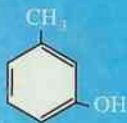


D.Yusupov, S.Turobjanov, X.Qodirov,
A.Ikramov, A.Karimov

ORGANIK KIMYONING BOSHLANG'ICH ASOSLARI



y30.2
547
0-66

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

D.Yusupov, S.M.Turobjanov, X.E.Qodirov,
A.Ikramov, A.U.Karimov

ORGANIK KIMYONING BOSHLANG'ICH ASOSLARI

Professor D.Yusupovning umumiy tahriri ostida

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
oliy ta'lim muassasalarining talabalari uchun o'qiv qo'llanma
sifatida tavsiya etgan*



TOSHKENT - 2011

24.2

O-65

UDK: 547(075)

BBK 24.2 (O-65)

Taqrizchilar:

A. F. Maxsumov – kimyo fanlari doktori, professor,

K. M. Axmerov – kimyo fanlari doktori, professor,

T. S. Sirlibayev – kimyo fanlari doktori, professor.

Organik kimyoning boshlang'ich asoslari: Oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun o'quv qo'llanma/D. Yusupov; D. Yusupovning umumiy tahriri ostida; O'zR oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. – T.: Tafakkur bo'stoni, 2011. – 304 b.

Yusupov, D. va boshqalar.

BBK 24.2 (O-65)

O'quv qo'llanmada organik kimyoning boshlang'ich asoslari tizimli ravishda A.M. Butlerovning organik moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi asosida bayon qilingan. Oddiy va qo'shbog'larning tabiati kvant mexanikasi ma'lumotlari asosida sodda, tushunarli bayon qilingan. Organik birikmalarning har bir sinfi vakillarining olinishi, fizik va kimyoviy xossalari hamda qo'llanilishi ustida alohida to'xtanilgan. Organik kimyoning taraqqiy etib borishida mamlakatimiz olimlarining hissalarini yoritilgan. Organik moddalarning respublikamiz kimyo sanoatida ishlab chiqarilishiga ham e'tibor qaratilgan. Bundan tashqari, so'nggi yillarda organik sintez sohasida erishilgan yutuqlarga ham alohida o'rin berilgan.

O'quv qo'llanma Oliy o'quv yurtlari talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, undan organik kimyo fani bilan shug'ullanadigan ilmiy xodimlar, stajyor-tadqiqotchi izlanuvchi va katta ilmiy xodimlar hamda akademik litsey va kasb-hunar kollejlarning talabalari ham foydalanishlari mumkin.

ISBN 978-99-362-30-7

© «D. Yusupov va boshqalar», 2011.

© «Tafakkur bo'stoni», 2011.

SO'ZBOSHI

Organik kimyo juda ko'p texnologik jarayonlarning muhim asosi hisoblanadi. Sanoatda qo'llanilayotgan hozirgi texnologiyalarni va kelajakda amalga oshiriladigan turli yangi texnologiyalarni tasavvur qilish uchun organik kimyoning asosini chuqur o'zlashtirish zarur. Bu borada bugungi fan va texnologiyalarning eng so'nggi yutuqlarini inobatga olgan organik kimyo asoslari bo'yicha o'quv qo'llanma o'zbek tilida yaratilmagan, borlari ham mukammal emas.

Mualliflar mazkur darslikni bu fanning zamonaviy yutuqlarini inobatga olgan holda yaratganlar. O'quv qo'llanmada keltirilgan materiallar respublikamiz oliy o'quv yurtlarining kimyo-texnologiya tayyorlov yo'nalishlari bo'yicha dasturiga mos ravishda yozilgan. Uning asosiy mazmuni Toshkent kimyo-texnologiya institutida organik kimyo fanidan uzoq yillar davomida o'qilib, doimo takomillashtirib kelinayotgan ma'ruzalar hisoblanadi. Ayni paytda aytish joizki, darslikdan kimyo texnologiyaga turdosh boshqa oliy ta'lim muassasalari hamda akademik litsey va kasb-hunar kollejlari talabalari va o'qituvchilari foydalanishi uchun ham materiallar yetarli darajada keltirilgan.

Organik kimyoning nazariy asoslari molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri A.M. Butlerovning kimyoviy tuzilish nazariyasi hamda kvant mexanika tasdiqlagan natijalari asosida yoritilgan. Organik birikmalarning amaliy ahamiyatga ega vakillarining reaksiyalaridagi sodir bo'ladigan mexanizmlariga ham alohida e'tibor qaratilgan.

Organik kimyoni fizikaviy kimyoviy analizlarsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Bu borada ham mualliflar mazkur kitobda organik moddalarning tuzilishini o'rganishga tegishli spektrlarni va uning interpretatsiyasini bayon qilganlar. Shuni qayd qilish lozimki, organik moddalarning tuzilishining fizik va kimyoviy usullari alohida ilmiy kitoblarda yoritilgani uchun ushbu o'quv qo'llanmada qisqaroq to'xtanilgan.

Asosiy rejadagi materiallardan tashqari bu kitobda ayrim organik birikmalar sinflari chuqurlashtirilgan holda ham yoritilgan.

Ushbu o'quv qo'llanmada vatanimiz kimyogar olimlari, ularning organik kimyo sohasida olib borayotgan ishlari, kimyo sanoatining taraqqiyoti haqida ham ma'lumotlar berilgan.

Mazkur o'quv qo'llanma lotin alifbosida ilk marta chop etilayotganligi bois ayrim xato va kamchiliklardan xoli bo'lmashligi mumkin. Shuning uchun o'quv qo'llanmaning mazmunini yaxshilashga qaratilgan har qanday fikr-mulohazalar mualliflar tomonidan mamnuniyat bilan qabul qilinadi va keyingi nashrlarida albatta hisobga olinadi.

KIRISH

I BOB

ORGANIK KIMYO FANI, UNING RIVOJLANISH TARIXI, MUSTAQIL FAN SIFATIDA AJRALIB CHIQISH SABABLARI

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

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

- organik moddalar sonining ko'pligi, hozirgi vaqtda ularning soni o'n milliarddan ortib ketgan;

- organik moddalarning inson hayot faoliyatidagi ahamiyatining katta ekanligi;

- organik moddalarning o'ziga xos xususiyatlarga ega ekanligi, ularning barchasi yonuvchan, aksariyati dissotsiatsiyaga uchramaydi va tashqi ta'sirga chidamsiz;

- organik kimyo yuksak taraqqiy etgan materiyani o'rganadi.

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

Tabiiy birikmalarni qayta ishlashda eng birinchi haydash usulidan foydalanilgan. Haydash orqali IX asrda sirkadan sirka kislota, bijg'igan suyuqlikdan XI asrda etil spirti, XVI asrda esa etil spirtini sulfat kislota bilan haydash orqali etil efiri, tabiiy qatronlardan qahrabo va benzoy kislotalar olindi. Keyinchalik kerakli moddalarni qayta kristallash, suv bug'i bilan haydash orqali ajratib olish usullari yaratildi.

XVIII asrning ikkinchi yarmida M. V. Lomonosov va Lavuazelar moddalar massasining saqlanish qonunini kashf etdilar. Shu vaqtdan boshlab kimyoga kimyoviy tahlil, ya'ni modda tarkibini sifat va miqdor jihatdan aniqlash usuli kirib keldi.

Kimyoviy moddalarning birinchi sinflanishi Lemerning darsligida 1875-yilda keltirilgan edi. U, kelib chiqishi inson, hayvon va o'simliklar bilan bog'liq moddalarni organik birikmalarga, qolganlarini esa noorganik birikmalar jumlasiga kiritgan. Ammo, bu organik moddalarni noorganik

birikmalardan ajratishga imkon bermadi. Masalan, qahrabo kislotasi noorganik birikmalar jumlasiga mansub edi, ya'ni uni qahraboni haydash orqali olinardi, potash esa o'simlik moddalari guruhiga mansub bo'lib qoldi (o'simliklarni yoqilganda hosil bo'lgan kulda kaliy karbonat bo'ladi). Kaltsiy fosfat ham hayvonot moddalari guruhiga kiritildi (suyakni qizdirganda kaltsiy fosfati hosil bo'ladi).

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

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

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

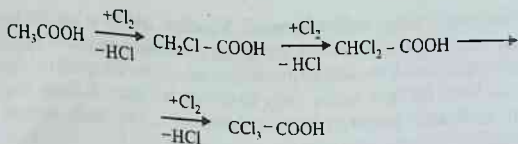
Nemis olimi Vyoler noorganik moddalardan foydalanib 1824-yilda shavel kislotani, 1828-yilda mochevinani sintez qildi. Rus olimi N.N. Zinin 1842-yilda avvallari o'simliklardan olinadigan anilinni sintez yo'li bilan oldi. 1845-yilda nemis olimi Kolbe sirka kislotani, 1854-yilda fransuz olimi Bertlo yog'larni, 1861-yilda rus olimi A.M. Butlerov birinchi marotaba shakar moddalarni sintez usuli bilan oldi.

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

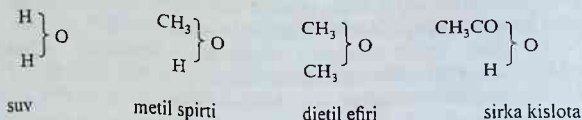
XIX asrning ikkinchi yarimlarida o'simlik, hayvon va inson organizmlarida uchraydigan juda ko'p moddalar sintetik usulda olina boshlandi. Bu sintezlar natijasida olimlar organik moddalarning olinish jarayonlari kimyoning umumiy qonuniyatlarga bo'ysunishligini aniqladilar.

Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Dyuma, Bertselius, Libix) noorganik birikmalar oddiy radikallardan, organik birikmalar esa murakkab radikallardan (atom yoki atomlar guruhi)dan tashkil topgan bo'lib, bu radikallar kimyoviy jarayonlar natijasida bir birikma tarkibidan ikkinchi birikma tarkibiga o'zgarishdan o'tadi deb tushuntirdilar. Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib tarkibida benzoil radikali — C_6H_5CO — bo'lgan benzaldegidni C_6H_5CHO ; benzoil kislotani — C_6H_5COOH ; benzoil xloridni C_6H_5COCl va boshqalarni ajratib oldi.

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



Shundan so'ng radikallar nazariyasining o'rni ko'proq takomillashgan hamda katta tajriba natijalariga asoslangan tiplar nazariyasi egallaydi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Jerar, Loran, Dyuma)ning fikriga ko'ra, noorganik birikmalar bilan organik birikmalarning tuzilishlari o'rtasida muayyan o'xshashlik bor. Bu o'xshashlik ularning kimyoviy xossalari ham aks etadi. Shunday qilib, dastlab to'rtta, vodorod xlorid, suv, ammiak va metanning tiplari yaratildi. Suvning tipiga barcha kislorod saqlovchi organik birikmalar kiritildi:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

Koks kimyosi asosida sun'iy bo'yoqlar, portlovchi moddalar, tibbiy dori-darmonlar ishlab chiqarila boshlandi. XX asrning 20-yillariga qadar kimyo sanoati Germaniyada gurkirab o'sdi. 1920-yillardan boshlab AQSh kimyo sanoatining rivojlanishi bo'yicha dunyoda birinchi o'ringa chiqib oldi. Bu yerda organik birikmalarning asosiy xomashyosi bo'lgan neftdan foydalanildi. Neft asosida sun'iy yoqilg'i va surkov moylari, erituvchilar, lok va bo'yoqlar, keyinroq esa plastik massalar ishlab chiqarildi.

O'zbekistonimizda ham keyingi yillarda kimyo fani va sanoati gurkirab o'sdi, ko'plab yangi zavodlar qurildi. Shujumladan «Navoiyazot», «Maksam - Chirchiq», «Farg'onaazot» OAQlari, Farg'ona furan birikmalari zavodi, Samarqand, Qo'qon o'g'it zavodlari va boshqalar kimyo sanoatimizning fahri hisoblanadi. 2000-yilning boshlarida yiliga 125 ming tonna etilen ishlab chiqara oladigan Sho'rtan gaz-kimyo majmuasi ishga tushirildi.

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

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

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

Kimyo fani va sanoatining rivojlanishi natijasida birikmalarni fizik-kimyoviy tekshirishning yadro va elektron paramagnit rezonansi, mas-spektrometriya, infraqizil spektroskopiya, xromatografiya kabi yangi usullari yaratildi.

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

Organik birikmalarning xomashyo manbalari

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

Tabiiy gazlar. Tabiiy gazlarning asosiy tarkibini (92 – 96% gacha) metan tashkil etadi. Ularning tarkibida 6% gacha boshqa uglevodorodlar (etan, propan, butan va oltingugurt birikmalari hamda uglerod (IV)-oksidi) bo'ladi. Sanoatda metandan atsetilen, vodorod, qorakuya, xlorli erituvchilar va boshqalar olinadi. Metan asosida yuzlab organik birikmalarni hosil qilish mumkin. Tabiiy gazlarni qazib olish vaqtida gaz kondensati ham ajralib chiqadi. Gaz kondensati suyuq uglevodorodlarning aralashmasi bo'lib, undan juda ko'p alohida uglevodorodlarni ajratib olish mumkin. O'zbekistonda tabiiy gazlarning katta miqdori Gazli, Sho'rton, Muborak va boshqa hududlardan qazib olinmoqda. O'zbekistonda yiliga 55 mlrd kubometrda ortiq tabiiy gaz, 3,5 mln tonnagacha gaz kondensati qazib olinadi.

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

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

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

Neftning katta konlari Tyumen, Boshqirdiston, Kavkaz va Markaziy Osiyodadir. Neft gazlar, suv, mexanik aralashmalardan (qum, tuproq va

boshqalar) tozalangandan so'ng asosan uch qismga haydab ajratiladi: benzin (30–180°C gacha qaynaydigan bo'lak), kerosin (180–300°C gacha qaynaydigan bo'lak) va mazut (qoldiq): neftning bu asosiy bo'laklaridan yana petroley (neft) efiri (30–80°C), ligroin (110–140°C), uyat spirit (150–200°C), gazoil (270–300°C) kabilar ajratib olinadi. Mazutni past bosimda yoki suv bug'i bilan haydab solar moylari, surkov moylari, vazelin, parafin va boshqalar olinadi.

Neftni to'g'ridan-to'g'ri haydalganda juda kam miqdorda (25% gacha) benzin ajratib olinadi. Benzinning miqdorini oshirish maqsadida yuqori haroratda qaynaydigan neftning bo'laklari – kerosin, gazoil, mazut va boshqalar krekinglanadi, ya'ni past haroratda qaynaydigan bo'laklarga parchalanadi. Kreking jarayoni birinchi marta 1871–1878-yillarda Peterburg texnologiya institutining xodimi A.A. Letniy tomonidan o'rganilgan bo'lib, 1891-yilda rus muhandisi V. G. Shuxov kreking qurilmasini yaratadi. Sanoat miqyosida kreking jarayoni 1920-yillardan boshlab qo'llanilmoqda. Krekingning bir necha turlari mavjud.

Suyuq fazadagi kreking. 2,0–6,0 MPa, 430–550°C da olib boriladi. Bunda olinadigan benzinning miqdori 50 % atrofida bo'ladi.

Bug' fazadagi kreking 600°C da olib boriladi. Bunda olinadigan benzinning miqdori 50 % dan kam bo'lib, 40 – 50% atrofida etilen uglevodorodlari hosil bo'ladi.

Vodorod ishtirokida parchalashda neft mahsulotlari 20,0 – 25,0 MPa bosim. 300–400°C harorat, temir, nikel, volfram katalizatorligida vodorod ishtirokida olib boriladi. Benzinning miqdori 90% gacha yetadi. Hozirgi kunda sanoatda katalitik kreking keng tarqalgan bo'lib, neft mahsulotlari 300 – 500°C da aluminosilikat, seolit, xrom oksidi va boshqa katalizatorlar ishtirokida krekinglanadi. Buning natijasida yuqori navli benzin olinadi. Krekingning yana bir necha turlari mavjud. O'zbekistonda yiliga 3 mln. tonnadan ortiq neft qazib olinmoqda.

Toshko'mir. Toshko'mirning tabiatdagi miqdori neftnikiga nisbatan bir necha marotaba ko'p bo'lganligi uchun, uni qayta ishlash muhim ahamiyatga egadir. Hozirgi vaqtda toshko'mirni koksga aylantiradigan bir qancha o'nlab koks-kimyoviy zavodlari ishlab turibdi. Toshko'mirni havosiz 1000–1200°C da qizdirilganda koks va gaz hosil bo'ladi. Bu gaz tarkibida metan, etilen, vodorod va uglerod oksidi bo'ladi. Bundan tashqari, toshko'mirni koksga aylantirishda hosil bo'ladigan gaz sovutilganda 3 – 5% gacha moysimon qora suyuqlik – toshko'mir qatroni hosil bo'ladi. Toshko'mir qatronini haydash orqali aromatik uglevodorodlar – benzol, toluol, ksilol, fenol, naftalin, antratsen, fenantren, piridin asoslari va boshqalar ajratib olinadi.

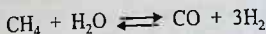
Ko'mirni gidrogenlash 400–600°C da 25,0 MPa bosim ostida temir oksidi katalizatorligida olib boriladi. Bunda suyuq uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

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



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

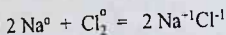
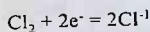
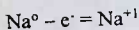
Hozirgi kunda uglerod oksidi bilan vodorod aralashmasi metanga 800–900°C da NiO va Al₂O₃ katalizatorligida suv bug'i ta'sir ettirib olinmoqda:



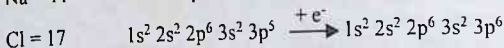
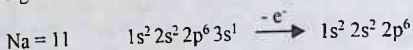
Organik kimyoning nazariy asoslari

Kimyoviy bog'lanish turlari va ularning tabiati. Atomlarning o'zaro birikib molekula hosil qilishi kimyoviy bog'lanish deyiladi. Kimyoviy bog'lanishining asosan ikki turi mavjud.

1. Ion bog'lanish yoki elektrovalent bog'lanish - elektromanfiyligi jihatidan bir-biridan katta farq qiladigan atomlar orasida qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning o'zaro tortishuvi natijasida vujudga keladi. Masalan, osh tuzi molekulasining natriy atomi va xlor molekulasidan hosil bo'lishini ko'radigan bo'lsak:



Bunda natriy elektron berib oksidlanadi, xlor esa elektron qabul qilib qaytariladi. Buni natriy va xlor atomlarini elektron tuzilishi bo'yicha ifodalaydigan bo'lsak:



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

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

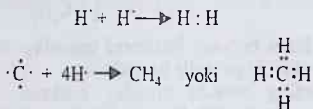
2. Kovalent bog'lanish. Kovalent bog'lanish juftlashmagan valent elektronlarining umumlashuvi natijasida vujudga keladi. Kovalent bog'lanish odatda, elektromanfiyligi bir-biriga teng yoki yaqin elementlarning o'z elektronlaridan bir, ikki yoki uchtasining umumlashuvi natijasida hosil bo'ladi. Masalan, vodorod molekulasining hosil bo'lishi:



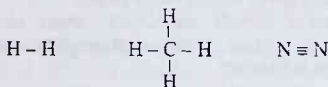
Vodorod atomining yadrosi s-elektron hosil qilgan sferik simmetrik elektron bulut bilan o'ralgan bo'ladi. Atomlar o'zaro ma'lum masofaga qadar yaqinlashganlarida ularning elektron bulutlari bir-birini qoplaydi, natijada ikkala yadroning markazlari orasida eng katta elektron zichlikka ega bo'lgan ikki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

Kovalent bog'lanish vujudga kelishida atomlarning elektron bulutlari bir-birini qoplaydi. Bunda energiya ajralib chiqadi. Agar bir-biriga yaqinlashgan yadrolar orasidagi masofa 0,106 nm bo'lsa, u holda elektron bulutlar bir-birini qoplagandan so'ng bu masofa 0,074 nm ni tashkil etadi. Natijada inert element – geliyning konfiguratsiyasiga intiladi. Boshqa hollarda esa har bir atom atrofidagi elektronlarning soni 8 ga teng bo'lib, inert element neoning konfiguratsiyasiga intiladi.

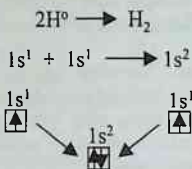
Kovalent bog'lanishlarni turlicha ifodalash qabul qilingan.
Elektronlar yordamida. Masalan:



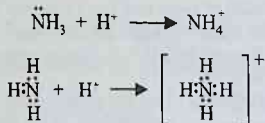
Har bir umumlashgan elektron jufti chiziqcha bilan ifodalansa, u holda



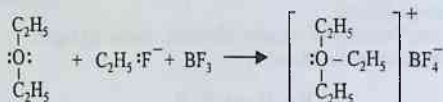
Kvant yacheykalari yordamida ifodalanganda, ikkita elektron bitta molekular kvant yacheyka hosil qilib birikadi:



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



Organik birikmalar orasida koordinatsion bog'lanish hosil qiluvchi moddalar ko'p uchraydi. Masalan, etilftorid, borftorid va dietilefiri orasidagi bog'lanishda kovalent bog'lanish kisloroddagi juftlashmagan elektronlar hisobiga sodir bo'ladi:



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

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

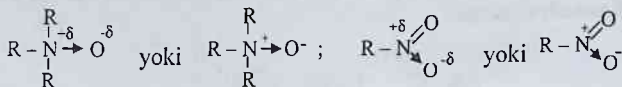
Agar nitrobirikmalar hamda uchlamchi amin oksidining elektron tuzilishini ifodalaydigan bo'lsak, bunda azot atrofida sakkizta emas, balki o'nta elektron borligini ko'ramiz:



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



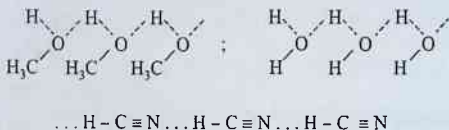
Bu birikmalarda azot atomi musbat, kislorod atomi esa manfiy zaryadga ega. Ularni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:



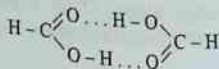
Ko'pchilik hollarda esa nitrobirikmalar tuzilishi quyidagicha ham ifodalanadi:



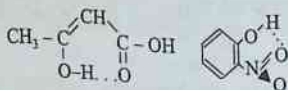
Vodorod bog'lanish. Bog'lanishning bu turi tarkibiga vodorod va kuchli elektromanfiy elementlar (F, O, N ba'zan Cl va S) kiradigan molekularlar orasida vujudga keladi. Bunday molekularlarda umumiy elektron jufti vodoroddan elektromanfiy element tomonga ko'proq siljigan, uning musbat zaryadi esa kichik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



Vodorod bog'lanishning energiyasi juda kichik va 20,9 – 41,8 KJ/mol atrofida bo'ladi. Muzni eritishda o'rtacha 15 % vodorod bog'lanish uziladi, 40°C gacha qizdirilganda esa yarmidan ko'pi uziladi. Karbon kislotalarda vodorod bog'lanish bug'latilganda ham uzilmaydi. Chumoli kislota bug'fazada dimer ko'rinishida mavjud bo'ladi:

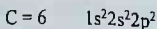


Molekulaning vodorod bog'lanish hosil qilishi uning fizikaviy xossalriga ta'sir etadi. Vodorod bog'lanish suv va spirlarning assotsiatsiyalanishiga, vodorod sulfid va merkaptanlarga nisbatan yuqori haroratda qaynashiga sabab bo'ladi. Spirtlar, aminlar, karbon kislotalar, amidlar va boshqalarning suvda erishi ular molekulari suv molekulari bilan vodorod bog'lanish hosil qilishiga asoslangan. Ayrim birikmalar, masalan, atsetosirka kislota enol shakli, o-nitrofenol va boshqalar ichki molekular vodorod bog'lanish hosil qilish xususiyatiga ega:

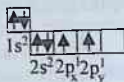


Gibridlanish haqida tushuncha

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



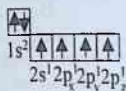
yoki



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



yoki

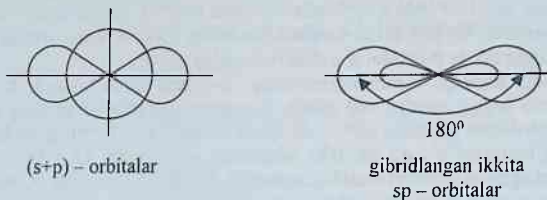


$2s^2$ -elektronning $2p^1$ -orbitalga o'tishi qo'shimcha energiya sarflashni talab etadi, keyinchalik bu energiya ikkita qo'shimcha bog'lanish hosil bo'lishi hisobiga qoplanadi. Bu energiya balansi afzalligiga olib keladi, chunki sistema energiyasining kamayishiga muvofiq keladi.

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

Bogʻlanishlarning puxtaligi bir xil ekanligi orbitalar (elektron bulutlar) ning gibridlanishi, yaʼni ularning aralashuvi hamda shakl va energiyalarning tenglashuvi bilan tushuntiriladi. Bunda elektron bulutlarning dastlabki shakli oʻzgaradi va bir xil shakl (1-rasm) dagi bulutlar (orbitalar) hosil boʻladi.

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



1-rasm.

