan.....	4
1 bob. ORGANIK BIRIKMALAR.....	6
Organik birikmalarning o'ziga xos xususiyatlari.....	6
Organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyalari.....	7
Organik birikmalarda kimyoviy bog'lanishning elektron tabiati.....	11
Organik birikmalarga xos bo'lgan reaksiya turlari.....	15
Organik birikmalarning sinflari.....	17
Savol va topshiriqlar.....	20
2 bob. UGLEVODORODLAR ALKANLAR (TO'YINGAN UGLEVODORODLAR).....	21
Alkanlarning gomologik qatori, izomeriyasi va nomlanishi.....	21
Alkanlarni olinish usullari.....	27
Fizikaviy xossalari.....	29
Kimyoviy xossalari.....	32
Neft va gazni qayta ishlash.....	35
Savol va topshiriqlar.....	38
3 bob. TO'YINMAGAN UGLEVODORODLAR. ALKENLAR.....	40
Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi	41
Olinish usullari.....	42
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	44
Alkenlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.....	50
Savol va topshiriqlar.....	51
4 bob. ALKINLAR.....	52
Alkinlarning nomlanishi va olinish usullari.....	52
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	54
Alkinlarning ayrim vakillari va ularning ishlatilishi.....	57
Savol va topshiriqlar.....	57
5 bob. DIYENLAR.....	58
Diyenlarning tuzilishi va nomlanishi.....	58
Diyenlarning olinishi.....	61
Savol va topshiriqlar.....	62
6 bob. UGLEVODORODLARNING HOSILALARI.....	64
To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	64
Olinish usullari.....	65
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	67
Aromatik uglevodorodlarning galoidli hosilalari.....	69
Savol va topshiriqlar.....	70
7 bob. SPIRTLAR, FENOLLAR, MERKAPTANLAR.....	71
Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi.....	71
Spirtlarni olish usullari.....	72
Spirtlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	75
To'yingan spirtlar.....	78

Ko'p atomli spirtlar.....	79
Fenollar.....	82
Merkaptan, sulfid, sulfoksid va sulfonlar.....	82
Savol va topshiriqlar.....	84
8 bob. ODDIY EFIRLAR.....	85
Oddiy efirlarning nomlanishi va izomeriyasi.....	85
Oddiy efirlarning olinishi.....	86
Oddiy efirlarning fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	86
Savol va topshiriqlar.....	88
9 bob. OKSOBIRIKMALAR. XINONLAR.....	89
To'yingan aldegid va ketonlarning nomlanishi, olinish usullari.....	89
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	93
Aldegid va ketonlarning ayrim vakillari.....	99
Savol va topshiriqlar.....	100
10 bob. KARBON KISLOTALAR.....	101
Karbon kislotalarning nomenklaturasi va izomeriyasi, olinish usullari.....	101
Karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari.....	103
To'yingan ikki asosli kislota.....	106
Karbon kislotalarning ayrim vakillari.....	107
Savol va topshiriqlar.....	109
11 bob. AROMATIK UGLEVODORODLAR (ARENLAR).....	110
Benzol qatori uglevodorodlarining nomlanishi va izomeriyasi.....	114
Benzol qatori uglevodorodlarining olinish usullari.....	115
Benzol qatori uglevodorodlarining fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	117
Ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar.....	119
Savol va topshiriqlar.....	121
12 bob. AMINLAR VA DIAZOBIRIKMALAR.....	122
Klassifikatsiyasi, tuzilishi, nomlanishi va izomeriyasi.....	122
Olinish usullari.....	123
Fizikaviy va kimyoviy xossalari.....	125
Daminlar.....	127
Aminlarning ishlatilishi va ayrim vakillari.....	127
Savol va topshiriqlar.....	133
13 bob. MURAKKAB EFIRLAR VA YOG'LAR.....	134
Murakkab efirlarning nomenklaturasi va izomeriyasi.....	134
Murakkab efirlarning olinish usullari.....	135
Murakkab efirlarning fizik-kimyoviy xossalari.....	135
Yog'larning fizik-kimyoviy xossalari yong'in xavfi.....	137
Alohida vakillari.....	140
Savol va topshiriqlar.....	140
14 bob. AMINOKISLOTA VA OQSILLAR.....	141
Aminokislotalarning nomenklaturasi va olinish usullari.....	141
Aminokislotalarning fizik-kimyoviy xossalari.....	143
Aminokislotalarning alohida vakillari.....	145
Oqsillarning tarkibi va xossalari.....	145

Oqsillarning ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi.....	149
Polipeptidlar va oqsillarning sintezi haqida tushuncha.....	151
Savol va topshiriqlar.....	154
15 bob. POLIMERLAR.....	155
Polimerlarning rivojlanish tarixi.....	155
Polimerlarning tuzilishi.....	156
Polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari.....	156
Polimerlarning fizik – kimyoviy xossalari.....	158
Polimerlarning ayrim vakillarining xossalari.....	161
Savol va topshiriqlar.....	164

F.N.Nurqulov
J.Sh.Nurmuxammadov
T.A.Jumaniyozova

KIMYO

(organik kimyo bo'limi)

Muharrir *Axtam Ro'zimurotov*
Badiiy muharrir va texnik muharrir *Dilmurod Jalilov*
Sahifalovchi *Madina Abdullayeva*
Musahhih *Nigora G'aniyeva*

Nashriyot litsenziyasi AI № 315. 24.11.2017.
2020-yil 8-oktabrda bosishga ruxsat etildi. Bichimi 60x84 1/16. Times New Roman
garnituras. Ofset bosma. 10,5 shartli bosma taboq. 10,895 nashr tabog'i.
Adadi 100 nusxa. 16-raqamli buyurtma. Bahosi shartnoma asosida

YOSHLAR NASHRIYOT UYI. Shayxontohur tumani, Navoiy ko'chasi, 11-uy.

“Avto-Nashr” ХК босмахонасида chop etildi.
Тошкент шаҳар, 8-март кўчаси, 57-уй.