Gibridlangan orbital nok shaklida boʻlib, yadrodan bir tomonga qarab kuchli tortilgan boʻladi. Gibridlangan orbitalning kimyoviy bogʻlanishi gibridlanmagan (sof) orbitalnikiga qaraganda ancha mustahkam boʻladi, chunki gibridlanganda bulutlar bir-birini koʻproq qoplaydi. Gibridlangan bogʻlanish turli xildagi elektron qatnashadigan barcha hollarda vujudga keladi. Metan molekulasining hosil boʻlishida bitta s- va uchta p-elektronlarning orbitalari gibridlanadi va toʻrtta yangi gibridlangan bulutlar hosil boʻladi. Bunday gibridlanish sp^3 -gibridlanish deyiladi. Uglarod atomining gibridlangan 4 ta sp^3 -orbitalari bilan 4 ta vodorod atomining s-orbitalari bir-birini qoplashi natijasida hosil boʻlgan bogʻlanish (sigma) - δ -bogʻlanish deyiladi. Gibridlangan orbitalarning oʻqlari orasidagi burchak $109^{\circ}28'$ ni tashkil etadi. Bu bogʻlanish mustahkam boʻlib C - H orasidagi bogʻni uzish uchun 447,26 kJ/mol energiya talab qilinadi.

Qoʻshbogʻli birikmalarda, qoʻshbogʻdagi uglerod atomida bitta s- va ikkita p-orbitalar gibridlanib uchta tenglashgan orbitalar hosil qiladi. Bunga sp^2 -gibridlanish deyiladi. Bu orbitalar bir tekislikda 120° burchak ostida joylashadi. Uchinchi p-orbital gibridlanmagan va gibridlangan orbitalar tekisligiga tik joylashgan boʻladi.

Etilen molekulasida ikkita uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda boʻlib, δ -bogʻlanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomidagi boshqa ikki gibridlangan orbitalar vodorod atomlari bilan toʻrtta δ -bogʻlanish hosil qiladi. Foydalanilmay qolgan ikkita p-orbital C va qolgan ikkita orbital C va H atomlari joylashgan tekislikning ustidan va ostidan ikki marta bir-birini qoplaydi. p-elektronlar bulutining bir-birini qoplashi natijasida π -bogʻlanish vujudga keladi. Agar etan molekulasidagi uglerod atomining yadrolari

orasidagi masofa 1,54 Å (0,154 nm) ga teng bo'lsa, etilen molekulasida 1,34 Å (0,134 nm) ga teng. δ -bog'lanish energiyasi 355,5 kJ/molga teng, qo'shbog'ning energiyasi esa 606,7 kJ/molga teng. Ular bir-biridan 251,2 kJ/molga farq qiladi. Bu farq π -bog'lanishning energiyasiga to'g'ri keladi. π -bog'lanish energiyasi δ -bog'lanish energiyasidan kichik bo'lgani sababli, bu bog'lanish kimyoviy jarayonlar vaqtida oson uziladi.

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

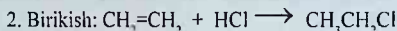
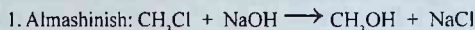
Uch bog' hosil bo'lishida uglerodning sp-gibridlanish holatida bo'lgan ikkita atomi δ -bog'lanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomining ikkita r-orbitali bir-birini qoplashi natijasida ikkita π -bog'lanishlar vujudga keladi. Bu π -bog'lanishlar o'zaro tik ikki tekislikda joylashgan. Uch bog' bilan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

Organik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning sinflanishi

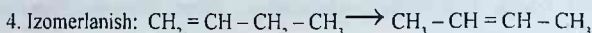
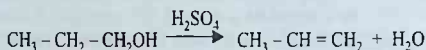
Agar noorganik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning to'rt turi ma'lum bo'lsa, organik birikmalar orasida boradigan jarayonlarning turlari ko'pchilikni tashkil etadi. Organik birikmalarning o'zgarish jarayonlari vaqtida uglerod atomlarining soni o'zgarishligi yoki o'zgarishi mumkin. Shunga ko'ra,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

Uglerod atomining soni o'zgarmaydigan jarayonlar.

Bu turga quyidagi jarayonlar kiradi:



3. Tortib olish (eliminirlanish):



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

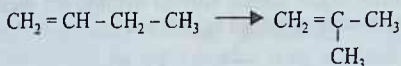
1. Zanjirning uzayishi:



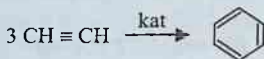
2. Zanjirni qisqartirish:



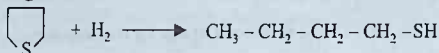
3. Zanjirning izomerlanishi:



4. Yopiq zanjir hosil bo'lishi:



5. Halqaning ochilishi:



6. Halqaning torayishi va kengayishi:

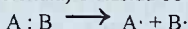


Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi

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

Reaksiyaga kirishuvchi molekulalar reaksiya vaqtida quyidagicha parchalanishi mumkin:

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



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

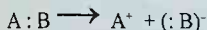


bunday reaksiyani radikal almashinish mexanizmi bilan boruvchi reaksiya deyiladi va R' bilan belgilanadi.

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

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

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

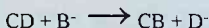


Musbat zaryali ion (A) ni elektrofil (elektronni yoqtiraman) agent deyiladi. Quyidagi



sxema bilan boruvchi reaksiyani elektrofil almashinish reaksiyasi deyiladi va S_E belgisi bilan belgilanadi.

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



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

Ion almashinish yoki birikish reaksiyalari quyidagi xususiyatlarga ega:

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

Molekulalarni reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini belgilovchi omillar

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

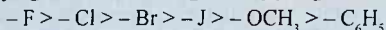
1. Bog'larning doimiy qutblanganligiga;
2. Bog'larning qutblana olishligiga;
3. Elektronlarning tutash bulut hosil qilishligiga;
4. Elektronlarning o'ta tutash elektron bulut hosil qilishligiga.

Agar molekula har xil atomlardan tashkil topgan bo'lsa, elektron bulutining zichligi elektromanfiyligi katta bo'lgan atomga tomon siljigan bo'ladi. Buning natijasida dipol momenti vujudga keladi. Metilxlorid, CH_3Cl molekulasiidagi C-Cl bog'lanishda xlorning elektromanfiyligi (-3) uglerodniki (+2,50) ga nisbatan katta. Shuning uchun umumlashgan elektronlar uglerodga nisbatan xlor tomon ko'proq tortiladi. Buning natijasida atom yadrolari va valent elektronlarining markazi bir-biriga mos kelmaydi. Natijada xlor atomi nisbatan manfiy, uglerod atomi esa nisbatan musbat zaryadga ega bo'ladi. Bu dipol momenti paydo bo'lishiga sabab bo'ladi va molekula qutblanadi:



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

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

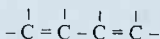


Agar atom yoki atomlar guruhi elektron juftini qo'shni bog' tomon itarsa, musbat induksiya effekti (+Z) vujudga keladi. Musbat induksiya effektini quyidagi guruhlar vujudga keltiradi va ularning ta'siri quyidagi tartibda o'zgaradi:



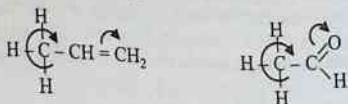
Vodorodning induksiya effekt nolga teng deb qabul qilingan. Molekulaning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini belgilovchi omillardan biri tutash va o'ta tutash elektron bulutini hosil bo'lishi hisoblanadi. Etilenning simmetrik tuzilgan gomologlari va hosilalarida $\text{C}=\text{C}$ bog'lanishning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

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



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

Agar qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomi elektrodonor guruh (masalan CH_3) bilan bog'langan bo'lsa: tutashishning o'ziga xos turi – o'ta tutashish vujudga keladi. Masalan:



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

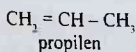
Organik birikmalarning sinflanishi

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

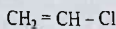
Karbosiklik birikmalar o'z navbatida alisiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi.

Quyidagi birikmalarning sinflariga misollar keltiriladi:

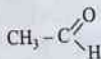
1. Ochiq zanjirli birikmalar:



etil spirti



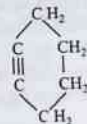
vinil xlorid



sirka aldegid

2. Karbosiklik birikmalar:

a) alisiklik birikmalar:



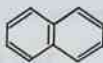
b) aromatik birikmalar



toluol



fenol



naftalin

3. Geterosiklik birikmalar:



etilen oksid



tiofen



piridin



pirazin

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

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

Gomologik qator deb tuzilishi va xossalari o'xshash, keyingi hadi oldingi hadidan $-\text{CH}_2-$ guruhga farq qiladigan birikmalar qatoriga aytiladi.

Organik birikmalarning muhim sinflariga quyidagilar kiradi:

1. Uglevodorodlar.
2. Uglevodorodlarning galogenli hosilalari.
3. Spirtlar.
4. Oddiy va murakkab efirlar.
5. Karbonilli birikmalar.
6. Karbon kislotalar.
7. Aminobirikmalar.
8. Nitrobirikmalar.
9. Sulfokislotalar.
10. Metallorganik birikmalar.
11. Aralash funksional guruh tutgan birikmalar.

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

II bob

UGLEVODORODLAR

Uglevodorodlar deb uglerod va vodoroddan tashkil topgan organik birikmalarga aytiladi. Uglerod-uglerod orasidagi bog'lanishning xarakteri va uglerod bilan vodorodlarning miqdoriy nisbatiga qarab ular to'yingan va to'yinginmagan uglevodorodlarga bo'linadi.

Alkanlar. To'yingan uglevodorodlar

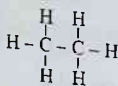
To'yingan uglevodorodlar deb uglerod qo'shni uglerod atomlari bilan bog'lanishga o'zining faqat bir valentligini sarflab, qolganlari vodorod atomlari bilan bog'langan birikmalarga aytiladi. Bunday birikmalarda barcha uglerod atomlari sp^3 -gibridlangan holatda bo'ladi.

To'yingan uglevodorodlar $C_n H_{2n+2}$ umumiy formulaga muvofiq keladigan gomologik qatorni hosil qiladi.

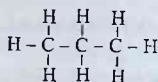
Izomeriyasi va nomlanishi. $C_n H_{2n+2}$ formulada $n = 1, 2$ va 3 ga teng bo'lgan uglevodorodlar uchun faqat bitta tuzilish formulalari mavjud:



metan



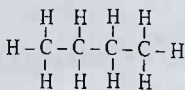
etan



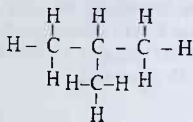
propan

Bularning boshqa tuzilish formulalari yo'q.

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



butan



izobutan

Uglerod atomlari soni 5 ga teng bo'lganda izomerlar soni 3 ta, uglerod atomlari soni 6 bo'lganda izomerlar soni 5 ta bo'ladi. To'yingan

uglevodorodlardagi uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan ularning izomerlarining soni ham ortib boradi. Uglerod atomlari bilan izomerlar orasidagi bog‘lanishni 1-jadval ko‘rinishida ifodalash mumkin.

1-jadval

Uglerod atomlari bilan izomerlari orasidagi bog‘liqlik

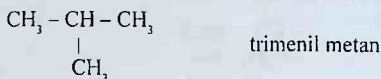
To‘yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni	To‘yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni
1-3	1	8	18
4	2	9	35
5	3	10	75
6	5	15	4347
7	9	30	4111846763

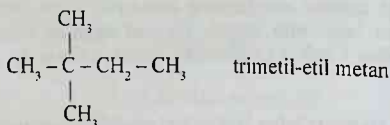
Izomerlarning bunchalik ko‘p bo‘lishligi ularni nomlashda aniq bir qoidaga amal qilishni taqozo etadi. Organik birikmalarni nomlash – nomenklatura deb ataladi. Organik kimyoda uch xil – empirik (tarixiy, tasodifiy), ratsional hamda sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

Empirik nomenklatura. Organik birimlarni bu nomenklatura bo‘yicha nomlashda ularning tabiiy birikmalardan nimalarda uchrashi (limon kislotasi, vino spirti, sirka kislotasi, yog‘och spirti va h.k.) asos qilib olingan. Ko‘pchilik hollarda bu nomlar tasodifiy bo‘lib, hech qanday ma‘noga ega bo‘lmasligi ham mumkin (metan, etan, atseton va h.k.).

Ratsional nomenklatura. Birikmalarni bu nomenklatura bo‘yicha nomlashda ularning tuzilishi hisobga olinadi. Organik birikmalarni bu nomenklatura bo‘yicha nomlaganda har bir sinf birikmalarining birinchi (aldegid va kislotalarda ikkinchi) vakili asos qilib olinadi. Qolganlari esa bu birinchi vakilining hosilasi deb qaraladi.

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





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

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

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

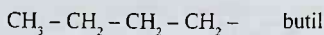
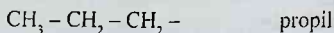
C_3H_{12} – pentan	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	
C_6H_{14} – geksan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	
C_7H_{16} – geptan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$	
C_8H_{18} – oktan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	
C_9H_{20} – nonan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$	
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – dekan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{CH}_3$	
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ – undekan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_9 - \text{CH}_3$	
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ – dodekan	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CH}_3$	va h.k.

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

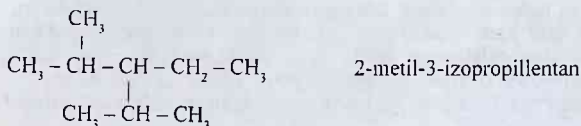
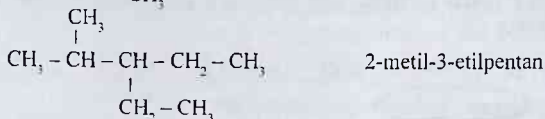
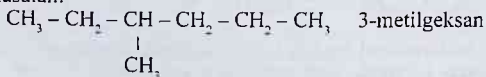
Radikallar $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ formula bilan ifodalanadi va R harfi bilan belgilanadi. Radikallar nomini tegishli to'yingan uglerod nomi oxiridagi – an qo'shimchasini – il qo'shimchasi bilan almashtirib hosil qilinadi. Metan va etanda faqat bitta radikal hosil bo'ladi:

CH_4 – metan	– CH_3 – metil
C_2H_6 – etan	– C_2H_5 – etil

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



To'yingan uglevodorodlarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda dastlab eng uzun to'g'ri uglevodorod zanjiri tanlab olinadi. So'ngra kichik radikal yaqin turgan tomondan boshlab bu zanjir raqamlar bilan raqamlanadi va radikal holat, hamda nomi ko'rsatib to'g'ri zanjir o'qiladi. Masalan:

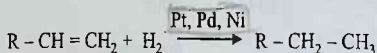


Alkanlarning olinish usullari. To'yingan uglevodorodlarni olinish usullarini uchga bo'lish mumkin:

a) Tabiiy birikmalardan ajratib olish.

To'yingan uglevodorodlarni $C_{11}H_{24}$ gacha bo'lganlari neftdan va uni qayta ishlash mahsulotlaridan, tabiiy gaz, tog' mumi, gazokondensatdan olinadi.

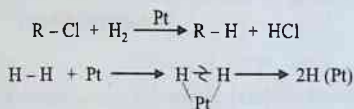
b) Sanoat usuli. Sanoatda to'yingan uglevodorodlarni CO va vodoroddan, neftni krekinglab, to'yinmagan uglevodorodlarga vodorod biriktirib olish mumkin.:



Katalizator sifatida CuO , Cr_2O_3 va boshqalar ishlatilganda vodorodning birikish jarayoni bosim ostida olib boriladi.

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

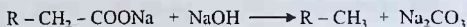
Bunda vodorod Pd, Pt, yoki Ni metallari yuzasida yutilib qo'zg'algan (faol) holatga o'tadi:



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

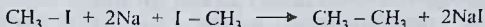


e) To'yingan uglevodorodlarni organik karbon kislotalarning natriyli yoki kaliyli tuzlarini o'yuqchi ishqorlar bilan qizdirish orqali ham olish mumkin (Kolbe reaksiyasi):

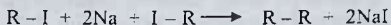


Bu reaksiya dekarboksillash reaksiyasi deyiladi.

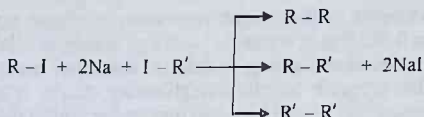
To'yingan uglevodorodlarni laboratoriyada olishda nemis olimi Vyurts kashf etgan usul katta ahamiyatga ega. Bu usul bilan uglevodorodlarni tuzilishi oldindan belgilangan holda hosil qilish mumkin. Bu reaksiya to'yingan uglevodorodlarning galogenli – yodli, bromli ayrim hollarda esa xlorli hosilalari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



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



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

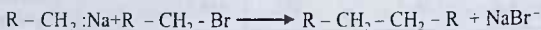


Bu reaksiyaning mexanizmini rus olimi P.P. Shorigin o'rgangan bo'lib, bunga ko'ra reaksiya ikki bosqichda boradi:

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



Oraliq mahsulot galoid alkilning ikkinchi molekulasini bilan ta'sir etib, to'yingan uglevodorodlarni hosil qiladi:



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

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

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

Fizik xossalari. To'yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari gazsimon, C_5H_{12} dan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ gacha suyuqlik, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ dan boshlab esa qattiq moddalardir. Ularning molekular massalari ortib borishi bilan qaynash va suyuqlanish haroratlari, zichligi, nur sindirish ko'rsatkichi ortib boradi. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan uglevodorodlar tarmoqlangan zanjir hosil qilib tuzilgan izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi.

To'yingan uglevodorodlar suvda juda kam eriydilar.

To'yingan uglevodorodlardagi atomlar o'zaro - C-C bog'lanish hosil qilib birikkan. Ulardagi uglerod-uglerod orasidagi masofa 1,54 Å (0,154 nm) ga teng. Qisqa zanjir hosil qilib tuzilgan to'yingan uglevodorodlarda - C-C bog'lanish aylanish (C atomi atrofida) xususiyatiga ega. To'yingan uglevodorodlar ultrabinafsha nurlanish to'lqinlarini 200 nm dan kichik sohalarda yutadi. Infraqizil spektrlarda ular uchun 2800-3000 sm^{-1} da - C-H bog'lanishning valent tebranishlari va 1380-1470 sm^{-1} da esa deformatsiya tebranishi xarakterlidir.

YaMR-spektrlarida (yadro-magnit rezonansi) to'yingan uglevodorodlardagi turli proton 0,5-2,0 m.q. o'rtasida yutilishni namoyon qiladi.

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

2-jadval

Ba'zi alkanlarning fizik kattalıkları

Nomi	Formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Sindirish ko'rsatkichi n_D^{20}	Nisbiy zichligi, d_4^{20} , g/sm ³
Metan	CH ₄	-182	-161.5	-	0,416 (qaynash haroratida)
Etan	CH ₃ -CH ₃	-183,3	-88,6	-	0,546 (qaynash haroratida)
Propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	-187.7	-42.1	1.3378	0.5055
n-butan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-138.3	-0,5	1,3326	0,5788
Izobutan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	159,6	-11.7	-	0.5572
n-pentan	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-129.7	+36.07	1,3575	0.6262
2-metilbutan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-159.9	+27.9	1.3537	0.6197
2,2-dimetilpropan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-16,6	+9,5	1.3513	0.5910

n-Geksan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	-95,3	+68,7	1,3749	0,6594
2,2-dimetilbutan	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-99,9	+49,7	1,3688	0,6492
n-Geptan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	-90,6	+98,4	1,3876	0,6380
n-Oktan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	-56,8	+125,7	1,3974	0,7025
n-Nonan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	-53,5	+150,8	1,4054	0,7176
n-Dekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	-29,7	+174,1	1,4119	0,7300
Undekan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	-25,6	+195,9	1,4151	0,7402
Eykozan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CH}_3$	+36,8	+342,7	1,4426	0,7887
Gektan	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{98}-\text{CH}_3$	+115,2	-	-	-

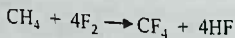
Kimyoviy xossalari. To'yingan uglevodorodlar kimyoviy jihatdan deyarli inert birikmalar bo'lib tegishli sharoit yaratilgandagina parchalanish va almashinish jarayonlariga kirisha oladi.

C – C orasidagi δ -bog'lanishni uzish uchun 350 kJ/mol energiya talab qilinadi. C–H orasidagi bog'ni uzish uchun esa nisbatan katta 413 kJ/mol energiya sarf etish talab etiladi. Lekin, shunga qaramay ko'pchilik reaksiyalar C – H orasidagi bog'lanishning uzilishi, ya'ni vodorodning boshqa atom yoki atom guruhlariga almashinishi hisobiga sodir bo'ladi. C – C va C – H orasidagi bog'lanishni uzish uchun katta energiya sarf etishni talab etganligi uchun ularni oddiy sharoitda faqat katalizatorlar ishtirokidagina uzish mumkin. Oddiy sharoitda to'yingan uglevodorodlarga konsentrlangan mineral kislotalar va oksidlovchilar ta'sir etmaydi (HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4).

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

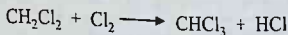
Almashinish reaksiyalari radikal yoki ion almashinish mexanizmi bilan sodir bo'lishi mumkin. To'yingan uglevodorodlarning muhim kimyoviy xossalari misollar keltiramiz.

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



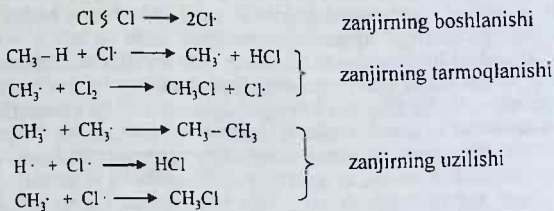
Shuning uchun bu reaksiya sanoatda deyarli qo'llanilmaydi. Ftorlash inert gazlar yoki erituvchilar ishtirokida olib borilganda uglevodorodlarning ko'p ftorli hosilalarini olish mumkin. Bunda reaksiyani xavfsiz o'tkazish imkoniyatiga ega bo'linadi. Xlor to'yingan uglevodorodlarga yorug'likda, 300°C haroratda ta'sir etadi. Bunda uglevodorodlardagi vodorodlar birin-ketin xlor atomlari bilan almashinadi. Reaksiyaning katalizatorlar (oltingugurt, yod, mis, qalay, surma xlorlari va boshqalar) ishtirokida past haroratda ham o'tkazish mumkin.

Masalan, metanni xlorlash reaksiyasi:

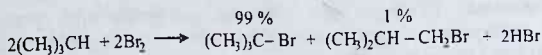
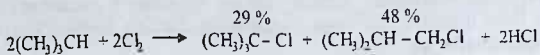


Xlorning metan bilan nur ta'siridagi reaksiyasi portlash bilan ketadi.

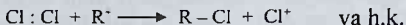
To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida (foto kimyoviy) xlorlash reaksiyasi radikal zanjirli mexanizm bilan borishi isbotlangan. N.N. Semenov metanni xlorlash reaksiyasi mexanizmi quyidagicha borishini tavsiya etgan:



Bromlash reaksiyasi xlorlashga qaraganda oson va maqsadga muvofiq yo'nalishda boradi. Masalan, 2-metilpropanni foto kimyoviy xlorlash va bromlash reaksiyalarini taqqoslaydigan bo'lsak: *(Broun poldasi)*



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



To'yingan uglevodorodlarning galogenli (ayniqsa, ftorlash va xlrlash) reaksiyasi natijasida arzon sanoat mahsulotlari - erituvchilar, organik sintez uchun xomashyolar va boshqalar olinadi.

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

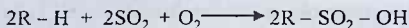


Alifatik sulfokislotalarning ahamiyati katta bo'lganligi sababli sulfokislotalarni olish usullari ishlab chiqilgan. Bular sulfoxlorlash va sulfooksidlash reaksiyalaridir:

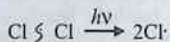
a) sulfoxlorlash



b) sulfooksidlash



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



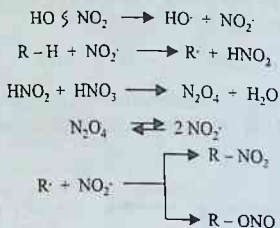
Alkansulfokislotalar va sulfoxloridlar sanoatda sintetik yuvuvchi vositalar, sirt aktiv moddalar olishda katta ahamiyatga ega.

Nitrolash. Konsentrlangan nitrat kislotasi alkanlarga past haroratda ta'sir etmaydi. Yuqori haroratda esa ularni oksidlab yuboradi. Alkanlarni nitrolash suyultirilgan (13–40% li) nitrat kislotasi bilan yuqori haroratda (175–550°C) olib boriladi (M.I. Konovalov reaksiyasi).

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

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

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

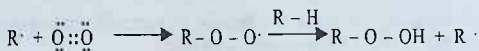


Alkanlarni nitrolash natijasida olinadigan nitrobirikmalardan erituvchilar, portlovchi moddalar va boshqalar sifatida foydalaniladi.

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

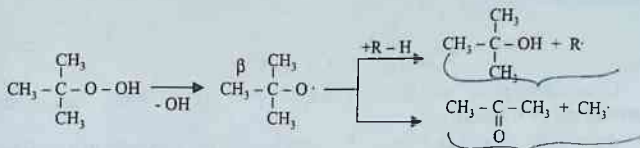
Hozirgi vaqtda alkanlarning oksidlanish jarayoni o'rganilgan. Neftdan olinadigan yuqori parafinlarni past haroratda yog' kislotalarigacha oksidlashning ahamiyati katta bo'lib, bu jarayon 150°C haroratda marganets birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida turli molekular massaga ega bo'lgan kislotasi aralashmasi, oksikislotalar, ketokislotalar, murakkab efitrlar hosil bo'ladi.

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



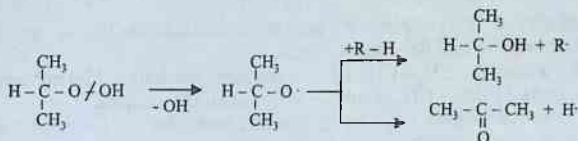
Peroksidlarning keyingi o'zgarishlari natijasida spirtlar, aldegidlar va ketonlar hosil bo'lishi mumkin. Qanday modda hosil bo'lishligi peroksidagi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Uchlamchi alkilarning peroksidi quyidagicha parchalanishi mumkin:

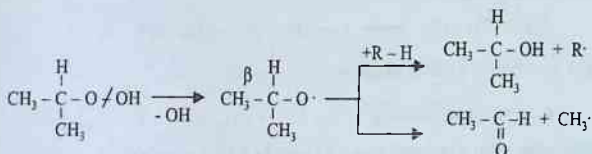


Ikkilamchi alkilarning peroksidlari past haroratda (a) spirtlar va ketonlarga, yuqori haroratda (b) esa aldegidlar va spirtlarga parchalanadi:

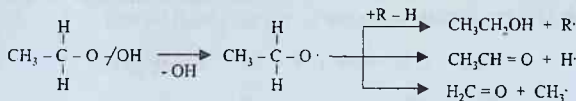
a)



b)

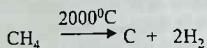


Birlamchi alkilarning peroksidlari ham yuqoridagilarga o'xshash parchalanadi. Bunda β -holatdagi vodorod yoki radikal uziladi:

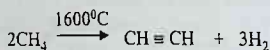


Aldegidlar yoki spirtlarning keyinchalik oksidlanishi natijasida kislotalar hosil bo'ladi.

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

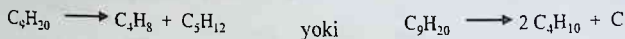


Nisbatan past haroratda (1600°C) metan atsetilen va vodorodga parchalanadi:



Uglevodorodning molekular massasi ortib borishi bilan parchalanish harorati pasayib boradi.

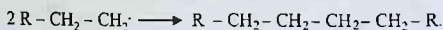
Agar uglevodoroddagi uglerodlar soni toq bo'lsa, parchalanish natijasida kichik molekular massali etilen uglevodorodi, katta molekular massali to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi.



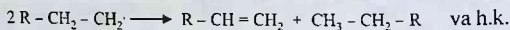
Parchalanish jarayonining mexanizmi murakkab bo'lib, u quyidagi bosqichlar orqali o'tadi deb faraz qilinadi.

Misol uchun, $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ uglevodorodning parchalanishini ko'radigan bo'lsak, unda dastlab $-\dot{\text{C}}\text{H}_3$ guruhdan vodorod ajralib chiqadi.

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

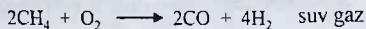
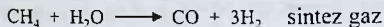


qayta guruhlanish (disproportsiyalanish):



Uglevodorodlarning suv bug'i ta'sirida parchalanishi:

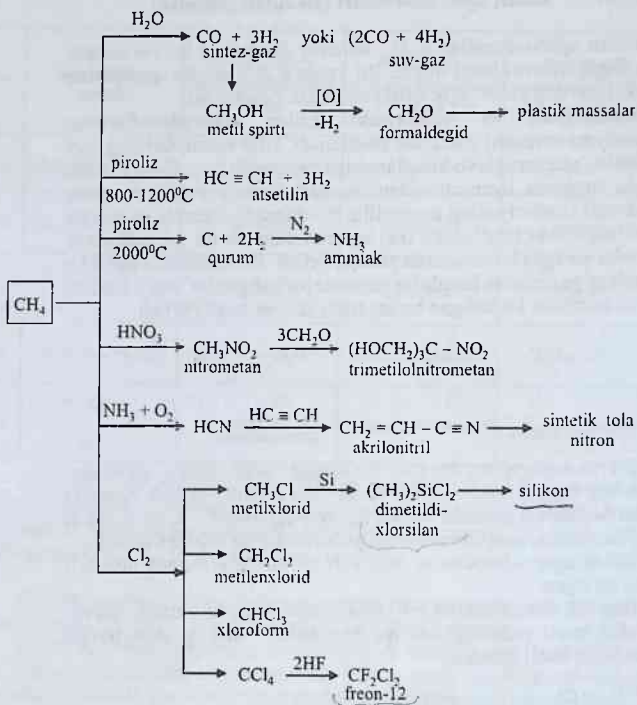
Bu jarayon sanoatda juda katta ahamiyatga ega bo'lib, vodorod, sintez gaz, suv gazi va boshqalarni olishda qo'llaniladi. Metan suv bug'i bilan 900°C , yuqori bosim ($20,0 - 50,0$ MPa) va nikel-xrom katalizatori ishtirokida quyidagicha parchalanadi, sintez gaz va suv gazi hosil bo'ladi:



CO bilan H_2 aralashmasidan foydalanib metil spirti, sirka kislotasi, chumoli aldegid va to'yingan uglevodorodlar olinadi.

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

Metan asosidagi sintezlar:



To'yinmagan uglevodorodlar

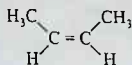
To'yinmagan uglevodorodlar deb uglerodlarning soni to'yingan uglevodorodlarnikiga teng bo'lib, vodorodlarning soni to'yingan uglevodorodlarnikidan 2,4,6 ... ga kam bo'lgan uglevodorodlarga atiladi.

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

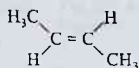
Etilen uglevodorodlari (alkenlar, olefinlar)

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

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



sis-buten-2

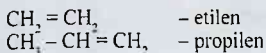


trans-buten-2

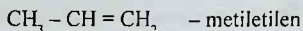
Bu izomeriyaning mavjud bo'lishiga sabab shuki, qo'shbog' bilan bog'langan uglerod o'z o'qi atrofida aylana olmaydi. Shuning uchun funksional guruhlar fazoda uglerod-uglerod (C – C) bog'lanish atrofida erkin aylana olmaydi. Natijada izomeriya vujudga keladi.

Etilen uglevodorodlarini ham uch xil nomenklaturada nomlash qabul qilingan.

Empirik nomenklatura bo'yicha nomlaganda to'yingan uglevodorodlar nomi oxiridagi *-an* qo'shimchasini *-ilen* qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:



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



Sistematik nomenklatura bo'yicha etilen uglevodorodlarining nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiridagi *-an* qo'shimchasini *-en* qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi. Radikallarning nomi va holati raqamlar bilan ko'rsatiladi. 3-jadvalda etilen uglevodorodlarini yuqoridagi nomenklaturalar bo'yicha nomlashga misollar keltirilgan.

3-jadval

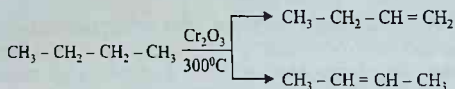
№	Alkenlarning tuzilishi	Emperik nomenklaturadagi nomi	Ratsional nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
1.	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	etilen	etilen	eten
2.	$\text{CH}_3 = \text{CH} - \text{CH}_3$	propilen	metiletilen	propen
3.	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	butilen	etiletilen	buten-1
4.	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	pseudobutilen	sim-dimiletilen	buten-2
5.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izobutilen	nosim-dimiletilen	2-metil propen

Etilendan bitta vodorodni tortib olish natijasida hosil bo'lgan qoldiq $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ vinil, propilendan hosil bo'ladigan qoldiq $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ ni allil deb ataladi. Sistematik nomlash bo'yicha $\text{CH}_2 = \text{CH} -$ etenil, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ I-propenil, $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3$ izopropenil deyiladi.

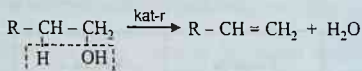
Olinish usullari. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan C_6H_{12} dan $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ gacha bo'lganlari ajratib olinadi.

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

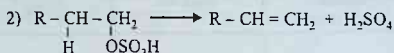
Sanoatda etilen uglevodorodlari asosan to'yingan uglevodorodlardan vodorodlarni tortib olish (degidrogenlash) orqali olinadi. Bu jarayonda katalizator sifatida xrom oksidi ishlatiladi:



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

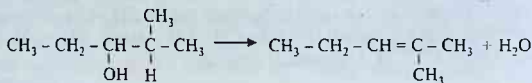


Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat, fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor (V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug' fazada o'tkaziladigan bo'lsa, katalizator sifatida aluminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislota katalizatorligida o'tkazilganda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



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

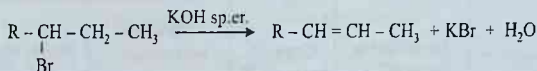
Spirtlardan suvning ajralib chiqishi Zaytsev qoidasiga binoan boradi, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajraladi, ya'ni



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

Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning galogenli hosilalaridan galoid vodorodni tortib olish orqali ham olish mumkin. Bunda galoid

vodorodni tortib oluvchi vosita sifatida quruq ishqorning spirtidagi eritmasi. uchlamchi amin, xinolin va boshqalardan foydalaniladi. Galoidli hosila sifatida yodli yoki bromli hosilalari ishlatilganda yaxshi natija olinadi. Xlorli hosilalar bilan jarayon qiyinchilik bilan boradi:

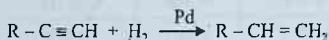


Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning ikki galogenli hosilalaridan ham olish mumkin:



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

Etilen uglevodorodlarini atsetilenga uglevodorodlariga palladiy katalizatorligida vodorod biriktirib olish mumkin:



Etilen uglevodorodlarini biz yuqorida ko'rib chiqqan usullardan boshqa yana bir necha usullar bilan: sirka kislota efirlarini yuqori haroratda parchalab, karbon kislota efirlaridan, Vittig reaksiyasi yordamida va boshqa usullar bilan olish mumkin.

Fizik xossalari. To'yinmagan uglevodorodlar gomologik qatorining dastlabki to'rt vakili gazsimon, C_5H_{10} dan $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ gacha suyuqlik, qolganlari qattiq moddalardir.

To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan olefinlar tarmoqlangan zanjirli izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi va sis-izomerlari trans-izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi.

Olefinlarning zichligi birdan kichik, lekin tegishli parafinlarnikidan katta. Olefinlar suvda oz eriydi, lekin ularning eruvchanligi parafinlarnikiga qaraganda yuqori. Ular ayrim og'ir metallar tuzlari eritmalarida (C_2Cl_2 , Pt va h.k.) yaxshi eriydi va ular bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Ular uchun infraqizil spektrlar xarakterli bo'lib, vinil guruhidagi qo'shbog'ning valent tebranishlari 1650 sm^{-1} da $\text{C}-\text{H}$ bog'lanishning deformatsiya tebranishi 920 va 980 sm^{-1} da namoyon bo'ladi.

Olefinlar ultrabinafsha nurlarni $190-200 \text{ nm}$ li to'lqin uzunligida yutadi. Yadro-magnit rezonansi spektrlari olefinlar uchun xarakterli bo'lib, olefin protonlari $4,5-6,0 \text{ m.u.}$ da xarakterli signal beradi (kimyoviy siljish signali).

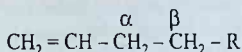
Ayrim alkenlarning fizik kattaliklari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

Ayrim alkenlarning fizik kattaliklari

Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Sindirish ko'rsatkichi, n_D^{20}	Nisbiy zichligi, d_4^{20} , g/sm ³
Eten	-169,2	-103,7	1,363 (-100°C da)	0,5700
Propen	-185,2	-47,7	1,3623	1,5139
Buten-1	-185,3	-6,8	1,3777 (-25°C da)	0,5951
Buten-2	-138,9	+3,7	-	0,6013
	-105,5	+0,9	-	0,6042
Penten-1	-165,2	+30,0	1,3715	0,6405
Penten-2	-151,4	+36,9	1,3830	0,6556
	-140,2	+36,9	1,3793	0,6482
2-metilbuten-1	-137,5	+31,2	1,3778	0,6504
Geksen-1	-139,8	+63,5	1,3879	0,6732
Gepten-1	-119,0	+93,6	1,3998	0,6970

Kimyoviy xossalari. Etilen uglevodorodlarining tuzilishida qo'shbog'lar bo'lganligi sababli ular uchun turli molekullarni biriktirib olish jarayonlari xosdir. Birikish sp^2 -gibridlangan holatdagi uglerod-uglerod orasidagi π -bog'lar uzilishi hisobiga sodir bo'ladi. Olefinlar almashinish reaksiyalariga ham kirisha oladi. Almashinish qo'shbog'ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

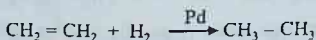


Birikish reaksiyalarida qo'shbog' elektronlarining donori hisoblanganligi sababli, bu reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi.

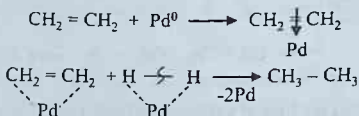
Etilen uglevodorodlarining muhim kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

Birikish reaksiyalari

Vodorodning birikishi. Alkenlar vodorodni faqat Pt, Pd, Ni kabi katalizatorlar ishtirokida biriktirib oladi:

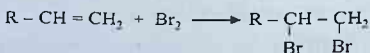


Bunda etilen uglevodorodi katalizator yuzasida yutilib π -bog'larning uzilishi osonlashadi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H-H orasidagi bog'lanish zaiflashadi:



Etilenning gomologlari etilenga qaraganda vodorodni oson biriktirib oladi.

Galogenlash. Olefinlar galogenlarni oson biriktirib oladi:

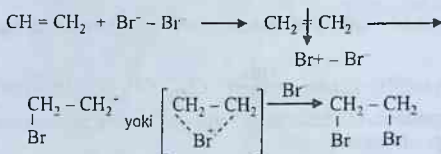


Galogenlash jarayonining tezligi galogenning tabiatiga bog'liq, galogenlash reaksiyasi fluor bilan olib borilganda jarayon portlash va yonish bilan boradi. Galogenlar olefinlarga radikal yoki ionli mexanizm bo'yicha birikishi mumkin.

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

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

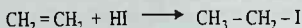
Dastlab etilen uglevodorodi elektrofil agent bilan π -kompleks hosil qiladi, so'ngra π -kompleks orqali mahsulot hosil bo'ladi:



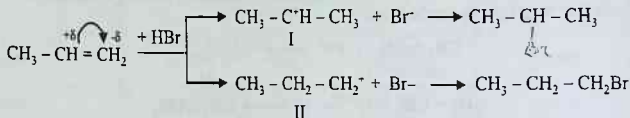
Etilen uglevodorodiga Br^- ni birikish bosqichining tezligi eng kichik bo'lganligi uchun bu reaksiyani elektrofil birikish bilan boruvchi reaksiya deyiladi.

Gidrogalogenlash (galoid vodorodlarning birikishi).

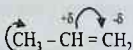
Etilen uglevodorodlari galoid vodorodlarni biriktirib olib, galoid alkillarni hosil qiladi. Reaksiya vodorod yodid bilan juda oson boradi:



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



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



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

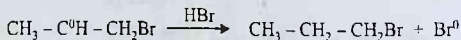
Agar reaksiya peroksidlar ishtirokida olib borilsa, birikish Markovnikov qoidasiga teskari tartibda boradi (Karashning peroksid effekti). Peroksid birikmalar ta'sirida galoid vodorodlardan galogenlarning radikallari hosil bo'ladi:



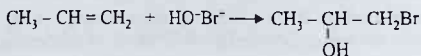
Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



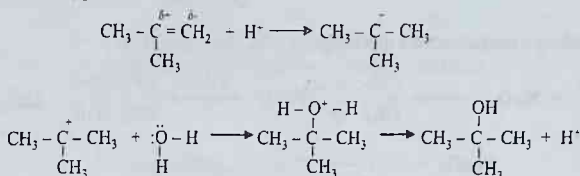
Bu oraliq modda reaksiyani davom ettirib oxirgi moddani hosil qiladi:



Gipogalogenlash. Olefinlarga gipogalogenlarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga nisbatan boradi:



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

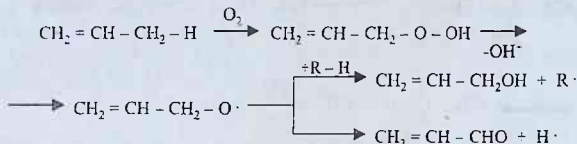


Olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, reaksiya shunchalik oson boradi va shunchalik past konsentratsiyali sulfat kislotasi ishlatiladi. Masalan, etilengasuvni biriktirishda 96–98% li, propilengasuvni biriktirishda 75–80% li sulfat kislotasi ishlatilsa, izobutilen suvni 34–50% li sulfat kislotasi ishtirokida oson biriktirib oladi.

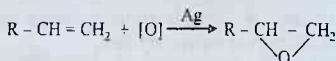
Hozirgi kunda sanoatda etil spirtining katta miqdori shu usul bilan olinmoqda. Katalizator sifatida sulfat kislotasi ishlatish qiyinchilik tug'dirgani uchun keyingi vaqtlarda jarayonni geterogen (qattiq) katalizator ishtirokida o'tkazilmoqda.

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

Olefinlar havo kislorodi bilan katalizatorlar (vismut, molibden, vanadiy oksidlari) ishtirokida yuqori harorat (380–450°C) da oksidlanishi natijasida to'yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, propenning oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:



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

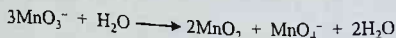
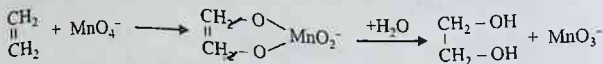


Bu yerda Ag molekula holatidagi kislorodni atomar holatiga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

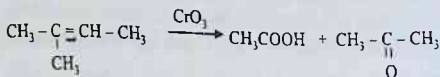
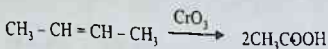
Kaliy permanganatning suvdagi eritmasi olefinlarni ikki atomli spirtlarga oksidlaydi:



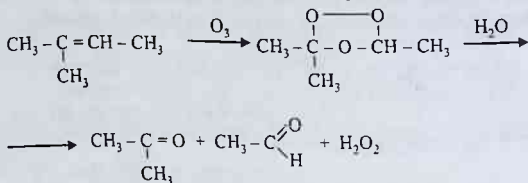
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



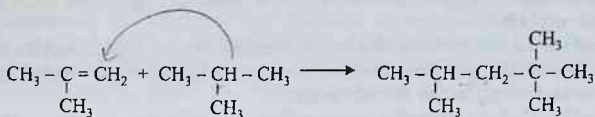
Ozonlash reaksiyasi. Bu reaksiya olefinlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega. Olefinlarga ozon bilan ta'sir etilganda ozon qo'shboq'ga borib birikib ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, salgina tashqi ta'sir etishi natijasida portlaydi. Ularga suv bilan ta'sir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



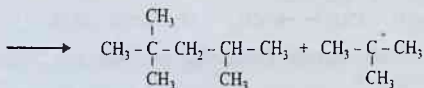
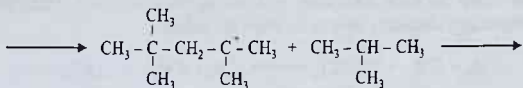
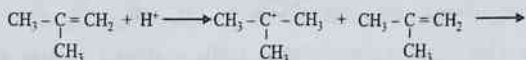
Bu reaksiya vaqtida aldegidlar hosil bo'lgan vodorod peroksid ta'sirida kislotalargacha oksidlanishi mumkin.

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

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



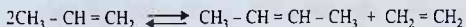
Bu jarayon mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



va h. k.

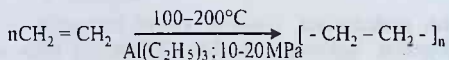
Qayta guruhlanish. Olefinlar katalizator ishtirokida qayta guruhlanish reaksiyalariga kirishadi:

Masalan:

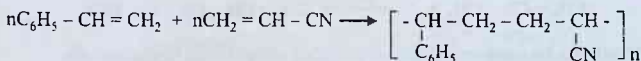


Polimerlanish. Oddiy molekularning o'zaro birikib yuqori molekulari birikmalar hosil qilishiga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekular ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekular ishtirok etsa, sopolimerlanish (kopolimerlanish),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

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



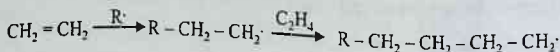
Sopolimerlanishga vinil benzol (stiro) bilan akrilonitrilni polimerlanishi misol bo'la oladi:



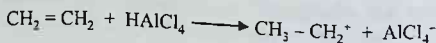
Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin.

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

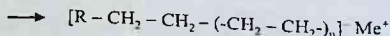
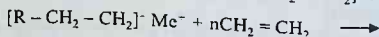
Hosil bo'ladigan radikallar oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



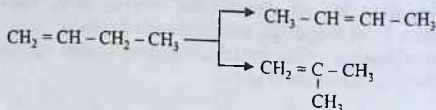
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilenning HCl va AlCl_3 ishtirokidagi polimerlanishini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



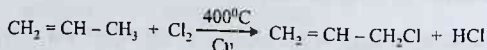
Ishqoriy metallar, metalloorganik birikmalar va boshqalar ishtirokida olefinlar anionli polimerlanadi:



Izomerlanish. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida izomerlanish jarayoniga kirisha oladi. Izomerlanish vaqtida qo'shbog' siljishi yoki zanjir tarmoqlanishi mumkin:

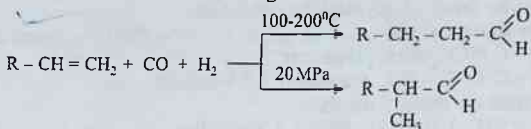


Almashinish reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekularlar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladi. Bunda almashinish qo'shbog'ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

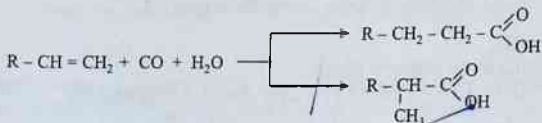


Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Oksosintez. Olefinlarning eng qimmatli xususiyatlaridan biri uglerod oksidi bilan vodorod, suv ishtirokida birika olishi hisoblanadi. Bu reaksiyaga oksosintez deb ataladi. Reaksiya yuqori bosim (10 – 50 MPa), harorat (100 – 500°C) va kobalt karbonili katalizatorligida boradi:

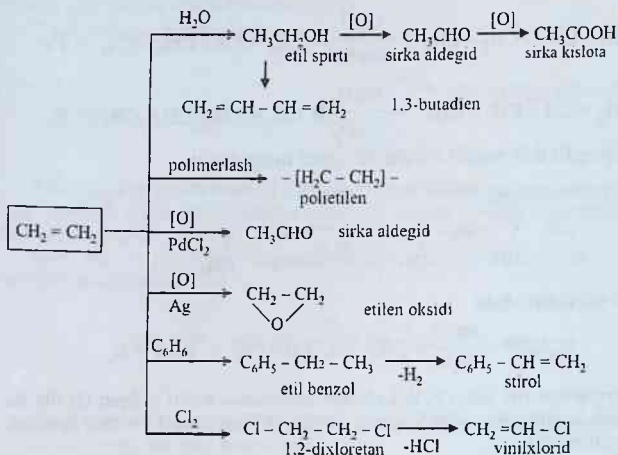


yoki



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

Etilen asosidagi sintezlar:

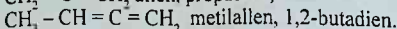
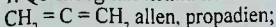


Dien uglevodorodlari (alkadienlar)

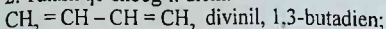
Dien uglevodorodlarining tuzilishida qo'shbog' ishtirok etadi. Ularning umumiy formulalari C_nH_{2n-2} bilan ifodalanib, $n \geq 3$ sharti qoniqtirilishi kerak.

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

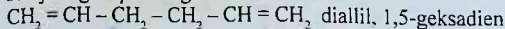
1. Qo'shbog'lari ketma-ket keladigan (qo'shbog'lari yig'ilgan) dienlar:



2. Tutash qo'shbog'li dienlar:



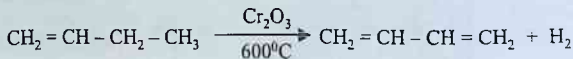
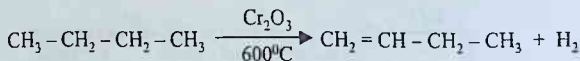
3. Ajratilgan qo'shbog'li dienlar:



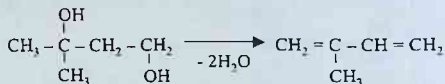
Dien uglevodorodlari orasida tutash qo'shbog'li dienlarning ahamiyati katta. Ular sintetik kauchuk va boshqa qimmatli birikmalar olishda ishlatiladi. Quyida biz tutash qo'shbog'li dienlarning olinish usullari, xossalari va ishlatilishi bilan tanishib chiqamiz.

Olinish usullari. 1,3-alkadienlar sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi.

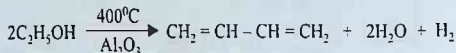
To'yingan uglevodorodlarni bosqichli degidrogenlash:



To'yingan ikki atomli spirtlardan suvni tortib olish:

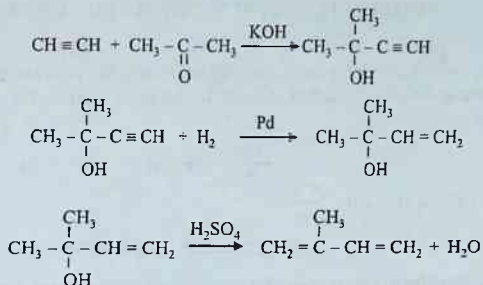


Etil spirtidan olish:



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

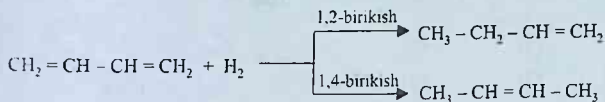
Atsetilen va atsetondan foydalanib izoprenni olish:



Fizik xossalari. Divinil oddiy sharoitda gassimon qolgan dienlar suyuq holatda bo'ladi. Etilen uglevodorodlar uchun xos bo'lgan qonuniyatlar dien uglevodorodlari uchun ham taalluqlidir.

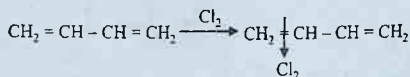
Kimyoviy xossalari. Bularning tuzilishida ikkita qo'shbog' bo'lganligi uchun ular birikish jarayonlariga etilen uglevodorodlariga qaraganda oson kirishadi. Turli molekularlar 1,2-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri uzilmaydi) yoki 1,4-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri o'rtaga siljiydi) birikishi mumkin.

Vodorodning birikishi

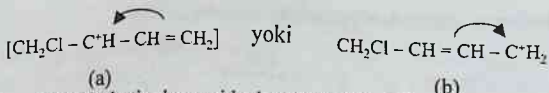


Galogenlarning birikishi. Etilen uglevodorodlarini galogenlash reaksiyasiga o'xshash bunda ham reaksiya ionli yoki radikal zanjirli mexanizm bilan borishi mumkin.

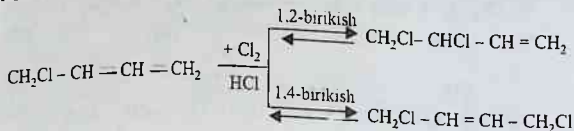
Ionli mexanizm bilan borganda birinchi bosqich π -kompleksni hosil bo'lishi hisoblanadi:



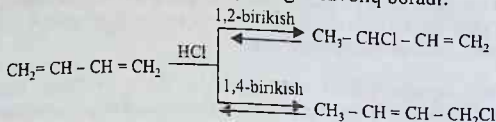
Bu kompleks tezda karbokationni hosil qiladi. Karbokation quyidagi tuzilishlarga ega bo'lishi mumkin:



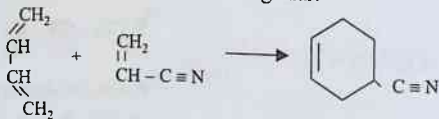
(a) va (b) karbokationlar quyidagi oraliq holatlarda bo'lishi mumkin. Xlor anioni bu oraliq holatdagi karbokationga birikkanda quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi:



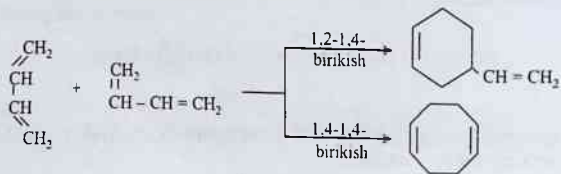
Gidrogalogenlash. Dien uglevodorodlariga gidrogalogenlarning birikishi ham yuqorida eslatib o'tilgan qonuniyatlarga muvofiq boradi:



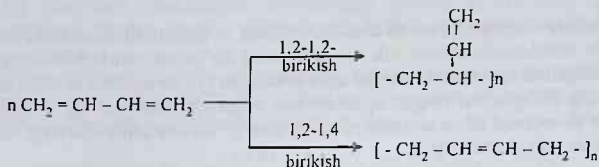
Dien sintezi. Dienlar tuzilishida kamida bitta qo'sh bog' tutgan birikmalar (dienofillar) bilan o'zaro birikib, yopiq zanjirli birikmalarni hosil qiladi. Bu reaksiyani Dils va Alder reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyaning ahamiyati katta bo'lganligi uchun reaksiyani kashf etgan va o'rgangan olimlar ikki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



Dimerlanish. Dien uglevodorodlarini qizdirganda o'zaro birikish reaksiyalariga kirisha oladi. Bunda birinchi molekula 1, 2-birikish, ikkinchi molekula 1,4-birikish bo'yicha ta'sir etadi. Qisman har ikki molekulaning 1,4-birikishi natijasida bo'ladigan mahsulot ham hosil bo'ladi:



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



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

Sintetik kauchuk asosan neftni qayta ishlash mahsulotlari asosida olinadi.

Kauchuk mexanik jihatdan mustahkam bo‘lmaganligi uchun uni vulkanlanadi, ya‘ni oltingugurt birikmalari bilan qayta ishlab, rezinaga aylantiriladi. Rezinaning tarkibi murakkab bo‘lib, uning tarkibida 50% gacha qorakuya, talk, qo‘rg‘oshin oksidi va boshqalar bor.

Hozirgi kunda dunyo miqyosida 550 milliondan ortiq avtomobil mavjud bo‘lib, har bir avtomobil uchun o‘rtacha 250 kg rezina kerak. Bu miqdordagi rezina asosan sintetik usulda ishlab chiqarilayotganligi sababli dien uglevodorodlari katta ahamiyatga egadir. Kimyo sanoatimizda butadienstirol; butadien–akrilonitril, izobutilen-divinil yoki izobutilenizopren kauchuklarini ishlab chiqarish keng yo‘lga qo‘yilgan.

Atsetilen uglevodorodlari (alkinlar)

Atsetilen uglevodorodlarining umumiy formulasi C_nH_{2n-2} bo‘lib, ularning tuzilishida $C \equiv C$ – bog‘lanish mavjud bo‘ladi. Bunda uglerod-uglerod orasidagi bog‘lanishga sarf bo‘lgan elektronlar sp-gibridlangan holatda bo‘ladi. Atsetilen uglevodorodlarining dastlabki vakili atsetilen – $(CH \equiv CH)$ dir.

Izomeriyasi va nomenklaturasi. Atsetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi C_4H_6 dan boshlanadi. Atsetilen uglevodorodlari izomerlarining soni etilen uglevodorodlarnikiga nisbatan kam, to‘yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan esa ko‘p. Masalan, uglerodlari soni 8 ga teng bo‘lgan to‘yingan uglevodorodlar izomerlarining soni 18 ga, etilen uglevodorodlarining soni 66 ga, atsetilen uglevodorodlari izomerlari soni esa 32 ga teng.

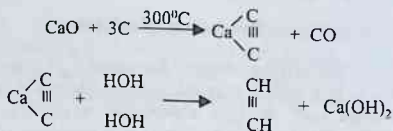
Buning sababi atsetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi mavjud va ularda uchbog'ning joylashuviga nisbatan ham izomerlar hosil bo'ladi. Shuning uchun ular izomerlarining soni teng uglerod saqlovchi to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan ko'p. Ammo ularda fazoviy izomeriya mavjud emas.

Atsetilen uglevodorodlari asosan ratsional va sistematiq nomenklaturalar asosida nomlanadi. Sistematiq nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning nomi atsetilen uglevodorodlariga mos keladigan (ya'ni uglerod atomlarining soni teng bo'lgan) to'yingan uglevodorod nomi oxiridagi *-an* qo'shimchasi *-in* qo'shimchasi bilan almashtiriladi. Uchbog' hamda radikallarning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

5-jadval

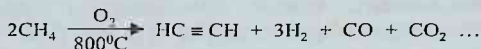
№	Atsetilen uglevodorodlar tuzilishi	Ratsional nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematiq nomenklatura bo'yicha nomi
1.	$H - C \equiv C - H$	Atsetilen	Etin
2.	$CH_3 - C \equiv CH$	Metilatsetilen	Propin
3.	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	Etilatsetilen	Butin-1
4.	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	Dimetilatsetilen	Butin-2
5.	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$	Propilatsetilen	Pentin-1
6.	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} - C \equiv CH$	Izopropilatsetilen	3-metil-butin-1

Olinish usullari. Sanoatda atsetilen kaltsiy karbidga suv ta'sir ettirib yoki metanni chala yondirib olinadi. Kaltsiy karbididan atsetilen quyidagicha olinadi:



Bunda kaltsiy karbidini olish uchun katta energiya talab qilinadi. Ammo kaltsiy karbididan toza atsetilen olinadi. Bir kilogramm kaltsiy karbididan o'rtacha 420 litr atsetilen olish mumkin.

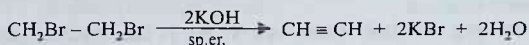
Metandan atsetilen olish uchun metan $800^\circ C$ da kam miqdordagi kislorod ishtirokida yondiriladi:



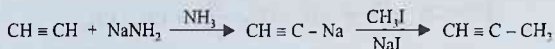
Bunda atsetilenning hosil bo'lish unumi 8% gacha yetadi.

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

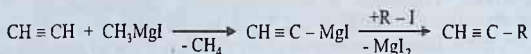
Laboratoriya sharoitida atsetilen va uning gamologlarini uglevodrodlarning ikki galogenli hosilalaridan galoid vodorodni tortib olish va atsetilenni alkilash orqali hosil qilinadi:



Atsetilenni alkilash natriy atsetilenidi yoki magniy galogen atsetilen orqali olib boriladi. Birinchi holda atsetilenga suyuq ammiak ishtirokida natriy amidi bilan ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan natriy atsetilenidga galoid alkil bilan ta'sir ettirilganda atsetilenning gomologi hosil bo'ladi:



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



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

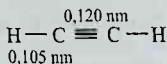
Fizik xossalari. Atsetilen, metil va etilatsetilenlar oddiy sharoitda gazsimon, dimetilatsetilendan boshlab esa suyuq holatda bo'ladi. Atsetilen havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Yonganda harorat 3000°C gacha yetadi. Shuning uchun atsetilen metallarni qirqish va payvandlashda ishlatiladi.

Atsetilen uglevodrodlarining fizik xossalari uchbog'ning joylashuviga bog'liq bo'ladi. Atsetilen uglevodrodlarining zichligi hamda nur sindirish ko'rsatkichlari tegishli olefinlarnikiga va parafinlarnikiga qaraganda katta.

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

YaMR-spektrlarda $-\text{C} \equiv \text{CH}$ guruhining protonlari qo'shbog'ning protonlariga nisbatan kuchli maydonda signalga ega bo'ladi.

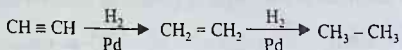
Kimyoviy xossalari. Atsetilen uglevodorodlarida uglerod-uglerod orasidagi uchbog'ning uzunligi 0,120 nm (1.2 Å) ga teng, ya'ni



Ular uchun asosan biriktirish reaksiyalari xarakterlidir.

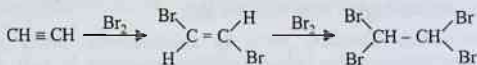
Atsetilenning kislotali xossasi sirka kislotanikiga qaraganda 17 marta kichik, etilennikiga nisbatan esa 16 marta kattadir. Shuning uchun u nukleofil agentlar bilan reaksiyalarga (aminlar, alkoholatlar va boshqalar) olefinlarga nisbatan oson kirishadi.

Vodorodning birikishi. Atsetilenga Ni, Pd, Pt kabi metallar ishtirokida vodorod bilan ta'sir ettirilganda, u bir molekula vodorodni biriktirib olib, etilenga aylanadi. Bu jarayonning qimmatli xususiyati shundaki, reaksiya etilen hosil bo'lish bosqichida to'xtatib qolish mumkin. Shuning uchun bu jarayondan toza etilen olishda foydalaniladi:



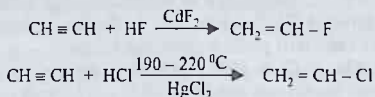
Bunda atsetilen va vodorod katalizator bilan oraliq kompleksni hosil qiladi. Natijada atsetilenda π -bog'lanishning, vodorod molekulasida esa H-H orasidagi bog'lanishning uzilishi kuzatiladi. Bu reaksiyadan foydalanib atsetilen uglevodorodlaridan sis- yoki trans- olefinlarni hosil qilish mumkin.

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



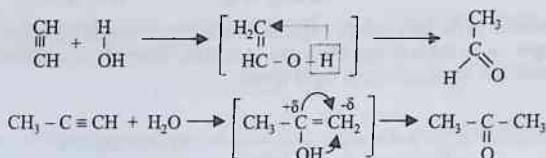
Reaksiya xlor bilan erituvchi ishtirokida olib boriladi. Buning sababi, atsetilen xlor bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

Galoidvodorodlarning birikishi. Atsetilen uglevodorodlariga galoidvodorodlar (asosan HCl va HF), HgCl_2 , CdF_2 kabi katalizatorlar ishtirokida birika oladi:



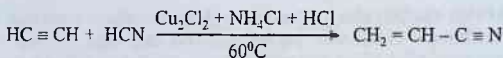
Hosil bo'lgan vinilxlorid sun'iy charm olish uchun xomashyo hisoblanadi. Uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Vinil ftorid esa ftorli polimerlar olishda ishlatiladi.

Suvning birikishi. Atsetilenga suvning birikishi natijasida sirka aldegid, uning gomologlariga suvning birikishi natijasida esa tegishli ketonlar hosil bo'ladi. Atsetilenga suvning birikishi reaksiyasini Kucherov kashf etgan bo'lib, bu reaksiya uning nomi bilan ataladi. Bu reaksiyada katalizator bo'lib simob sulfatning kislotadagi eritmasi xizmat qiladi. Hozirgi kunda kimyo korxonalarida bu reaksiya kadmiykaltsiyfosfat katalizatori ishtirokida 300–420°C haroratda olib borilmoqda:



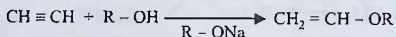
Bunda hosil bo'ladigan oraliq moddalar–vinil spirti va metil-vinilspirtining beqarorlik sababini Eltekov qoidasi bilan tushuntiriladi. Bu qoidaga ko'ra, qo'shbo'g' tutgan uglerod atomi gidroksil guruhini ushlab tura olmaydi. Buning natijasida qayta guruhlanish yuzaga keladi.

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

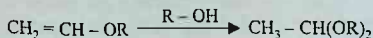


Akrilonitrilni polimerlab olingan tola nitron deb ataladi. Bu tola o'z xossalriga ko'ra tabiiy junga juda yaqin turadi.

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

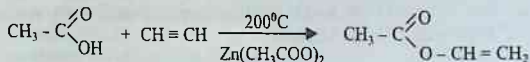


Hosil bo'lgan vinil efirlari yana spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qilishi mumkin:



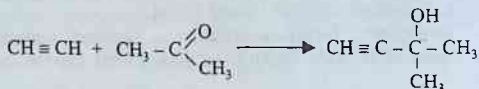
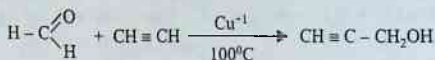
Butil spirtining atsetilen bilan hosil qilgan efiri – vinil butilefiri Shostakovskiy balzami nomi bilan mashhur bo'lib, o'n ikki barmoqli ichakni davolashda ishlatiladi.

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



Vinilatsetat yelimlar olishda, organik shisha tayyorlashda ishlatiladi.

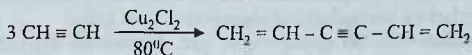
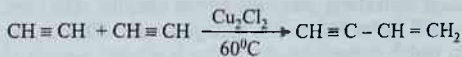
Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen aldegid va ketonlar bilan birikib, atsetilen qator spirtlarni hosil qiladi:



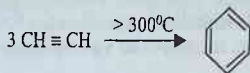
Almashinish reaksiyalari. Atsetilen uglevodorodlari, agar ular terminal tuzilishga (uchbog' chekkada joylashgan bo'lsa) ega bo'lsa metallar, galogenlar va boshqalar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladi. Agar atsetilenni kumush nitratning ammiakdagi eritmasidan o'tkazilsa oq chlo'kma – kumush atsetilenidi hosil bo'ladi:



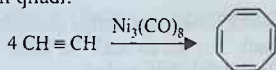
O'zaro birikish. Atsetilenni bir valentli mis tuzlari bo'lgan eritma (Nyulend katalizatori) dan o'tkazilsa, uning ikki yoki uch molekulasi o'zaro birikib vinil yoki divinilatsetilenni hosil qiladi:



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



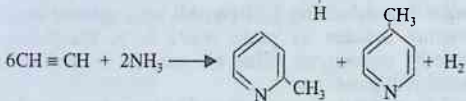
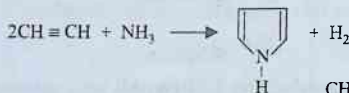
Atsetilen nikel yoki kobalt karbonillari ishtirokida o'zaro birikib, siklooktatetraenni hosil qiladi:



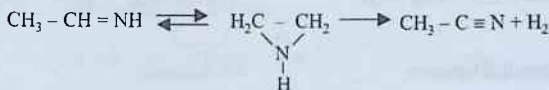
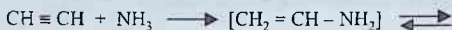
Izomerlanishi. Rus olimi A.E. Favorskiy metil atsetilenni allenga izomerlanishi va bu jarayonning muvozanatda bo'lishini aniqlagan:



Atsetilenning ammiak bilan o'zaro yopiq zanjir hosil qilib birikishi. Atsetilen ammiak bilan yuqori haroratda va maxsus katalizatorlar ishtirokida o'zaro birikib geterotsiklik birikmalar –pirrol, piridin asoslari va boshqalar hosil qiladi:



Katalizatorlarning tabiati hamda reaksiya sharoitiga qarab bunda asosiy mahsulot sifatida azotli geterotsiklik birikmalar yoki atsetonitril hosil bo'lishi mumkin:



Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Atsetilenning sanoatda olinishi va ular asosidagi sintezlarni yuqorida ko'rib chiqdik. Atsetilen sanoatning ko'p ming tonnalik mahsuloti bo'lib, hozirgi kunda MDHda yiliga 230 ming tonna atsetilen ishlab chiqarilmoqda. Uning hosilalari orasida vinilatsetilen, atsetilen spirtlari va boshqalarning ahamiyati g'oyat katta.

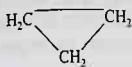
Vinilatsetilen $+5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan gaz. Atsetilenni metandan olishda qo'shimcha mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Uni atsetilendan ham olish mumkin. Vinilatsetilenga vodorod xlorid biriktirib sanoatda xloropren (2-xlorbutadien-1,3) olinadi. Xloropren yonmaydigan kauchuk va rezinalar olishda xomashyo sifatida ishlatiladi. Atsetilendan foydalanib yuqori molekuli birikmalar, sun'iy qon, monomerlar va boshqalar olinadi.

Sikloalkanlar

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

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

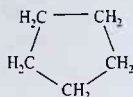
Masalan:



siklopropan



siklobutan

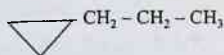


siklopentan

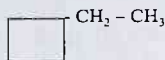
Sikloalkanlar izomerlarining soni tegishli teng uglerod atomlari tutgan alkanlar izomerlari sonidan bir necha marta ko'p. Bunga sabab, ularda struktura (tuzilish) izomeriyasi bilan bir qatorda izomeriyaning boshqa turlarini ham mavjudligidir.

Masalan: C_6H_{14} tarkibli alkanlar uchun 5 ta izomer mavjud bo'lsa, C_6H_{12} tarkibli sikloalkanlar uchun mavjud bo'ladigan izomerlarning soni 10 dan ortiqdir.

Halqadagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



propilsiklopropan



etilsiklobutan

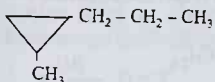


metilsiklopentan



siklogeksan

O'rinbosarlardagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:

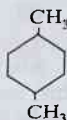
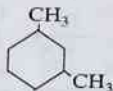
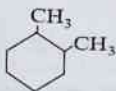


metilpropilsiklopropan



dietilsiklopropan

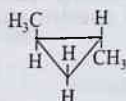
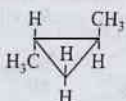
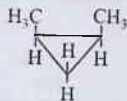
O'rinbosarlarning halqada tutgan o'rniga nisbatan izomeriya:



1,2-dimetilsiklogeksan 1,3-dimetilsiklogeksan 1,4-dimetilsiklogeksan

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

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



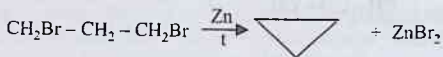
sis-1,2-dimetilsiklopropan

trans-1,2-dimetilsiklopropan

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

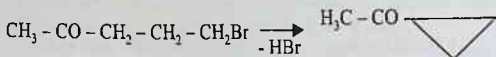
Olinish usullari. Sikloalkanlar neft tarkibida bo'ladi. Ularni sintetik usullar yordamida ham olish mumkin:

Digalogenalkanlardan galogen atomlarini rux metali yordamida tortib olinganda sikloalkanlar hosil bo'ladi:

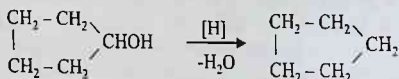
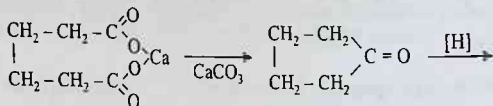


Bu usulda uch a'zoli sikloalkanlar oson hosil bo'ladi.

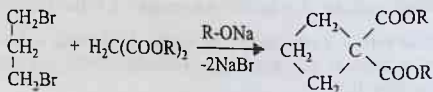
Galogenkarbonilli birikmalardan galogenvodorodni tortib olish orqali sikloalkanlar olinadi:



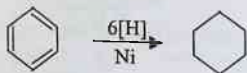
Ikki asosli karbon kislotalarning kalsiyli yoki bariyli tuzlarini quruq haydash va hosil bo'lgan siklik ketonni qaytarish orqali sikloalkanlar olinadi.



Natriy malon efiriga digalogenli birikmalarni ta'sir ettirish orqali sikloalkanlar olinadi:

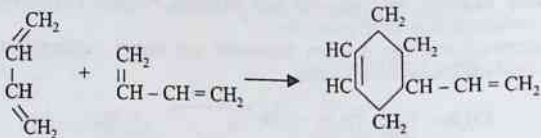


Sikloalkanlar sanoatda asosan aromatik uglevodorodlarni katalitik qaytarish, atsetilen yoki dien uglevodorodlaridan olinadi:

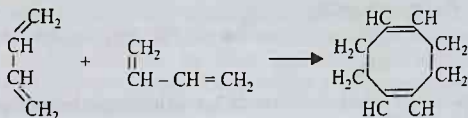


Aromatik uglevodorodlarni qaytarib sikloalkanlar olish jarayoni 20–30 MPa (200–300 atm) bosimi ostida boradi.

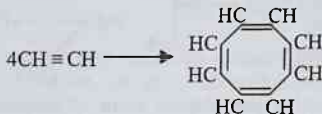
Dien uglevodorodlaridan foydalanib 6 va 8 a'zoli sikloalkanlarni olish mumkin. Olti a'zoli siklik birikmalar dien sintezi yordamida olinadi:



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



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



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

Fizik xossalari. Sikloalkanlarning dastlabki vakillari gazsimon, siklopentandan boshlab suyuqlik. Ularning qaynash, suyuqlanish haroratlari, zichliklari tegishli teng sonli alkanlarnikiga nisbatan katta. Halqadagi uglerodlarning soni ortib borishi bilan sikloalkanlarning qaynash haroratlari ortib boradi. Ayrim sikloalkanlarning muhim fizik kattaliklari 6-jadvalda keltirilgan.

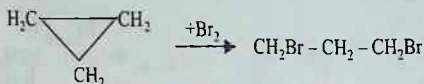
6-jadval

Sikloalkanlarning fizik kattaliklari

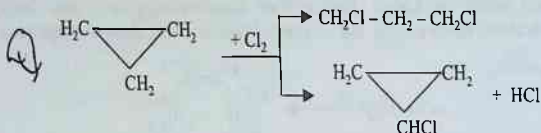
Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Zichligi, g/l
Siklopropan	-126,9	-33	0,698
Siklobutan	-80,0	13	0,7038
Metilsiklopropan	-177,2	0,7	0,6912
Siklopentan	-94,4	49,9	0,7490
Etilsiklopropan	-149,4	34,5	0,677
Siklogeksan	-6,5	80,7	0,7781
Metilsiklopentan	-142,2	71,9	0,7488

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

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

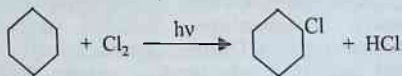


Siklopropaning xlorlash reaksiyasida 1,3-dixlorpropan bilan birga xlorciklopropan ham hosil bo'ladi:

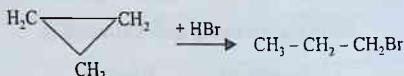


Siklobutan va uning gomologlari brom bilan qiyinchilik bilan yuqori haroratda reaksiyaga kirishadi.

Siklopentan va siklogeksanga galogenlar bilan ta'sir etilganda, halqa ochilmaydi va almashinish reaksiyasi sodir bo'ladi:

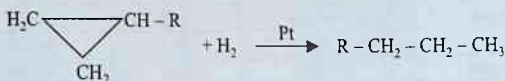


Galoidvodorodlar ta'siri. Siklopropan va siklobutanga galoidvodorodlar, ayniqsa vodorod bilan ta'sir etilganda birikish reaksiyasi sodir bo'ladi va halqa ochiladi:



Yuqori a'zoli sikllar galoid vodorodlar bilan reaksiyaga kirishmaydi.

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



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

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



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

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

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



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



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

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



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

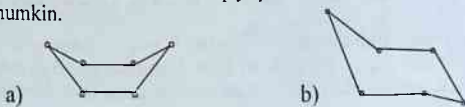


Uch va to'rt a'zoli halqalarning beqarorlik, besh, olti va yuqori a'zoli halqalarning barqarorlik sabablarini Bayyor o'zining kuchlanishlar nazariyasida quyidagicha tushuntiradi. Halqa qanchalik kichik bo'lsa, siki yuqori kuchlanish ostida mavjud bo'ladi. Halqa kattalashishi bilan kuchlanish kamayib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

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

Bayerning kuchlanish nazariyasi katta halqalarning mavjud bo'lishligini inkor qiladi. Lekin hozirgi kunda tuzilishida 30 dan ortiq uglerod bo'lgan yopiq zanjirli birikmalar sintez qilib olingan va ular o'ta barqaror birikmalar ekanligi aniqlangan. Polshalik olim Rujichka tuzilishida o'ttizdan ortiq uglerod atomi bo'lgan yopiq zanjirli birikmalarni sintez qilib oldi va ularni barqaror ekanligini isbotladi.

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



Siklogeksan molekulasining konformatsion modeli.
 a) «qayiq» konformatsiyasi; b) «kreslo» konformatsiyasi.

Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Sikloalkanlar orasida metilsiklopentan va siklogeksanning ahamiyati kattadir. Metilsiklopentan

katalizator, bosim va harorat ta'sirida tsiklogeksanga aylantiriladi. Siklogeksandan esa siklogeksanon va adipin kislota olinadi. Siklogeksanon va adipin kislotalar asosida geksametilendiamin, kaprolaktam, kapron va neylon-4,6 tolalari olinadi.

Aromatik uglevodorodlar

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

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

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

Aromatik birikmalarining sinflanishi. Aromatik birikmalar asosan ikki guruhga – bir benzol halqali va ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadi. Ko'p benzol halqali aromatik birikmalar ham o'z navbatida, jipslashgan va jipslashmagan ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadi.

Aromatik birikmalar ham aromatik halqadagi vodorodni galogen, gidroksil va boshqa funksional guruhlarga almashganligiga qarab funksional almashgan birikmalarga bo'linadi.

Aromatik birikmalarining manbalari. Aromatik birikmalarining manbalari bo'lib neft, gaz kondensati, toshko'mir qatroni va boshqalar xizmat qiladi.

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

Toshko'mir qatroni asosan besh bo'lakka ajratiladi:

1. 170°C gacha qaynaydigan birikmalar. Bular asosan uglevodorodlardan tashkil topgan bo'ladi va ularni yengil moy deyiladi.

2. $170-230^{\circ}\text{C}$ gacha qaynaydigan bo'lak (o'rtacha moy) – asosan fenol va uning gomologlaridan tashkil topgan.

3. 230–270°C orasida qaynaydigan moy (og'ir moy) – asosan naftalin va uning gomologlaridan tashkil topgan.

4. 270–350°C – antratsenli moy.

5. Qoldiq.

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

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

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

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



I



II



III



IV



V



VI

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

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



Lekin bunday izomerlarni hech qachon ajratib olib bo'lmagan. Buning sababini Kekule benzol halqasidagi bog'larning gipotetik ostsillyasida



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

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

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

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

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

150,7 kJ/mol issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

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

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



Benzolning bir almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_8H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



metilbenzol



etilbenzol



1,2-dimetilbenzol
orto-ksilol

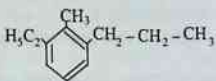


1,3-limetilbenzol
meta-ksilol



1,4-dimetilbenzol
para-ksilol

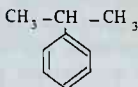
Agar benzol halqasida bir necha radikallar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan joydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



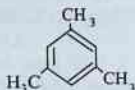
1-metil-2-etil-
5-propilbenzol



1-metil-4-izopril
benzol, simol

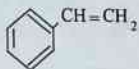


izoprilbenzol,
kumol

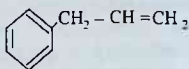


1,3,5-trimetilbenzol,
mezitilen

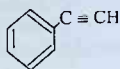
Agar benzol halqasida to'yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa quyidagicha nomlanadi:



vinilbenzol,
stirol

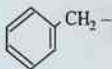


allilbenzol



etilbenzol,
fenilatsetilen

Benzol - C_6H_6 dan hosil bo'ladigan - C_6H_5 qoldiqqa fenil radikali deyiladi. C_7H_8 dan hosil bo'lgan qoldiq benzil yoki o,m,p-tolillar deyiladi:



benzil



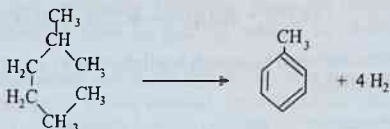
o-tolil

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

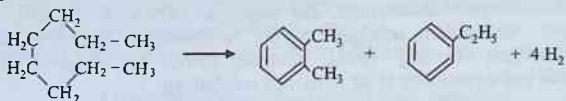
Aromatik uglevodorodlarni sintez yo'li bilan olish usullarini ikki guruhga bo'lish mumkin:

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

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



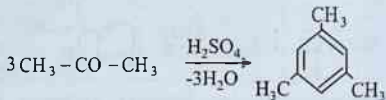
Bu jarayonda katalizator sifatida xrom(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochildi:



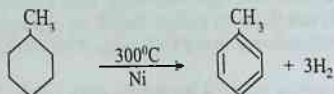
Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladi. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan:



Dimetilketon (atseton)ni konsentrlangan sulfat kislotasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,3,5-trimetilbenzol (mezitilen) hosil bo'ladi:



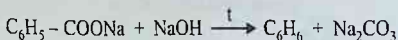
Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:



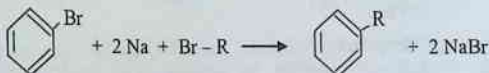
Bu jarayonni rus kimyogari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

II. Aromatik uglevodorodlardan olish.

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

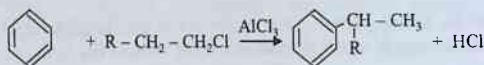


Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurts-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

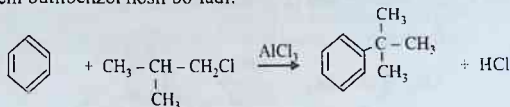


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurts reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

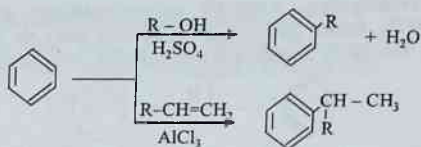
Benzol gomologlarini olishning muhim usullaridan biri benzolning alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1877-yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan aluminiy xlorid, aluminiy florid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar ta'sir ettirishga asoslangan:



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



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



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

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

Fizik xususiyatlari. Aromatik uglevodorodlar asosan suyuqliklar bo'lib, kam holatlarda qattiq holda mavjud bo'ladi. O'tkir hidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori. Masalan, benzol 80,1°C da, geksan esa 68,8°C qaynaydi.

Bir xil radikalni izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekular massasining har bir -CH₂-guruhiga ortishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30°C ga ortishiga sabab bo'ladi.

Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichlari atsiklik va alitsiklik birikmalarnikiga nisbatan katta.

Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydi.

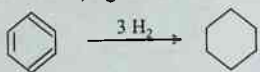
7-jadval

Aromatik uglevodorodlarning fizik xossalari

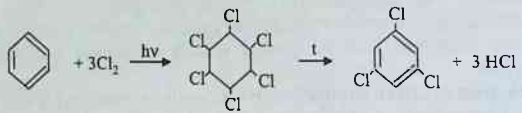
Aromatik uglevodorodlar	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash haroratlari, °C	Zichligi
Benzol	+5,4	80,1	0.8790
Metilbenzol	-92	110,5	0.8669
1,2-Dimetilbenzol	-28	144,4	0.8802
1,3-Dimetilbenzol	-53	139,1	0.8642
1,4-Dimetilbenzol	+13	138,4	0.8610
Etilbenzol	-95	136,1	0.8669
1,2,3-Trimetilbenzol	-25,4	176,1	0.944
Propilbenzol	-99,5	159,0	0.9618
1-Metil-4-izopropilbenzol	-67,2	177,2	0.8579

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

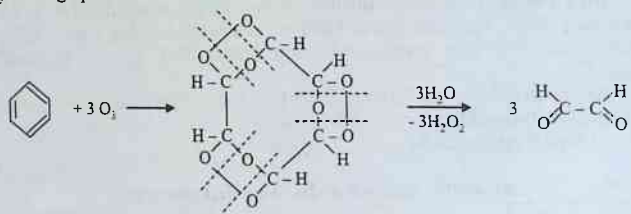
Birikish reaksiyalari. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°C), bosim 20–30 MPa (200–300 atm) va Ni, Pt yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



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



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



Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'yinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

Almashinish reaksiyalari. Benzol va uning gomologlari galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkilash, atsilash, kabi reaksiyalarga oson kirisha oladi. Bu reaksiyalar katalizatorlar ishtirokida elektrofil almashinish mexanizmi orqali uch bosqichda sodir bo'ladi.

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



Temir xlorid ishtirokida xlor geterolitik parchalanishga uchraydi:



So'ngra reaksiya uch bosqichda sodir bo'ladi.

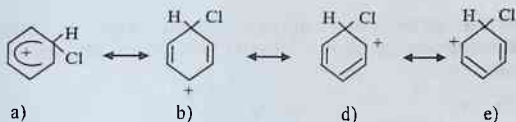
a) π -kompleks hosil bulishi. Cl^- - ioni benzol halqasidagi π -elektronlar bilan o'zaro ta'sir etadi, natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



b) δ -kompleksning hosil bo'lishi. Elektrofil agent benzoldagi birorta uglerod atomiga hujum qilib, oraliq δ -kompleks (karbokation) hosil qiladi:

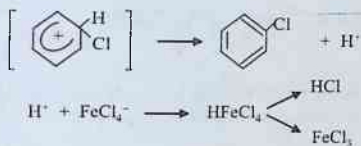


δ -kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

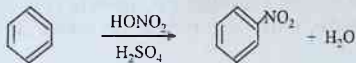


π -kompleksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ -kompleks aromatik xususiyatga ega emas.

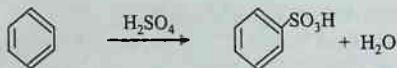
Oxirgi bosqichda δ -kompleksdan proton H^+ ko'rinishida ajralib chiqadi va oxirgi mahsulot hosil bo'ladi:



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

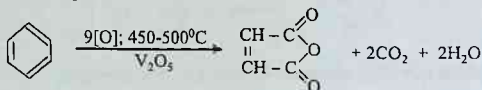


Sulfolash reaksiyasi. Aromatik uglevodorodlarga massa ulushi 65% dan yuqori bo'lgan sulfat kislota bilan ta'sir etilganda tegishli sulfokislotalar hosil bo'ladi:

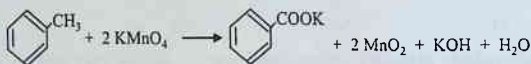


Yuqoridagi uchta reaksiya aromatik uglevodorodlarni qolgan sinf birikmalaridan farqlaydi.

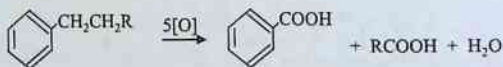
Oksidlanish reaksiyasi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Oddiy sharoitda benzolga kaliy permanganat, vodorod peroksid, xrom aralashmasi kabi oksidlovchilar ta'sir etmaydi. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein anhidridini hosil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



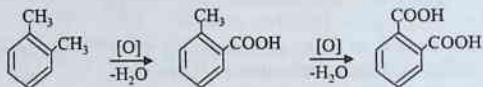
Benzolning gomologlari oson oksidlanadi. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislota hosil qiladi:



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

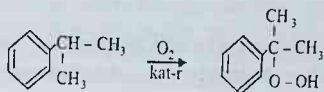


Benzol halqasida bir necha radikal bo'lsa, bunday moddalarni oksidlash natijasida tegishli ko'p asosli kislotalar hosil bo'ladi:



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





Hosil bo'lgan gidroperoksidlarni parchalab sanoatda atseton va fenol olinadi.

Aromatik uglevodorodlarning alohida vakillari

Benzol - 80,1°C da qaynaydigan, 5,4°C da suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik, suv bilan azeotrop hosil qiladi. Sanoatda malein anhidridi, xlorbenzol, nitrobenzol, sintetik yuvuvchi vositalar, bo'yoqlar va boshqa qimmatbaho birikmalar olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

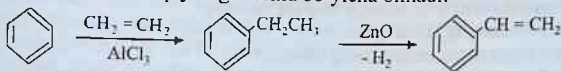
Toluol - 110,5°C da qaynaydigan, -92°C suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik. Sanoatda asosan benzoy kislotasi, trinitrotoluol, benzilxlorid va boshqalar olishda ishlatiladi.

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

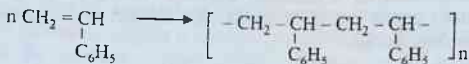
Etilbenzol 136,1°C da qaynaydigan suyuqlik. Sanoatda benzolni suvsiz aluminii xlorid ishtirokida etilen bilan alkillab olinadi va asosan vinilbenzol (stirol) olish uchun ishlatiladi.

Yon zanjirda to'yinmagan radikal tutgan aromatik uglevodorodlar

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



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



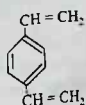
n-ning miqdori 5000 gacha bo'ladi.

Stirolga turli molekullar Markovnikov qoidasiga muvofiq ravishda birikadi:



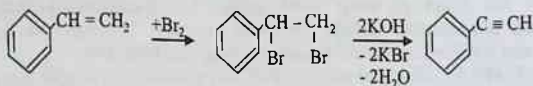
Fenil guruhi ta'sirida qo'sh bog'ning nukleofil xususiyati ortadi. Shuning uchun stirolga spirtlar va boshqa molekullar alkenlarga qaraganda oson birikadi.

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



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

Fenilatsetilen $C_6H_5 - C \equiv CH$, o'ziga xos hidga ega bo'lgan suyuqlik, stirolga brom biriktirib, so'ng degidrobromlab hosil qilinadi:



Fenilatsetilen atsetilen birikmalar uchun xos bo'lgan deyarli barcha xususiyatlarni takrorlaydi.

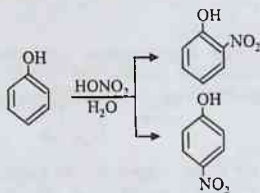
Benzol halqasida o'rin olish qoidasi

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

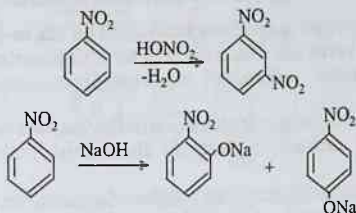
Agar benzol halqasidagi vodorodlardan biri, biror-bir funksional guruh bilan almashgan bo'lsa, keyingi ta'sir etayotgan reagentning qaysi vodorod bilan almashinishi uch xil omilga bog'liq bo'ladi:

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

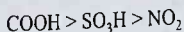
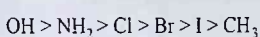
Agar benzol halqasida elektrodonor guruhlar $-NH_2$; $-OH$; $-F$; $-Br$; $-I$; $-CH_3$ (bularni birinchi tur o'rinbosari deyiladi) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda almashinish o- va n-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:



Agar benzol halqasida elektroakseptor guruhlar $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{NO}$ (ikkinchi tur o'rinbosarlari) bo'lsa, ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga; ta'sir etayotgan reagent nukleofil agent bo'lsa, almashinish o- va n-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:



Beyshteyn va Glolemanlar tajribalar natijasida o'rinbosarlarning yo'naltirish ta'sirini o'rganib, ularning yo'naltirish qobiliyati quyidagi tartibda o'zgaradi degan xulosaga keldilar:

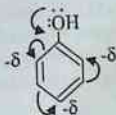


Yo'naltirish qoidasi qat'iy xarakterga ega emas. Birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomerlar hosil bo'lishi yoki, aksincha, ikkinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida m-izomer bilan bir qatorda o- va n-izomerlar ham hosil bo'lishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda kam bo'ladi. Shuning uchun reaksiyaning bosh yo'nalishi asos qilib olinadi. Masalan, toluolni nitrolashda 62% orto-, 33,5% para- va 4,5% meta-nitrotoluol hosil bo'ladi. Meta-nitrotoluolning miqdori o- va n-nitrotoluolnikiga qaraganda juda kam bo'lganligi sababli u hisobga olinmaydi.

Reaksiya sharoitini ozgina o'zgarishi yo'naltirishga katta ta'sir etmaydi. Lekin hosil bo'layotgan izomerlarning nisbatiga ta'sir etish mumkin. Yo'naltirishga haroratning ta'siri katta bo'ladi. Masalan, toluolni oddiy sharoitda bromlashda asosan n-bromtoluol hosil bo'ladi. Uni 400°C da bromlashda 20% orto-, 57% para- va 23% metabromtoluol hosil bo'ladi. 630°C da esa izomerlarning nisbati -18,8; 21,3 va 59,9% bo'ladi.

Yo'naltirishga katalizator ham katta ta'sir etmaydi.

Hozirgi zamon elektron nazariyasi nuqtayi nazaridan yo'naltirish qoidasini quyidagicha tushuntirish mumkin: Birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida benzol halqasida elektron bulutining zichligi quyidagicha o'zgaradi. Masalan, benzol halqasida $-\text{ON}$ guruh bo'lsa,



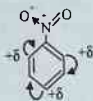
1-shakl

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

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

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

Agar benzol halqasida ikkinchi tur o'rinbosarlari (masalan, NO_2 guruh) bo'lsa, u holda halqadagi elektronlar bulutining zichligi quyidagicha o'zgaradi:



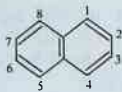
2-shakl

2-shakldan ko'rinib turibdiki, agar ta'sir etadigan reagent elektrofil agent bo'lsa, almashinish meta-holatdagi, nukleofil agent bo'lsa, orta- va para-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi.

Jipslashgan ko'p yadroli aromatik uglevodorodlar

Jipslashgan ko'p yadroli aromatik uglevodorodlarga naftalin va antratsen misol bo'ladi. Naftalin va uning hosilalari toshko'mir smolasining 230–270°C da qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Naftalinning tarkibi 1838-yilda A.A. Voskresenskiy tomonidan, tuzilishi esa 1866-yilda Erlenmeyer tomonidan aniqlangan.

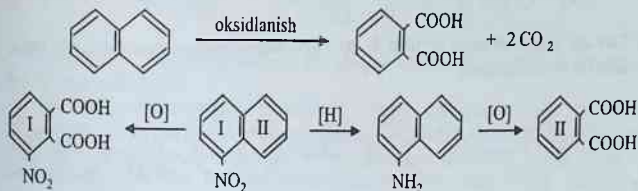
Naftalinning tuzilishi. Naftalinning tarkibi C_{10}H_8 bo'lib, u ikki benzol halqasidan tashkil topgan. Naftalin halqasi quyidagicha tasvirlanadi:



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

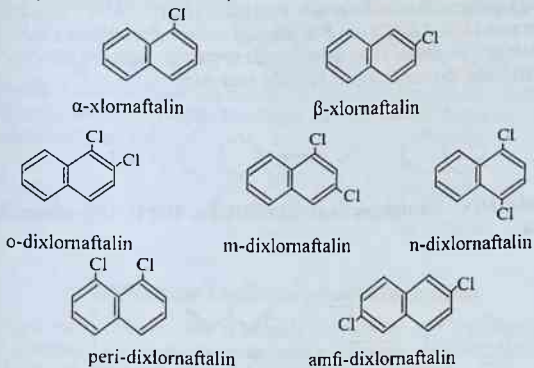
Naftalinning tuzilishi quyidagicha aniqlangan. Naftalin oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi. Bu jarayon orqali naftalinda benzol halqasi mavjudligi aniqlanadi. Naftalinni nitrolab, so'ngra oksidlaganda esa 3-nitroftal kislota hosil bo'ladi.

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



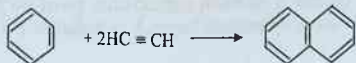
1,5- va 2,6-ikkita almashgan naftalinlarning dipol momentlari mavjud emasligi naftalindagi ikkala benzol halqasini ham bir tekislikda yotishligini ko'rsatadi.

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

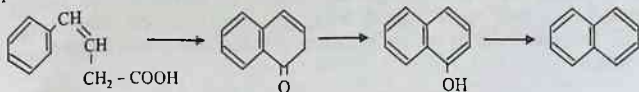


Olinish usullari. Naftalin asosan toshko'mir simolasidan ajratib olinadi. Uni laboratoriya sharoitida quyidagi usullar bilan olish mumkin.

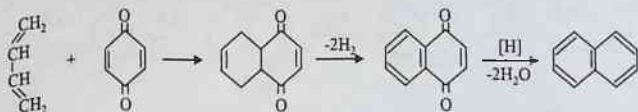
1. Benzol bilan atsetilen aralashmasini yuqori haroratda katalizator ustidan o'tkazilganda naftalin hosil bo'ladi:



2. Fenilizokroton kislota qizdirilganda naftol hosil bo'ladi. Naftolni qaytarib esa naftalin olinadi:



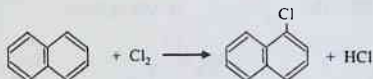
3. Divinil bilan xinonni biriktirib, so'ngra degidrogenlab va qaytarilganda ham naftalin hosil bo'ladi:



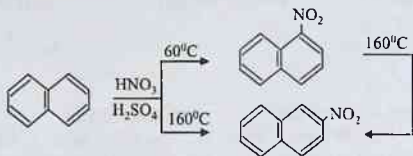
Fizik - kimyoviy xossalari. Naftalin 80°C da suyuqlanadigan, uchuvchan kristall modda. Naftalin benzol kabi almashinish va birikish reaksiyalariga kirishadi.

Almashinish reaksiyalar. Naftalin almashinish reaksiyalariga birikish reaksiyalariga qaraganda oson kirishadi. Past haroratda (60–80°C) α-holatdagi, yuqori haroratda (160–180°C) esa β-holatdagi vodorodlar almashinadi.

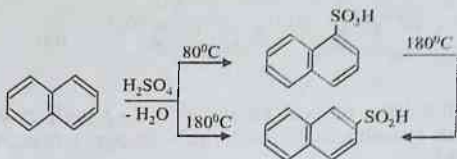
1. Naftalinga galogenlar ta'sir ettirilganda α-galogen-naftalin hosil bo'ladi. Bunda 5% atrofida β-izomer hosil bo'lishi mumkin:



2. Naftalin 60°C nitrolanganda α-nitronaftalin, 160°C da β-nitronaftalin hosil bo'ladi:

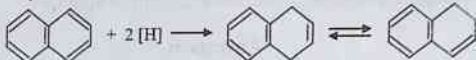


3. Naftalinga sulfat kislota bilan ta'sir etilganda 80°C da α-naftalin sulfokislota, 180°C da esa β-naftalin sulfokislota hosil bo'ladi. α-Naftalin sulfokislota 160°C da qizdirilganda sulfoguruh α-holatdan β-holatga ko'chadi (migratsiyalanadi):

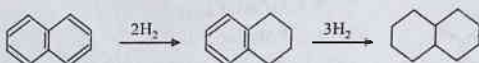


Naftalin sulfokislota muhim bo'yoqlar olish uchun qimmatli xomashyo bo'lib xizmat qiladi.

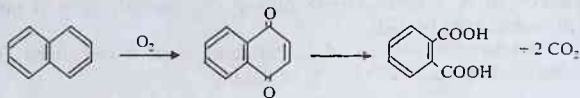
Birikish reaksiyalari. Naftalin benzolga qaraganda ham to'yinmagan birikmadir. Uni benzoldan farqli ravishda vodorod bilan ajralib chiqish vaqtida gidrogenlash mumkin. Naftalinga amil spirti va natriy bilan ta'sir ettirilganda, dastlab 1,4-digidronaftalin hosil bo'ladi, hosil bo'lgan 1,4-digidronaftalin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



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

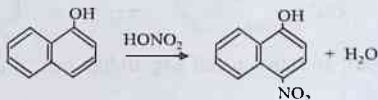


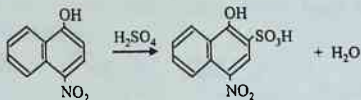
Oksidlanishi. Naftalin sekin-astalik bilan oksidlanganda 1,4-naftaxinon, katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda ftal kislota hosil bo'ladi:



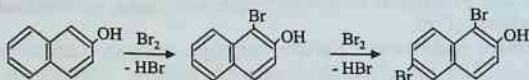
Naftalin halqasida yo'naltirish qoidasi

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





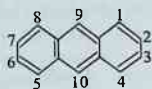
2. Agar β -holatda birinchi tur o'rinbosari va ta'sir etayotgan reagent galogen bo'lsa, almashinish dastlab birinchi, so'ngra 6-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:



3. Agar naftalindagi bitta benzol halqasidagi α - va β -holatlarda ikkinchi tur o'rinbosarlari yoki galogen bo'lsa, yangi ta'sir etayotgan o'rinbosar ikkinchi halqadagi 6-holatdagi vodorod bilan almashinadi:

Antratsen

Antratsenning tuzilishida 3 ta benzol halqasi ishtirok etadi.



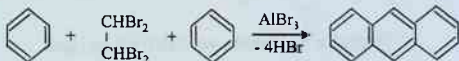
1,4,5,8-holatlar α -holat

2,3,6,7-holatlar β -holat

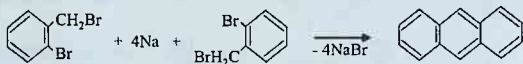
va 9,10-holatlar γ -(mezo)-holat deb ataladi.

Olinish usullari. Antratsen texnikada toshko'mir smolasining 300–350°C da qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Toshko'mir smolasi tarkibida 0,25–1,0 % antratsen bo'ladi.

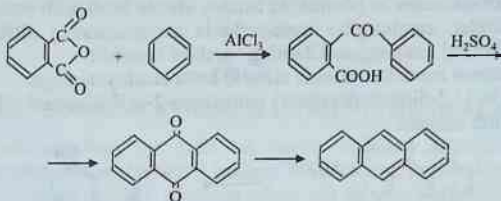
Antratsen sintetik usulda 1,1,2,2-tetrabrometan va benzoldan Fridel - Krafts reaksiyasi yordamida olinishi mumkin:



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

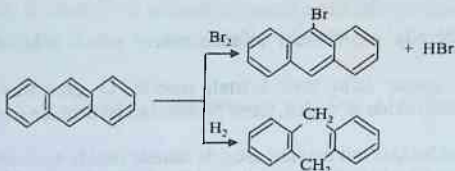


Bulardan tashqari, antratsenni ftal anhidridiga benzol ta'sir ettirib ham hosil qilish mumkin:

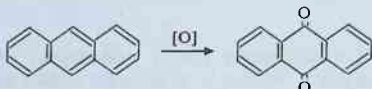


Fizik va kimyoviy xossalari. Antratsen 213°C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning molekulasidagi 3 ta benzol halqasi bir tekislikda yotadi.

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

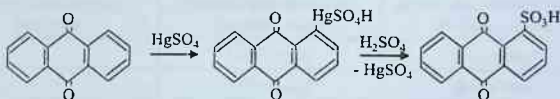


Antratsen oksidlovchilar ta'sirida antraxinonni hosil qiladi:



Antraxinon 285°C da suyuqlanadigan sariq kristall modda. Elektrofily almashinish reaksiyalariga qiyinlik bilan kirishadi. Unga sulfat kislota hatto 259°C da ham qiyin ta'sir etadi. 25-40% li oleum bilan 140°C da ta'sir etilganda β -antraxinon sulfokislotalari hosil qiladi.

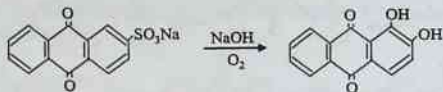
Antraxinonga simob ishtirokida sulfat kislota bilan ta'sir etilganda antraxinon 1-sulfokislota hamda 1,5- va 1,8-disulfokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



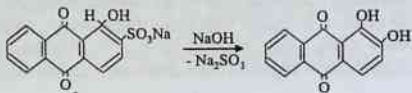
Antraxinon ishqorlar ishtirokida benzoy kislota hosil qilib parchalanadi. O'simliklar, zamburg'lar hasharotlarda antraxinonning ellikdan ortiq hosilalari borligi aniqlangan. Ularning barchasi ranglidir.

Antraxinon hosilalari orasida alizarin katta ahamiyatga ega.

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



Bu reaksiyada antraxinon sulfonatni ishqor bilan suyuqlantirilishi bilan birga vodorodning gidroksil guruhi bilan almashinishi ham sodir bo'ladi:



Bu reaksiyada oksidlovchi sifatida natriy nitrat yoki natriy xlorat ishlatiladi.

Alizarin qovoq sariq tusli kristall modda. U gazmollarni aluminiy birikmalari ishtirokida to'q qizil, temir birikmalari ishtirokida esa qizil rangga bo'yaydi.

Alizarinni toshko'mir smolasi asosida sintetik usulda olishning yaratilishi kimyo texnologiyasida qilingan yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi.

III bob.

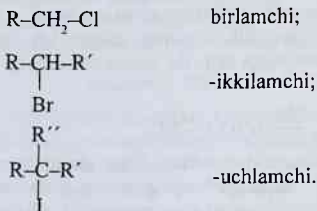
UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

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

To'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalari

To'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalarini galogen alkillar deb ataladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi $C_nH_{2n+1}X$. Bu yerda $X = -F; -Cl; -I; -Br$ bo'lishi mumkin.

Galogen atomining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi galoid alkillarga bo'linadi:



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

8-jadval

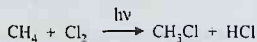
Galogen alkillarning nomlanishi

Galogen alkillarning formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_3Cl	Metil xlorid	Xlor metan
CH_3CH_2Br	Etil bromid	Brom etan

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$	Propil yodid	1-yod propan
$\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{I} \end{array}$	Izopropil yodid	2-yod propan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	Butil fluorid	1-flor butan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Ikkilamchi butil xlorid	2-xlor butan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Uchlamchi butil xlorid	2-brom-2-metilpropan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{I} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Birlamchi izobutil yodid	1-yod-2-metilpropan

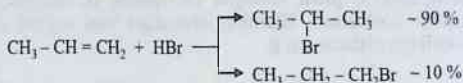
Olinish usullari. Galogen alkillarni to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlardan, to'yingan bir atomli spirtlardan olish mumkin.

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



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

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



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

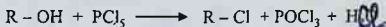
a) galoid vodorodlar ta'siri:



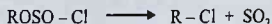
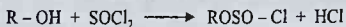
yoki



b) fosforni galogenli hosilalarining ta'siri:



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



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

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

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



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

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

Infra qizil spektrlarda $C-F$ bog'lanishi $1000-1350 \text{ cm}^{-1}$, $C-C$ bog'lanishi esa $600-800 \text{ cm}^{-1}$ to'liq uzunligiga mos xarakterli chiziq hosil qiladi.

Galogen alkillar kimyoviy jihatdan juda faol birikmalardir. Ular uchun asosan nukleofil almashinish reaksiyalari xosdir. Bundan tashqari, ular turli organik molekular tarkibiga alkil radikallarini kirituvchi muhim vosita hisoblanadi.

Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

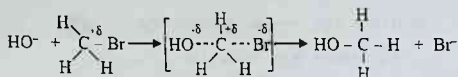
1. Galogen alkillarning gidrolizi.

Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo'ladi:



Galogen alkillarning gidrolizlanish jarayonining tezligi galogen alkilning tuzilishiga, galogen atomining tabiatiga, erituvchining tabiatiga va qator

omillarga bog'liq bo'lib, turli yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin. Birlamchi galogen alkilarning gidrolizlanishi ikkinchi tartibli nukleofil almashinish mexanizmi (S_{N2}) bo'yicha sodir bo'ladi. Buni metilbromid misolida ko'rib chiqadigan bo'lsak:



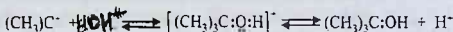
Bunda reaksiyaning tezligi gidroskil ionlari, galogen ionlar va galogen alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, ya'ni

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

Uchlamchi galogen alkilarning gidrolizlanish jarayoni birlamchi tartibli nukleofil almashinish (S_{N1}) mexanizmini bo'yicha sodir bo'ladi. Bu jarayon ikki bosqichda boradi. Jarayonning birinchi bosqichi galogen alkilning qaytar dissotsiatsiyalanishi hisoblanadi:



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

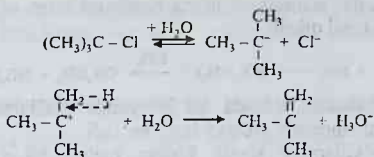


Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi va faqat galogen alkilning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni

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

Galogenalkilarning gidrolizi yuqorida ko'rib chiqilganidan boshqacha yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunda jarayon galogen alkilardan galogen vodorodlar ajralib chiqishi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayonlar E_1 (monomolekular yelimirlash, ya'ni ajaralib chiqish) yoki E_2 (bimolekular) mexanizm orqali sodir bo'ladi.

Jarayon E_1 mexanizm orqali borganda ta'sir etuvchi reagent bo'lishi talab etilmaydi, ammo ion hosil qiluvchi erituvchi bo'lishi shart. Jarayonni quyidagi sxema ko'rinishida ifodalash mumkin:

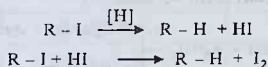


E_1 mexanizm bo'yicha galoidvodorod ajraladigan jarayonlar ko'pincha E_2 mexanizm bilan boruvchi nukleofil almashinish jarayonlar bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Alkil guruhining tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lishi, olefin hosil bo'lish unumining ortishiga sabab bo'ladi.

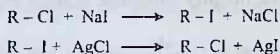
Nukleofil almashinish jarayonida galogenlarning almashinish faolligi quyidagi tartibda o'zgaradi:



2. Galogenalkillarning qaytarilishi. Galogenalkillar katalitik gidrogenlanganda yoki ularga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda to'yingan uglevodorodlargacha qaytariladi:



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



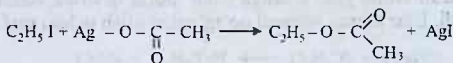
Bunda dastlabki galogen alkil hamda ularga ta'sir etayotgan tuzlar va jarayon natijasida hosil bo'layotgan moddalarning eruvchanligi hisobga olinadi.

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

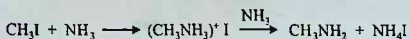


Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorodlar hosil bo'ladi.

5. Galogenalkillarni organik kislota tuzlari bilan qo'shib qizdirilganda murakkab efirlar hosil bo'ladi:

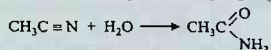
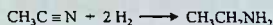


6. Galogen alkillar ammiak va uning hosilalari bilan o'zaro ta'sir etib, aminobirikmalarni hosil qiladi:

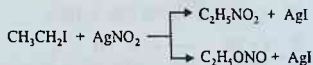


Qo'shimcha mahsulot sifatida bu jarayonda ikkilamchi, uchlamchi aminlar, to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi.

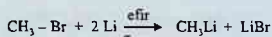
7. Galogen alkillarining sianid kislota tuzlari bilan o'zaro ta'siri natijasida nitril va izonitrillar hosil bo'ladi. Nitril va izonitrillar kislotalar, aminobirikmalar va kislota amidlari olishda xomashyo bo'lganligi sababli jarayon katta ahamiyat kasb etadi:



8. Galogen alkillarini kumush nitriti bilan qo'shib qizdirilganda nitrobirikmalar va nitrit kislota efilari hosil bo'ladi:

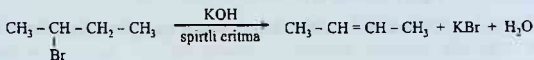


9. Galogen alkilarga metallar bilan quruq efir ishtirokida ta'sir etilganda metallorganik birikmalar hosil bo'ladi. Agar metall sifatida litiy ishlatilsa, sof metallorganik birikma, magniy ishlatilsa, aralash metallorganik birikma hosil bo'ladi:

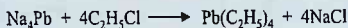


Keyingi jarayoni Grinyar o'rgangan va kashf etgani uchun xalqaro Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan, hosil bo'lgan birikma esa Grinyar reaktivi deb yuritiladi.

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



Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Metil va etil xloridlar sanoatda metanga xlor ta'sir ettirib yoki etilenga temir xlorid ta'sirida vodorod xlorid biriktirib olinadi. Ular asosan tetraetil qo'rg'oshin olish uchun sarf bo'ladi:



Tetraetil qo'rg'oshin benzinning oktan sonini oshirish uchun ishlatiladi. Etil xloriddan tabobatda og'riqni qoldiruvchi vosita sifatida ham foydalaniladi.

To'yingan uglevodorodlarning ikki va ko'p galogenli hosilalari

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

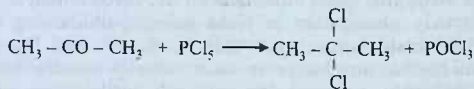
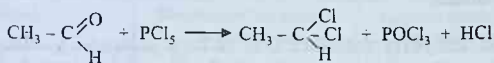
9-jdval

Ikki va ko'p galogenli hosilalarning nomlanishi

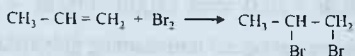
Formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_2Cl	Metilen xlorid	Dixlor metan
CHCl_2	Xloroform	Trixlor metan
CCl_4	To'rtxlor uglerod	Tetraxlor metan
$\text{CH}_2 - \text{CHBr}_2$	Etiliden dibromid	1.1-dibrom etan
$\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$	Etilen xlorid	1.1.2-trixlor etan

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

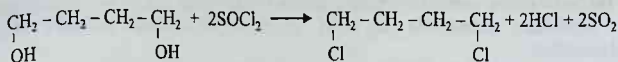
Geminal ikki galogenli hosilalar aldegid va ketonlarga PCl_5 ta'sir ettirib olinadi:



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



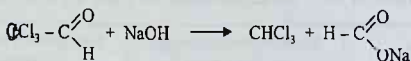
Ikki va ko'p galogenli hosilalarni ko'p atomli spirtlardan olish mumkin:



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



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



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

CF_2Cl_2 – freon-12, F-12

CHF_2Cl – freon-22, F-22

CClF_2 – CF_2Cl – freon-114, F-114

Freon-12 ni CCl_4 ga katalizator ishtirokida NF ta'sir ettirib olinadi:



Freonlar sovituvchi vositalar, ayrimlari narkoz sifatida, zaharli ximikatlar olishda ishlatiladi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki va ko'p galogenli hosilalar zichligi katta bo'lgan suyuq yoki qattiq birikmalar bo'lib, suvda erimaydi.

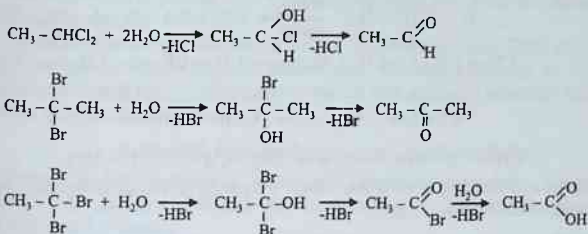
Ular kimyoviy xususiyatlari bo'yicha galogen alkillarning xossalari takrorlaydi. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Quyida ikki va ko'p galogenli hosilalarning kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

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



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

Jarayonlar bosqichlar bilan boradi:



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

To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

Tuzilishida galogen atomlari bilan birga qo'shbog' yoki uchbog'lar ishtirok etadigan birikmalarga to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

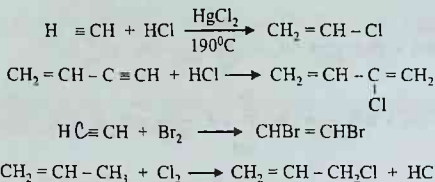
Nomlanishi va izomeriyasi. Ularning nomlanishi to'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalariga o'xshash.

10-jadval

Ayrim to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalarining nomlanishi

Formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Vinilxlorid	Xlor eten
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	Viniliden xlorid	1,1-dixlor eten
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$		1,2-dixlor eten
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$		1-xlor-1-propen
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Allil xlorid	3-xlor-1-propen

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

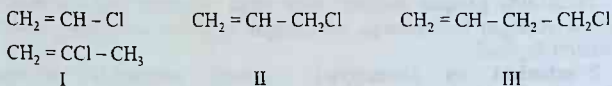


Bu jarayonlarning borish sharoitlari yuqorida to'liq keltirilganligi uchun bu yerda to'xtab o'tirmaymiz.

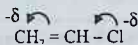
Fizik va kimyoviy xossalari. Bularning fizik xossalarida umumiy qonuniyatlar kuzatiladi.

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

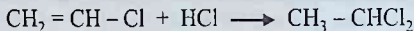
a) galogen qo'shbog' tutgan uglerod atomi bilan bog'langan (I); b) galogen qo'shbog'ga nisbatan β -holatdagi uglerod atomi bilan bog'langan (II) va d) galogen qo'shbog'dan uzoqdagi uglerod atomi bilan bog'langan (III).



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



Shuning uchun ularga turli molekullarning birikishi Markovnikov qoidasiga muvofiq boradi:



Ayrim vakillari. Bularning orasida vinil xlorid, 2-xlor-1,3-butadien va tetraftoretlen katta ahamiyatga ega.

Vinilxlorid - minus $13,8^{\circ}\text{C}$ da suyuqlanadigan gaz bo'lib, sanoatda asosan atsetilenga vodorod xlorid birlashtirib olinadi. Vinilxloridning polimerlari sun'iy charm, linoleum va boshqalar tayyorlashda ishlatiladi.

2-xlor-1,3-butadien (xloropren), vinilatsetilenga vodorod xlorid ta'sir ettirib olinadi. U $35,9^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi. Asosan yonmaydigan kauchuk va rezinalar tayyorlashda ishlatiladi.

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

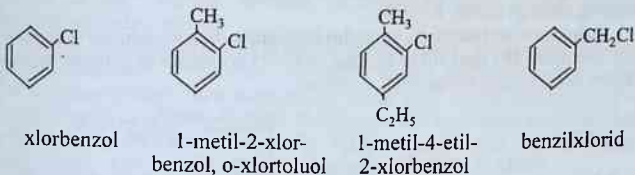
Tetraforetilenning polimerlari teflon deb ataladi. Ular -70°C dan 250°C gacha bo'lgan oraliqda organik erituvchilar, mineral kislotalar va ishqorlar ta'siriga chidamli bo'lganligi uchun, metallarni agressiv vositalar ta'siridan himoya qilishda ishlatiladi.

Aromatik birikmalarning galogenli hosilalari

Aromatik birikmalarning galogenli hosilalari tuzilishiga ko'ra, ikki guruhga: a) galogen halqada va b) galogen yon zanjirda joylashgan birikmalarga bo'linadi.

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

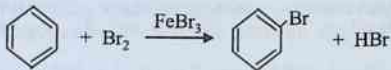
Aromatik galogenli birikmalarni nomlashda aromatik uglevodorod asos qilib olinadi:



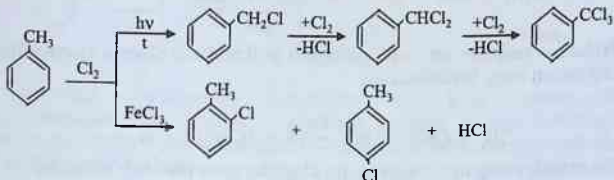
Olinish usullari. Galogenlar bevosita aromatik uglevodorodlarga, reaksiya sharoitiga qarab turlicha ta'sir etishi mumkin.

a) galogen harorat va ultrabinafsha nur ta'sirida benzol halqasiga birikishi mumkin (aromatik uglevodorodlar bobiga qarang).

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

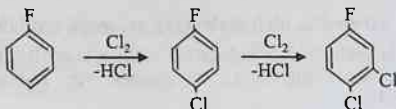


d) yon zanjirdagi vodorodlar bilan almashinishi mumkin:



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

n-ftorxlorbenzol xlorlanganda uchinchi galogen atomi xlogra nisbatan orto-holatga yo'naladi:

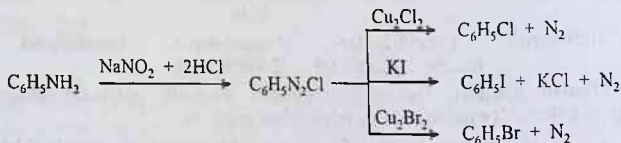


Buning sababi ftorning manfiy induktiv effekti xlornikidan kattaligidir:

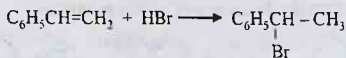
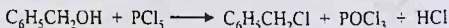


Shuning uchun ftorga nisbatan o-holatda uglerod atomida elektron bulutning zichligi kichik bo'ladi.

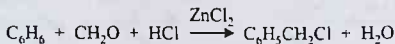
1. Galoid arillarni aromatik aminobirikmalardan diazobirikmalar orqali hosil qilish mumkin. Bu usul bilan boshqa usullar yordamida olib bo'lmaydigan yodli va ftorli birikmalarni olish mumkin:



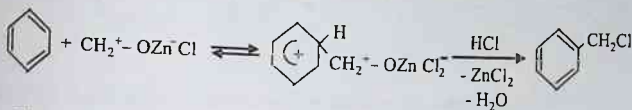
2. Galogeni yon zanjirda joylashgan aromatik galogenli hosilalarni olish uchun galogenalkanlarni olishdagi barcha usullardan foydalanish mumkin, masalan:



Bulardan tashqari, aromatik galogenli birikmalarni olishda xlormetillash reaksiyasidan keng foydalaniladi:



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



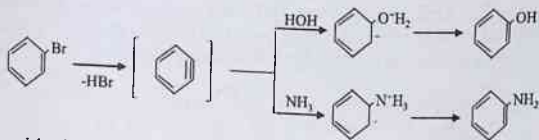
Fizik xossalari. Benzol va uning gomologlarining galogenli hosilalari suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, ftorli hosilalar past, yodli hosilalar esa yuqori haroratda qaynaydi.

Ularning zichliklari birdan yuqori. Suvda erimaydi. Organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

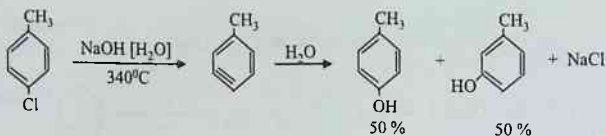
Kimyoviy xossalari. Galogenarillar galogenalkanlardan farqli o'laroq, nukleofil reagentlar bilan deyarli reaksiyalarga kirishmaydi. Ular ishqor, kumush tuzlari, sianidlar, ammiak va boshqalar bilan oddiy sharoitda reaksiyaga kirishmaydi.

Xlor va brombenzol o'yuvchi ishqorlar bilan 300°C da, ammiak bilan mis yoki ularning tuzlari ishtirokida 180–200°C dagina reaksiyaga kirisha oladi. Ular bu xususiyatlari bilan galogeni qo'shbog'ning yonida joylashgan yog' qator galogenli hosilalarni eslatadi. Bu galogen arillarni oraliq karbaioni hosil bo'lishligining qiyinchiligi tufaylidir. Halqada joylashgan galogen atomi halqa bilan o'ta mustahkam bog' hosil qiladi.

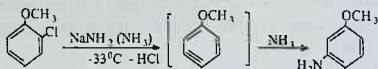
Aromatik halqa bilan bog'langan galogenli birkmalarning nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishishi yog' qator galogenli birkmalarnikidan farq qiladi va bosqichli boradi. Bu juda ko'p tajribalar yordamida isbotlangan. Kuchli nukleofil reagentlar yordamida galogenarillardan galogen vodorodlar ajralib chiqib, reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati juda yuqori bo'lgan degidrobenzol hosil bo'ladi. Degidrobenzol so'nggi reaksiya zonasidagi nukleofil agent, masalan, suv yoki ammiak bilan juda tez reaksiyaga kirishadi va oxirgi mahsulotni hosil qiladi, masalan:



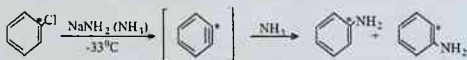
Yuqoridagi reaksiyaning mexanizmi shu bilan isbotlanadiki, almashinayotgan guruh hamma vaqt ham galogen o'rniga birikmaydi. Masalan, n-xlortoluol gidrolizlanganda n- va m-krezollarning teng miqdordagi aralashmasi hosil bo'ladi:



o-xloranizolga ammiak bilan ta'sir etilganda faqat m-aminoanizol hosil bo'ladi:



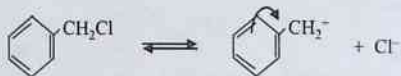
C_{14} nishonlangan atomli xlorbenzolga ammiak bilan ta'sir etilganda teng miqdorda C_{14} 1- va 2-holatda bo'lgan anilinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Bunday «Qayta guruhlanish»ning sababi nukleofil agentlarni degidrobenzoldagi uchbog'ga ikki yo'nalish bo'yicha birika olishlarida deb tushuntiriladi.

Benzol halqasida galogenga nisbatan orto- yoki para-holatlarda elektroakseptor guruhlar $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{COOH}$ va boshqalarning bo'lishi galogen atomlarning qo'zg'aluvchanligini keskin oshirib yuboradi. Buning sababi orto- yoki para-holatdagi ikkinchi tur o'rinbosarlari, manfiy zaryadni qisman qayta guruhlanishi hisobiga oraliq δ -kompleksni barqarorlashtiradi.

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

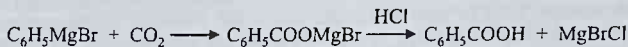


Shu sababli benzol halqasidagi elektrodonor o'rinbosarlar bu kationning barqarorligini oshiradi; elektroakseptor o'rinbosarlar esa uning barqarorligini kamaytiradi.

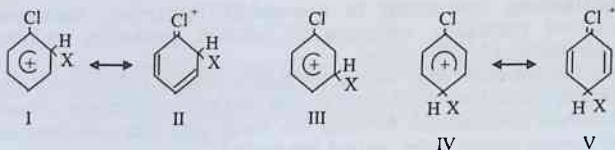
Aromatik galogenli birikmalar magniy bilan galogenalkanlarga o'xshash osonlik bilan reaksiyaga kirisha oladi:



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



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



Bulardan I, III va IV komplekslarning barqarorligi II va V komplekslarning barqarorligiga qaraganda yuqoridir.

Alohida vakillari va ularning qo'llanishi. Xlorbenzol sanoat miqyosida juda katta miqdorda ishlab chiqariladi va anilin, fenol olishda xomashyo hisoblanadi. Undan erituvchi sifatida ham foydalaniladi. 1,2-dixlorbenzol asosan kuya, qishloq xo'jalik zararkunandalariga qarshi kurash vositalari sifatida ishlatiladi.

Benzil xlorid benzil spirtini olish uchun asosiy xomashyo hisoblanadi. Benzil spirti esa parfyumeriya sanoatining eng muhim xomashyosi bo'lib xizmat qiladi.

IV bob.

BIR VA KO'P ATOMLI SPIRTLAR

Spirtlarni uglevodorodlardagi vodorod atomlarini gidroksil guruhiga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin. Spirtlar uglevodorod zanjirining tuzilishiga qarab to'yingan va to'yinmagan bo'lishlari mumkin. Gidroksil guruhining soniga qarab ular bir va ko'p atomli spirtlarga bo'linadi.

To'yingan bir atomli spirtlar

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

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

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

Ratsional nomenklatura bo'yicha esa, metil spirti (asos) *karbinol* deb ataladi, qolgan spirtlar uning hosilasi deb qaraladi.

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

11-jadval

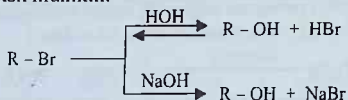
Spirtlarning nomlanishi

Spirtlarning formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Ratsional nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_3OH	Metil spirti	Karbinol	Metanol
CH_3CH_2OH	Etil spirti	Metil karbinol	Etanol
$CH_3CH_2CH_2OH$	Birlamchi propil spirti	Etil karbinol	1-propanol
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Ikkilamchi propil spirti	Dimetil karbinol	2-propanol
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Birlamchi butil spirti	Propil karbinol	1-butanol

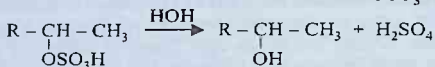
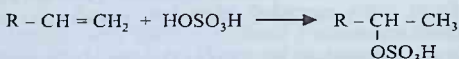
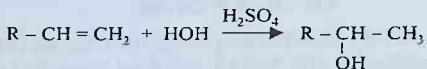
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ikkilamchi butil spirti	Metiletil karbinol	2-butanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Uchlamchi butil spirti	Tri metil karbinol	2-metil-propanol-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izobutil spirti	Izopropil karbinol	2-metil-propanol-1

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

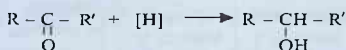
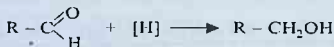
Spirtlarni galoid alkallarni suv yoki ishqorning suvli eritmasi bilan qo'shib qizdirish orqali olish mumkin:



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

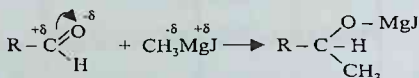


Spirtlarni aldegid va ketonlarni katalizator ishtirokida qaytarish orqali yoki ularga magniy organik birikmalar biriktirish orqali olish mumkin:

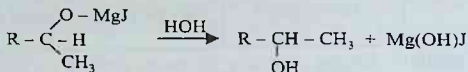


Bu jarayon mis, kobalt, nikel, platina, palladiy katalizatorligida 300–500°C haroratda olib boriladi.

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



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



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

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



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

Metil spirti sanoatda CO va H₂ dan sintez qilinadi:



Bu jarayon 20–30 MPa (200–300 atm) bosim, 400°C harorat va rux-xrom mis katalizatori ishtirokida olib boriladi. Spirtlarni yuqorida ko'rsatilgan usullardan tashqari, yana murakkab efirlardan, atsetallardan va boshqa birikmalardan olish mumkin.

Spirtlarning fizik xossalari. Spirtlarning C₁₀ gacha bo'lganlari suyuqlik va undan yuqorilari qattiq moddalardir. Dastlabki vakillari suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. O'ziga xos hidga ega. Ularning molekular massalari ortib borishi bilan suvda eruvchanligi kamayib, hidi yoqimsiz bo'lib boradi, qaynash harorati ham ortib boradi. Normal tuzilishga ega bo'lgan spirtlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi.

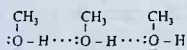
12-jadval

To'yingan bir atomli spirtlarning fizik xossalari

Spirtlarning formulasi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C	Sindirish ko'rsatkichi, n _D ²⁰	Nisbiy zichligi n _D ²⁰
CH ₃ OH	-97,1	+64,7	1,3286	0,7924

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-110,5	+78,3	1,3614	0,7910
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-127,0	+97,2	1,3856	0,8043
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-88,5	+82,4	1,3771	0,7864
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-89,6	+117,9	1,3993	0,8104
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-	99,5	1,3972	0,808
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	+25,5	82,8	1,3878	0,786
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	108,1	1,3955	0,8021
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-78,2	137,8	1,4100	0,8136
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-51,6	155,7	1,4182	0,8205
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	+7,0	230,1	1,4366	0,8287

Spirtlar vodorod bog'lanish hosil qilganligi sababli yuqori haroratda qaynaydi:



Spirtlar orasida metil spirti o'ta zaharli hisoblanadi, uning 8 ml inson ko'rish qobiliyatini yo'qotishiga, 25 grammi esa o'limiga sabab bo'ladi.

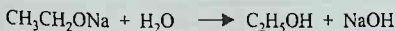
Spirtlarning kimyoviy xossalari. Bir atomli spirtlar kimyoviy jihatdan nisbatan faol birikmalar bo'lib, ular -OH – guruhdagi vodorod atomi, hamda -OH – guruh bog'langan ugleroddagi vodorodlar hisobiga kimyoviy jarayonlarga kirisha oladi.

Bir atomli spirtlar neytral xarakterga ega. Ammo ular juda kam darajada amfoterlik xususiyatini namoyon qiladi.

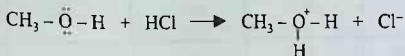
Ularga ishqoriy metallar bilan ta'sir etilganda gidroksil guruhining vodorodi metall bilan almashadi va alkogolatlarni hosil qiladi:



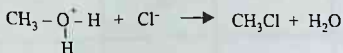
Alkogolatlarga suv bilan ta'sir etilganda ular oson parchalanadi:



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



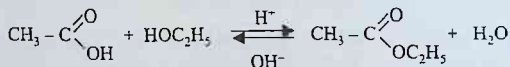
Bu birikmalar qizdirilganda galoid alkil va suvga parchalanadi:



Spirtlar kislorodli mineral kislotalar, shuningdek, organik kislotalar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) jarayonlariga kirisha oladi:



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



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

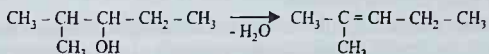
Spirtlardan suvning ajralish jarayoni (degidratatsiya) suvni tortib oluvchi vositalar sulfat, ortofosfat kislotalar, aluminiy oksidi va boshqalar ishtirokida, ikki yo'nalishda: a) suv bir molekula spirtan (ichki molekular degidratlanish) yoki b) har xil molekula spirtan ajralib chiqishi mumkin (molekulalararo degidratlanish).

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



Suv bir molekula spirtan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida to'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi. Spirtilardan suvning ajralib chiqishi

Zaytsev qoidasiga muvofiq borib, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajralib chiqadi:



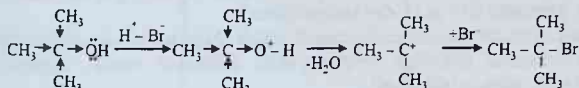
Spirtlardan suvning ajralib chiqish tezligi quyidagi tartib bilan o'zgaradi:



Spirtlarga galoid vodorod kislotalar, fosfor va oltingugurtning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda ulardagi gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



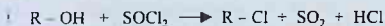
Bu jarayon uchlamchi spirtlarda juda osonlik bilan boradi, jarayon E₁-mexanizmiga mos keladi:



Spirtlardagi gidroksil guruhni PCl₅ yoki PCl₃ ta'sirida xlorga almashtirish jarayoni quyidagi sxema bo'yicha boradi:

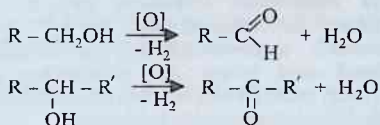


Spirtlardagi gidroksil guruhni xlorga almashtirishda eng qulay ta'sir etuvchi vosita tionilxlorid hisoblanadi:



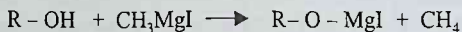
Bunda hosil bo'ladigan SO₂ va HCl gaz holda ajralib chiqadi, kerakli mahsulot R - Cl juda osonlik bilan tozalanadi.

Spirtlarning oksidlanishi. Birlamchi spirtlarning katalizatorlar (mis birikmalari) ishtirokida 300–500°C da oksidlanishi yoki ulardan 100–180°C da mis, kumush, nikel, platina kabi katalizatorlar ishtirokida vodorodni tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



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

Spirtlardagi gidroksil guruhi vodorodini aniqlashda Chugaev-Serevitsina-Terentev usulidan foydalaniladi. Bunda spirtlarga magniy organik birikmalar ta'sir ettirilganda -OH – guruh vodorodi magniy galogenidga almashinadi va uglevodorod ajralib chiqadi:



Ajralib chiqayotgan uglevodorod miqdoriga qarab spirtni aralashmadagi miqdori aniqlanadi.

Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Spirtlar orasida metil- va etil spirtlarning ahamiyati katta. Metil spirti 64°C da qaynaydigan suyuqlik, o'ta zaharli. Sanoatda CO va H₂ dan sintez qilinadi.

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

Etil spirti 78,4°C da qaynaydi. Sanoatda asosan etilendan va pentozan saqlovchi birikmalardan olinadi. U erituvchi sifatida 1,3-butadien olishda va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

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

Ikki atomli spirtlar (glikollar)

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

Glikollarning umumiy formulasi C_nH_{2n}(OH)₂ bilan ifodalanadi. Bu yerda n ≥ 2 bo'lishi kerak. Chunki CH₂(OH)₂ tarkibli spirt mavjud emas. Bitta uglerod atomi ikkita gidroksil guruhini ushlab tutolmaydi, natijada undan suv molekulasini ajratib chiqarib, chumoli aldegidini hosil qiladi. Shuning uchun glikollarning gomologik qatori C_nH_{2n}(OH)₂ – etilen glikol bilan boshlanadi.

Izomeriyasi va nomlanishi. Glikollarni empirik va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlash qabul qilingan.

Glikollarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga *-diol* qo'shimchasi qo'shiladi va gidroksil guruhlari hamda radikallarning holatlari raqamlar bilan ko'rsatiladi. 13-jadvalda glikollarni nomlashga misollar keltirilgan.

Ayrim ikki atomli spirtlarning nomlanishi

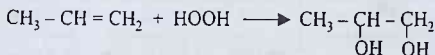
Formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$	Etilenglikol	1,2-etandiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	Propilenglikol	1,2-propandiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	Trimetilenglikol	1,3-propandiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$	Tetrametilenglikol	1,4-butandiol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$		2-metil-1,2-propandiol
$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$		2,3-dimetil-2,3-butandiol

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

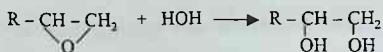
1. Glikollarni uglevodorodlarning vitsinal tuzilishga ega bo'lgan ikki galogenli hosilalarini yoki xlorgidrinlarni gidrolizlab olish mumkin:



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

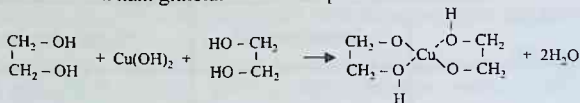


3. Sanoatda glikollar α -oksidlar (epoksid birikmalarga) suv biriktirib olinadi:

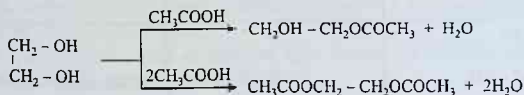


Fizik va kimyoviy xossalari. Glikollarning dastlabki vakillari yog‘simon suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash harorati tegishli bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Buning sababi ikkala gidroksil guruhi hisobiga vodorod bog‘lanish hosil bo‘lishining kuchayishi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

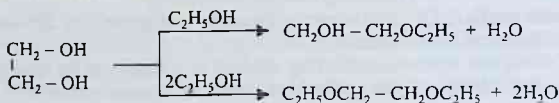
Ular bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarni takrorlaydi. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Glikollarning kislotali xossalari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori, shuning uchun ular faqat ishqoriy metallar bilangina emas, balki ishqoriy-yer metallarining gidroksid va oksidlari bilan ham glikolatlarini hosil qiladi:



Mineral va organik kislotalar bilan to‘liq hamda to‘liqmas efirlarni hosil qiladi:

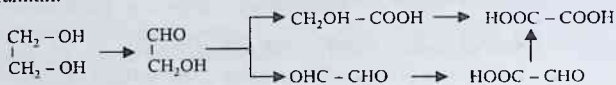


Shuningdek, spirtlar bilan ham to‘liq va to‘liqmas oddiy efirlarni hosil qilishlari mumkin:

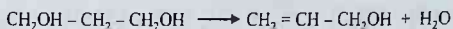
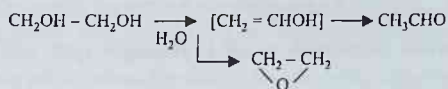


Etilsellulozalar – bo‘yoqlar, tutamaydigan porox, atsetat ipagi va boshqalarni olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

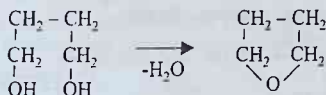
Glikollarning oksidlanishi natijasida oksialdegid, oksikislota, dialdegid, aldegidokislota, ikki asosli kislota va boshqalar hosil bo‘ladi. Masalan, etilenglikol oksidlanishi natijasida quyidagi birikmalar hosil bo‘lishi mumkin:



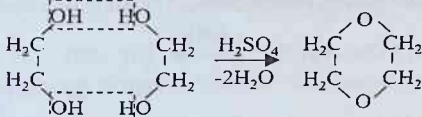
Glikollardan suvni tortib olish ichki molekular yoki molekulararo borishi mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida jarayon olib borilayotgan sharoitga qarab turli birikmalar hosil bo'ladi:



γ - va undan yuqori glikollardan suvni tortib olishda va boshqa oksidlar hosil bo'ladi:



Etilenglikolni konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida qizdirilganda yopiq zanjirli oddiy efir dioksan hosil bo'ladi. Bu jarayonni 1906-yilda rus olimi A.V. Favorskiy kashf etgan va o'rgangan:



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

Ayrim vakillari. Etilenglikol 198°C qaynaydigan yog'simon suyuqlik, suvda yaxshi eriydi. U suvning muzlash haroratini keskin pasaytiradi. Uning suvdagi 60% li eritmasining muzlash nuqtasi -49°C ga teng. Shuning uchun u antifrizlar tayyorlashda ishlatiladi.

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

Uch atomli spirtlar

Uch atomli spirtlarning birinchi vakili glitserin hisoblanadi. Glitserin sanoatda propilen yoki atsetilendan, yog' va moylardan foydalanib olinadi.

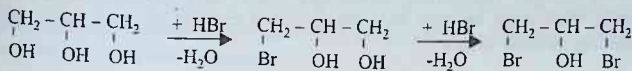
Propilendan glitserin olish quyidagi bosqichlar orqali amalga oshiriladi:

a) propilenni yuqori haroratda xlorlash. Bu jarayon radikal almashinish mexanizmi bo'yicha borib, xlor qo'shbo'g'ning uzilishi hisobiga birikmay,

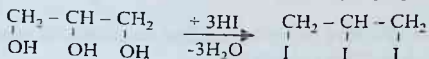
eriydi. 290°C da qisman parchalanish bilan qaynaydi. Uning tuzilishida uchta gidroksil guruhi bo'lganligi tufayli u spirtlarning barcha xossalarini takrorlaydi.

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

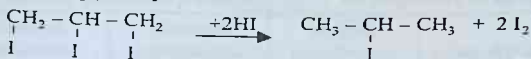
2. Glitserin galoidvodorodlar bilan ta'sir etib mono-, digalogengidrinlarni hosil qiladi:



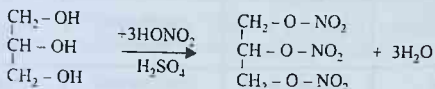
Galoid vodorod sifatida vodorod yodid ishlatilganda jarayon boshqacha yo'nalishda boradi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida 2-yodpropan hosil bo'ladi:



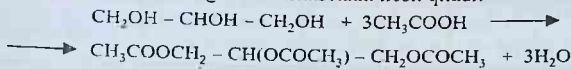
Jarayonda ishtirok etayotgan vodorod yodid oraliq modda bo'lgan 1,2,3-triyod propanni qaytarib yuboradi:



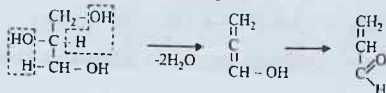
3. Glitserin mineral va organik kislotalar bilan murakkab efirlarni hosil qiladi. Masalan:



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



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

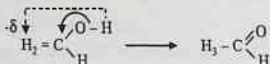


Glitserin texnikada bo'yoqlar tayyorlashda, oziq-ovqat sanoatida (likyerlar, shirinliklar, ichimliklar tayyorlashda), portlovchi moddalar olishda, taboatda ko'plab ishlatiladi.

To'yinmagan bir va ko'p atomli spirtlar

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

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



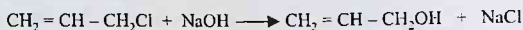
To'yinmagan spirtlarni empirik, ratsional va sistematik nomenklaturalar bo'yicha nomlash mumkin (14-jadval).

14-jadval

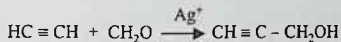
Ayrim to'yinmagan bir va ko'p atomli spirtlarning nomlanishi

Spirtlarning formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Ratsional nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$	Allil spirti	Vinil karbinol	Propen-2-ol-1
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} $		Metil vinil karbinol	3-buten-2-ol
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{OH}$	Propargil spirti	Etinil karbinol	2-propin-1-ol
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array} $			2-buten-1,4-diol
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array} $			2-butin-1,4-diol

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

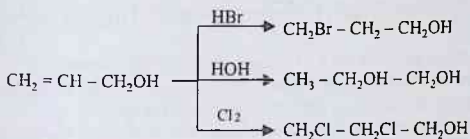
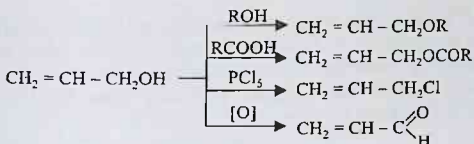


Propargil spirti esa atsetilenga katalizator ishtirokida chumoli aldegidni birlashtirib olinadi:



Bu jarayonni shu bosqichda to'xtatib qolish qiyin. Bu jarayonda asosiy mahsulot sifatida 2-butin-1,4-diol hosil bo'ladi.

To'yinmagan spirtlar kimyoviy xossalari jihatidan etilen yoki atsetilen birikmalarini hamda spirtlarning xossalari namoyon qiladi. Masalan, allil spirti gidroksil guruhi hisobiga oddiy va murakkab efir hosil qilishi, gidroksil guruhi galogenga almashtirishi, qo'shbog'ning hisobiga esa birikish jarayonlariga kirishishi mumkin:



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

Aromatik oksibirikmalar

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

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



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

Fenollar

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



fenol

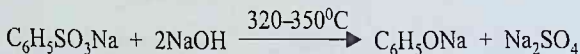


krezoillar

Eslatna: agar radikal benzol halqasining o'rtasiga qo'yilsa, bu uning o-, m- va n-holatlarda bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi.

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

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



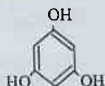
Natriy fenolyatdan suv va CO_2 ta'sir ettirib fenol olinadi.

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

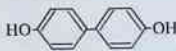
Fenolning hosil bo'lish unumi sulfolash uchun olingan benzolga nisbatan 60–70% ni tashkil etadi. Jarayonni avtoklavda yoki oddiy reaktorlarda olib borish mumkin. Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida rezortsin (I), floriglutsin (II) va n,n'-dioksidifenil (III) hosil bo'ladi:



I

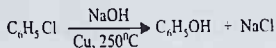


II



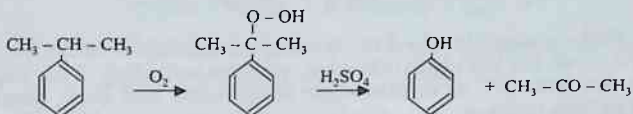
III

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

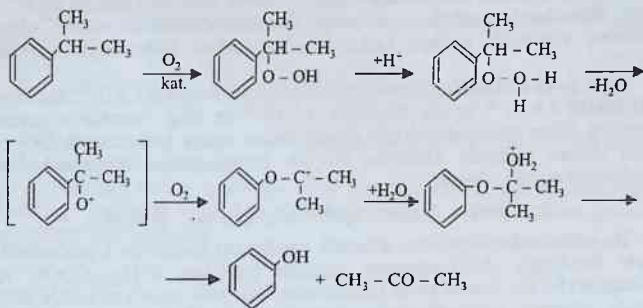


Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan xlor qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayonni o'yuvchi natriyning 8% li eritmasi yordamida 250–300°C va 200 atm (20 MPa) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

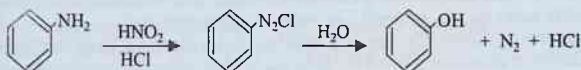
3. Izopropilbenzol (kumol) oksidlanib, so'ngra konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida parchalanganda fenol va atseton hosil bo'ladi:



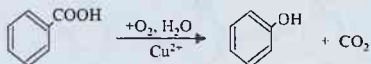
Bu jarayonning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



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



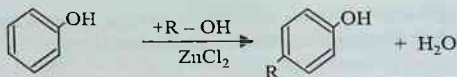
5. Fenollarni aromatik karbon kislotalarni oksidlovchilar ishtirokida dekarboksillab hosil qilish mumkin:



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

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

Bunda alkil fenollar bilan (C-alkillash mahsuloti) birga fenolning oddiy efrilari (O-alkillash mahsuloti) ham hosil bo'ladi:



Fizik xossalari. Fenol – 43°C da suyuqlanadigan kristall modda, suvda qiyin eriydi. Suv bug‘i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. O‘tkir hidga ega. Suv bilan 16°C da suyuqlanadigan kristallogidrat hosil qiladi, zaharli. Teriga tegsa kuydiradi.

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

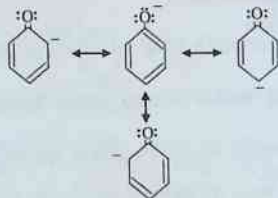
1. Fenollarning spirtlar yoki suvga qaraganda kislotalik xossasi katta. Ularning kislotalik xossasi karbonat yoki karbon kislotalarga nisbatan kuchsiz.

Agar sirka kislotaning dissotsiatsiyalanish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislotaniki $4,9 \cdot 10^{-16}$ bo‘lsa, fenolniki $1,3 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Fenollar o‘yuvchi ishqorlar bilan fenolyatlar hosil qiladi, ammo natriy karbonatdan CO_2 ni siqib chiqara olmaydi. Aksincha, fenollar fenolyatlardan karbonat kislota yordamida ajratib olinadi:



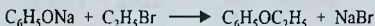
Bu reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroakseptor guruhlar (masalan, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va boshqalar) bo‘lsa, ular ta‘sirida fenollarning kislotalik xususiyati keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissotsiatsiyalanish konstantasi $5,8 \cdot 10^{-8}$; m-nitrofenolniki $5,3 \cdot 10^{-7}$; n-nitrofenolniki $1,5 \cdot 10^{-8}$; 2,4-dinitrofenolniki $8,3 \cdot 10^{-5}$; 2,4,5-trinitrofenolniki esa $4,2 \cdot 10^{-1}$ ga teng. Yuqoridagilardan ko‘rinib turibdiki, 2,4,5-trinitrofenolning kislotalik xossasi sirka kislotanikiga nisbatan 1000 marta katta bo‘lib, mineral kislotalarnikiga tenglashadi.

Fenollarning kislotalik xossasi spirtlarnikiga nisbatan katta bo‘lishiga sabab, fenolyat anionining hosil bo‘lishi alkogolyat anioniga qaraganda energetika jihatidan oson bo‘lishligi hisoblanadi. Fenolyat anionida zaryadning delokallanishi mumkin. Fenolyat anioni quyidagi rezonans holatlarda bo‘lishi mumkin:



Temir fenolyati kompleks xarakterli ega bo‘lib, siyoh rangga ega.

2. Fenolyatlarga galogen alkillar mis kukuni ishtirokida ta'sir ettirilganda fenolning oddiy efrlari hosil bo'ladi:

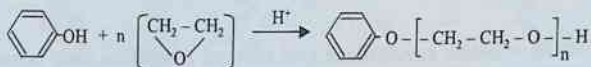


Fenolning oddiy efrlari fenolga diazometan ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi:



Fenolning efrlari barqaror birikmalar bo'lib, dezinfeksiyalovchi vositalar sifatida ishlatiladi. Inert erituvchilarda natriy metalli yoki natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda oddiy efrlar kabi parchalanadi.

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



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

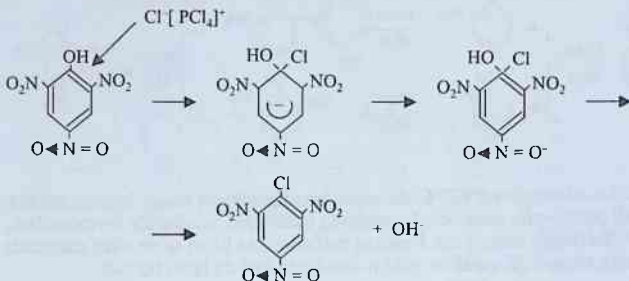
4. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efrlarini olish uchun fenolyatlarga kislotaga galoid angidridlari ta'sir ettiriladi:



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



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

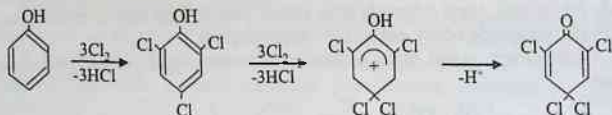


6. Fenol rux kukuni bilan qo'shib haydalganda benzol hosil bo'ladi:



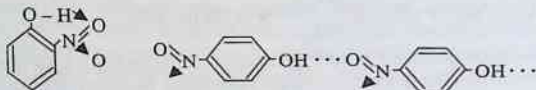
7. Fenolni galogenlanganda oson n-xlorfenol hosil bo'ladi. Xlorlash davom ettirilganda 2,4,6-trixlorfenol hosil bo'ladi.

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

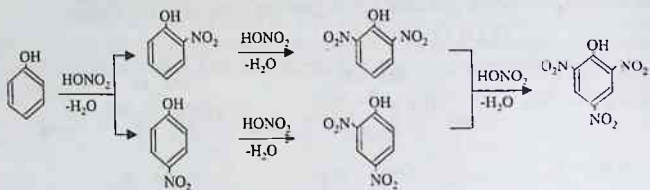


8. Fenolni nitrolash suyultirilgan azot kislotasi ishtirokida oson boradi. Bunda, asosan n-nitrofenol, qisman o-nitrofenol hosil bo'ladi.

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

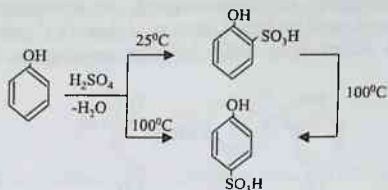


Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislotasi bilan ta'sir etilsa, u holda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,6-trinitrofenol – pikrin kislotasi hosil bo'ladi:

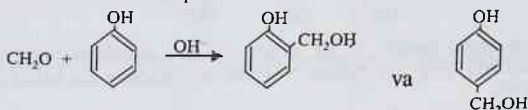


2,4,6-trinitrofenol 122°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Kuchli portlovchi, aminobirikmalarning tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

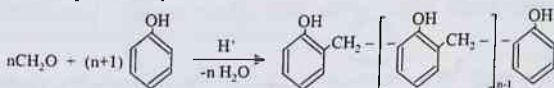
9. Sulfolash reaksiyasi. Fenolga sulfat kislotasi bilan ta'sir etish natijasida reaksiya sharoitiga qarab o- yoki n-fenolsulfokislotasi hosil bo'ladi:



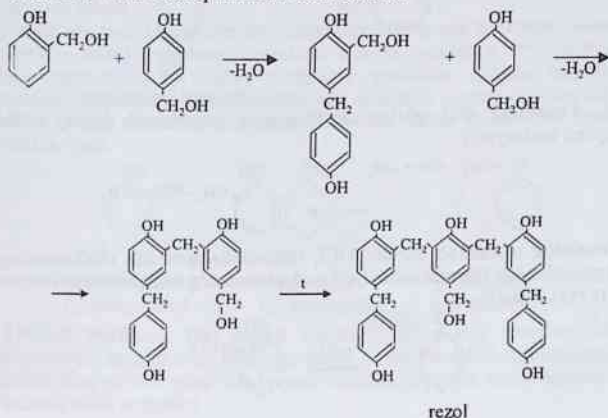
10. Kislota yoki asos katalizatorlar ishtirokida fenol aldegidlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Agar fenolga chumoli aldegidi bilan ta'sir etilsa, dastlab o- va n-fenolspirtlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Bu fenol spirtlar past haroratda suvda eriydigan, chiziqli tuzilishga ega polimer hosil qiladi. Bu polimerlarni novolaklar deb ataladi:

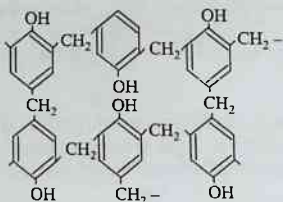


Rezolni o- va n-fenolspirtlardan hosil bo'lishi



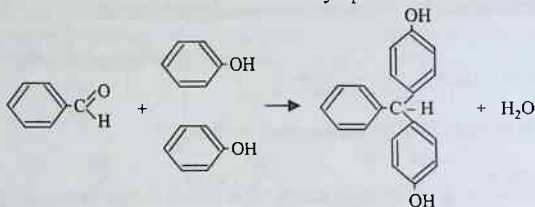
Rezolni qizdirilganda to'rsimon organik va anorganik erituvchilarda erimaydigan polimer hosil bo'ladi. Ularni rezit, bakelit C deb ataladi.

Bu to'rsimon polimerning oddiy bo'g'ini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



Olingan rezit, bakelit C lar elektr o'lchov asboblari tayyorlashda, mashinasozlikda keng qo'llaniladi. Novolak smolalaridan esa yelim sifatida foydalaniladi.

Fenollar aromatik aldegidlar bilan trifenilmetan hosilarni hosil qiladi. Bu guruh birikmalari asosida esa muhim bo'yoqlar olinadi:

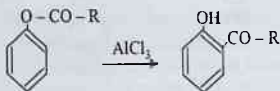


n,n'- dioksitriphenilmetan

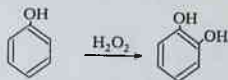
11. Fenolning allil efirlari qizdirilganda guruhlanish sodir bo'ladi (Klyayzen reaksiyasi):



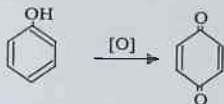
Fenolning murakkab efirlari AlCl_3 ishtirokida aromatik oksiketonlarga qayta guruhlanadi. Harorat oshirilishi o-oksiketonning hosil bo'lishini orttiradi (Friz reaksiyasi):



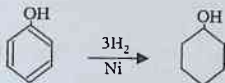
12. Fenol oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib turli birikmalarni hosil qilishi mumkin. Fenolni vodorod peroksid bilan oksidlanganda oz miqdorda ikki atomli fenol – pirokatexin hosil bo'ladi:



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



13. Fenol katalizatorlar ishtirokida qaytarilganda siklogeksanolni hosil qiladi:



Siklogeksanol kapron, neylon kabi sun'iy tolalar ishlab chiqarishda asosiy xomashyolardan biri hisoblanadi.

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

Texnikada fenol toshko'mir qatronidan hamda izopropil benzoldan olinadi.

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

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



pirokatexin
1,2-benzendiol

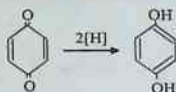
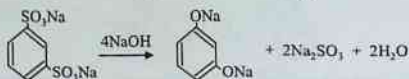
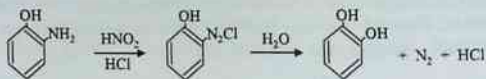


rezortsin
1,3-benzendiol



gidroxinon
1,4-benzendiol

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



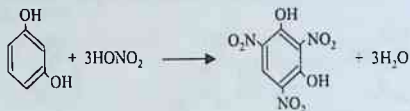
Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki atomli fenollar kristall moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydi.

Kimyoviy jihatdan ular bir atomli spirtlarning xossalarini takrorlaydi.

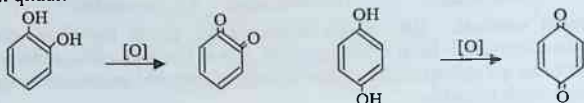
1. Ikki atomli spirtlarning kislotalik xususiyati bir atomli spirtlarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Shuning uchun ular faqat ishqorlar bilangina reaksiyaga kirishmay, balki tuzlar bilan ham reaksiyaga kirisha oladi:



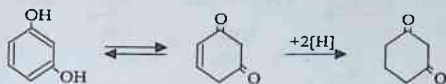
2. Ikki atomli fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga bir atomli fenollarga nisbatan oson kirishadi:



3. Pirokatexin va rezortsin oson oksidlanib 1,2- va 1,4-benzoxinonni hosil qiladi:



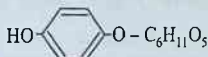
4. Ikki atomli fenollarda aromatik xususiyat fenolga nisbatan kam namoyon bo'ladi, shuning uchun ular tautomeriyaga oson uchraydi. Masalan, rezortsin qaytarilganda degidrezortsinni hosil qiladi:



Alohida vakillari. Pirokatexin 104°C da suyuqlanadigan, 245°C da qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan ko'k rang hosil qiladi. Ko'p o'simliklar, shuningdek otning peshobida uchraydi. Fotografiyada ishlatiladi.

Rezortsin 118°C da suyuqlanadigan, 276°C da qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan siyoh rang hosil qiladi. Muhim bo'yoqlar olishda, shuningdek tabobatda, dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

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



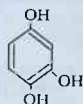
Sanoatda gidroxinon n-diazopropilbenzolni oksidlab yoki qaytarib hosil qilinadi.

Gidroxinondan xinon olinadi. Gidroxinon fotografiyada hamda monomerlarni polimerlanishidan saqlashda ingibitor sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari yuqori haroratga chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

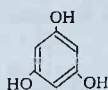
Uch atomli fenollar. Uch atomli fenollar uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



pirogallol
1,2,3-benzentriol

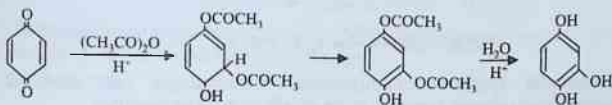


oksidroxinon
1,2,4-benzentriol

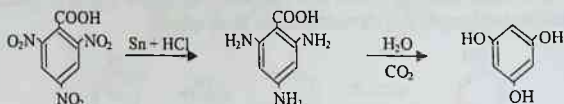


floraglutsin
1,3,5-benzentriol

Uch atomli fenollarni ham bir va ikki atomli fenollarni olinish usullaridan foydalanib olish mumkin. Masalan, oksidroxinon n-xinondan quyidagicha olinadi:



Floroglutsin triaminobenzol kislotadan quyidagicha olinadi:

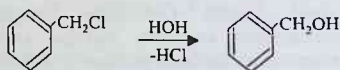


Uch atomli fenollar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Ular tabiatda keng tarqalgan, tabobatda, bo'yoqlar tayyorlashda keng qo'llaniladi.

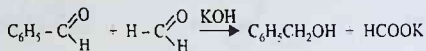
Aromatik spirtlar

Aromatik spirtlarda gidroksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'ladi. Aromatik spirtlar olinish usullari va kimyoviy xususiyatlari bo'yicha yog' qator spirtlarga o'xshash. Ular murakkab efir ko'rinishida o'simlik dunyosida keng tarqalgan. Aromatik spirtlar yoqimli hidga ega bo'lganliklari tufayli parfumeriyada qo'llaniladi.

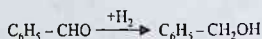
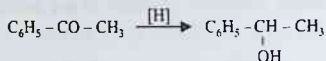
Olinish usullari. 1. Aromatik spirtlarning yon zanjirida galogen atomi tutgan aromatik uglevodorodlarning galogenli hosillarini gidroliz qilib olish mumkin:



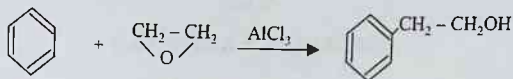
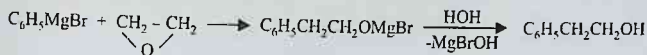
2. Aromatik va yog' qator aldegidlari aralashmasiga konsentrlangan ishqor eritmasi bilan ta'sir etilganda aromatik spirt va yog' qator kislota tuzi hosil bo'ladi (Kannitsaro reaksiyasi):



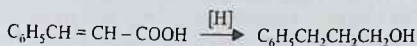
3. Aromatik spirtlarni tegishli ketonlar, aldegidlar yoki murakkab efirlarni qaytarib olish mumkin:



4. Aromatik spirtlarni magniyorganik birikmalarga yoki aromatik uglevodorodlarga organik oksidlar ta'sir ettirib ham olish mumkin:

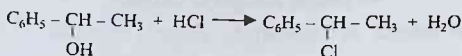


5. Aromatik yadroga nisbatan γ -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlarni aromatik to'yinmagan kislotlar yoki spirtlarni qaytarib olish mumkin:

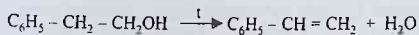


Kimyoviy xossalari. Aromatik spirtlar, yuqorida eslatib o'tganimizdek yog' qator spirtlarning xossalarini takrorlaydi. Ular fenollarga qaraganda neytral birikmalar bo'lib, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydi. Ishqoriy metallar bilan alkogolyatlarni hosil qiladi.

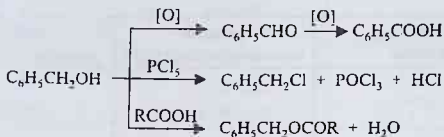
1. Aromatik halqaga nisbatan α -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlar galoid vodorodlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



2. Aromatik halqaga nisbatan β -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlar suvni oson yo'qotib, yon zanjirda to'yinmagan uglevodorod qoldig'ini tutgan birikmalarga aylanadi:



Aromatik spirtlarning kimyoviy xususiyatlarini quyidagi reaksiyalar yordamida ifodalash mumkin:



Aromatik spirtlardan benzil spirti va β -feniletilspirtning ahamiyati katta bo'lib, ular parfyumeriyada keng qo'llaniladi.

V bob

ALDEGID VA KETONLAR



Tuzilishida karbonil – C – guruhi ishtirok etadigan birikmalarga aldegid va ketonlar deyiladi. Agar karbonil guruhi kamida bitta vodorod bilan bog'langan bo'lsa aldegid, uning ikkala valenti uglevodorod radikali bilan bog'langan bo'lsa keton deyiladi. Shunga muvofiq, aldegidlarning umumiy formulasini $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, bu yerda R – radikal, $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$, va boshqalar; ketonlarnikini esa $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-R$ bilan ifodalash mumkin. Bu yerda R – radikal, $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ va boshqalar.

Aldegid va ketonlar to'yingan hamda to'yinmagan bo'lishi mumkin.

To'yingan aldegid va ketonlar.

To'yingan aldegid va ketonlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ bilan ifodalanadi.

Dastlab aldegidlarning izomeriyasi va nomlanishi bilan tanishib chiqamiz. Aldegidlarning gomologik qatori chumoli aldegidi bilan boshlanadi. Empirik nomenklatura bilan nomlashda aldegidlarning nomi ularga mos keladigan kislota nomidan olinadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda aldegidlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiriga – *al* qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi. Uglevodorod radikallarining holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

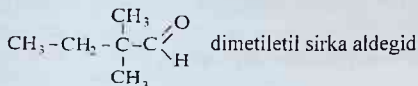
Quyida aldegidlarning nomlashga misollar keltiramiz.

15-jadval

№	Aldegidlarning tuzilishi	Empirik nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Chumoli aldegid	Metanal
2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Sirka aldegid	Etanal

3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Propion aldegid	Propanal
4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Moy aldegid	Butanal
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	Izomoy aldegid	2-metil propanal
6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	Izovalerian aldegid	3-metil butanal

Aldegidlarni ratsional nomenklatura bo'yicha nomlashda sirka aldegidi asos qilib olinadi, qolgan aldegidlar uning hosilasi deb qaraladi:



Ketonlarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda ularning nomi karbonil guruhi bilan bog'langan radikallar nomiga keton so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha esa tegishli to'yingan ugevodorodlar nomi oxiriga *-on* qo'shimchasi qo'shiladi.

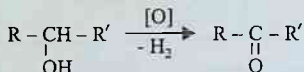
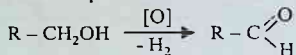
16-jadval

№	Ketonlarning tuzilishi	Empirik nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$	Dimetilketon, atseton	Propanon
2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	Metiletilketon	Butanon
3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	Dimetilketon	3-pentanon

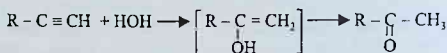
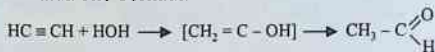
4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Etilpropilketon	3-geksanon
5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-C-CH-CH}_2\text{-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Etil-ikkilamchi-butilketon	3-metil-2-pentanon

Olinish usullari. Aldegid va ketonlarni olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan. Shulardan ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

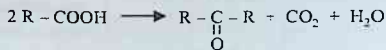
1. Birlamchi spirtlarni oksidlash yoki ulardan vodorodni tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi:



2. Atsetilenga suv birikishi natijasida aldegid, uning gomologlaridan esa ketonlar hosil bo'ladi. Jarayon kadmiykaltsiyfosfat katalizatori ishtirokida, 360–420°C haroratda olib boriladi:



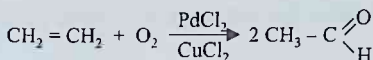
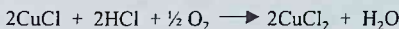
3. Aldegid va ketonlar karbon kislotalar va ularning aralashmasini 400–450°C va ThO₂, MnO₂, CuO, ZnO katalizatorligida pirolizga uchratib olinishi mumkin:



4. Sanoatda aldegidlar etilen uglevodorodlariga CO va H₂ biriktirib (okso sintez) olinadi.

Bu jarayon 100–200°C va 45–50 MPa bosimda Co₃(CO)₈, Ni₃(CO)₈ katalizatorlari ishtirokida olib boriladi.

Hozirgi vaqtda sirka aldegidi etilenni katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Katalizator sifatida PdCl₂ ishlatiladi:



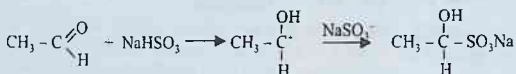
Bundan tashqari, aldegid va ketonlarni yana uglevodorodlarning geminal digalogenli birikmalaridan, metallorganik birikmalar va boshqalardan olish mumkin.

Fizik va kimyoviy xossalari. Chumoli aldegidi o'tkir hidli gaz, 21°C da qaynaydi. Boshqa aldegidlar suyuq suvda yaxshi eriydi. Ketonlar suyuqlik bo'lib, ulardan yoqimli hid keladi.

Ketonlar aldegidlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan aldegid va ketonlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Aldegid va ketonlar tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydi, chunki ular vodorod bog'lanish hosil qilmaydi. Ularning dipol momenti 2,7 D dan yuqori.

Karbonil guruhida elektron bulutining zichligi ugleroddan kislorod tomon kuchli siljigan bo'ladi, ya'ni $\begin{array}{c} +\delta \\ \curvearrowright \\ \text{C} = \text{O} \\ \delta- \end{array}$. Shuning uchun ular nukleofil birikish jarayonlariga juda oson kirisha oladi.

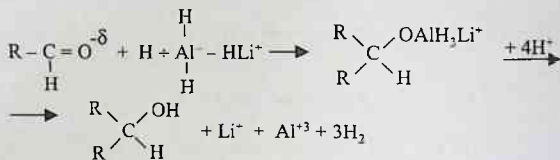
Karbonil guruhiga nukleofil agentlarning birikishi bosqichli boradi. Masalan, sirka aldegidiga natriygidrosulfitning birikish jarayonini quyida-gicha ifodalash mumkin:



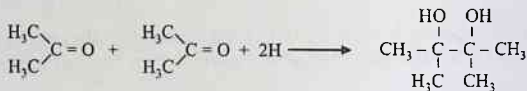
Aldegid va ketonlar birlashtirib olish, karbonil guruhi kislorodining almashinishi, oksidlanish, kondensatlanish kabi jarayonlarga kirisha oladi. Shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

Vodorod bilan qaytarish. Aldegidlarni katalizatorlar (Ni, Co, Cu, Pd, Ph) ishtirokida vodorod bilan qaytarish natijasida birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi.

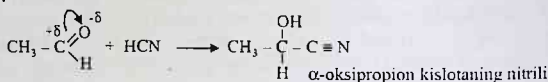
Keyingi vaqtda qaytaruvchi vosita sifatida litiy-aluminiy gidrididan foydalanilmoqda. Jarayon quyidagi mexanizm orqali boradi:



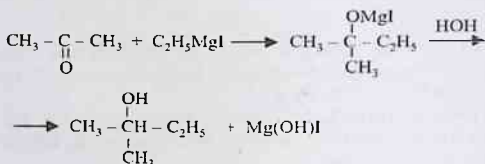
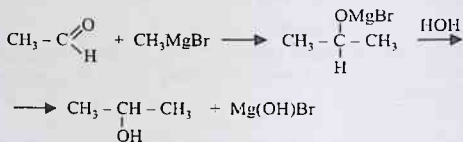
Aldegid va ketonlarni faol vodorod bilan qaytarish vaqtida glikollar ham hosil bo'ladi:



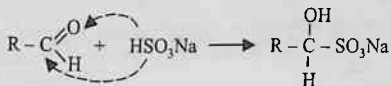
Nukleofil birikish jarayonlari. Sianid kislotaning birikishi natijasida α -oksinitrillar hosil bo'ladi. Bularni gidrolizlab esa α -oksikislotalarni olish mumkin:



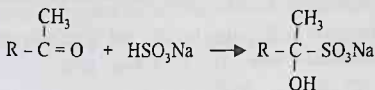
Aldegid va ketonlarga magniyorganik birikmalarning birikish jarayonidan foydalanib birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin:



Aldegid va ketonlar natriygidrosulfit bilan birikib kristall birikmalarni hosil qiladi:

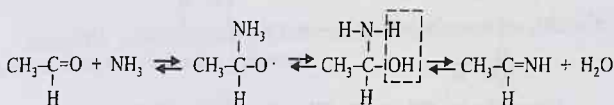


yoki



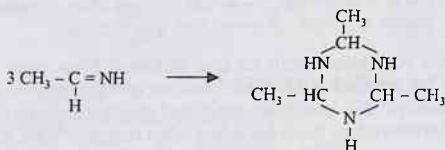
Bu jarayondan aldegid va ketonlarni sifat jihatidan aniqlashda foydalaniladi.

Aldegidlar ammiak bilan oson birikib aldiminlarni hosil qiladi. Jarayon sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

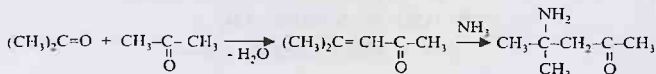


atsetaldimin

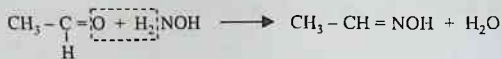
Atsetaldimin oson polymerlanib aldegid-ammiakni hosil qiladi:



Ketonlar ammiak bilan bunday birikmalarni hosil qilmaydi. Ularning ammiak bilan ta'sirlanish jarayoni juda sekin boradi va buning natijasida murakkab tuzilishga ega bo'lgan birikmalar hosil bo'ladi:



Aldegid va ketonlar gidroksiamin bilan reaksiyaga kirishib oksimlarni hosil qiladi. Aldegidlardan hosil bo'lgan oksimni aldoksim, ketonlardan hosil bo'lgan oksimni esa ketoksim deb ataladi:

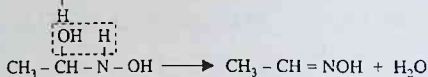
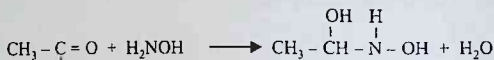


Bu reaksiya aldegid va ketonlarni sifat hamda miqdor jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

Aldoksimlar beqaror birikmalar bo'lib, sal qizdirish natijasida tegishli nitrillarga aylanib ketadi:



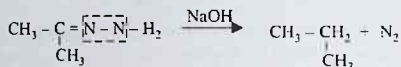
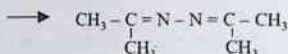
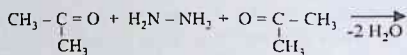
Aldegidlarning oksim hosil qilish reaksiyasi mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

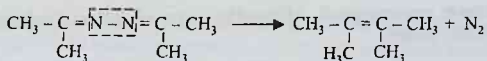


Aldegid va ketonlar gidrazin va uning hosilalari bilan reaksiyaga kirishib gidrazonlarni hosil qiladi:



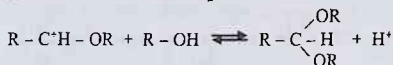
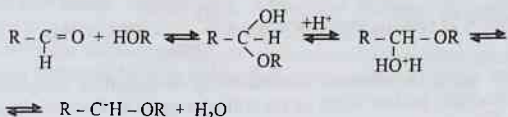
Agar aldegid yoki keton hosil bo'lgan gidrazon bilan yana reaksiyaga kirishadigan bo'lsa, azinlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan gidrazon va gidrozinlar qattiq ishqor bilan qo'shib qizdirilsa, erkin azot ajralib chiqib to'yingan yoki etilen qator uglevodorodlari hosil bo'ladi. Oxirgi reaksiya N.M. Kijner nomi bilan ataladi:



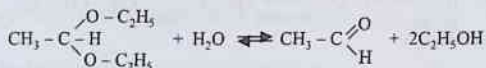


Aldegid va ketonlar fenilgidrazin, semikarbazonlar bilan reaksiyaga kirishib fenilgidrazon va semikarbazonlarni hosil qiladi. Bu jarayonlar kislota katalizatorligida boradi.

Aldegidlar spirtlar bilan yarim atsetal va atsetallarni hosil qiladi. Atsetal hosil bo'lish jarayoni mineral kislotalar ishtirokida boradi:



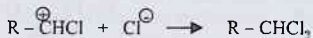
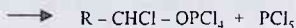
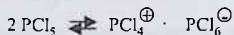
Atsetallar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, spirtlar va aldegidlarni hosil qiladi:



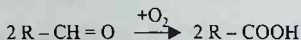
Aldegid va ketonlar PCl_5 ta'sirida kislorod atomini ikkita xlor atomiga almashtiradi:



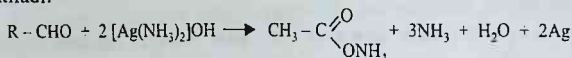
Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha:



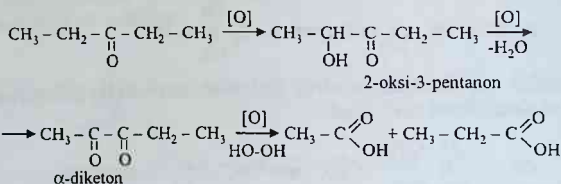
Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar oson oksidlanib tegishli karbon kislotalarni hosil qiladi:



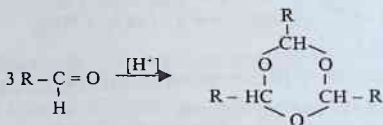
Aldegidlarga kumush oksidini ammiakdagi eritmasi qo'shib qizdirilsa, kumush idish devorida «ko'zgu» hosil qiladi. Bu reaksiya «Kumush ko'zgu» reaksiyasi nomi bilan mashhur va aldegidlarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi:



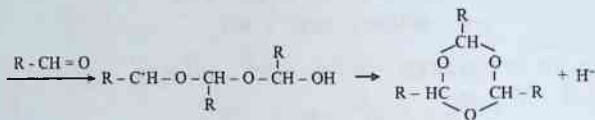
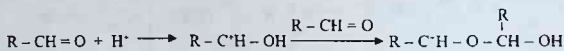
Ketonlar qiyin oksidlanadi. Ketonlarning oksidlanishi natijasida ikkita har xil kislota yoki kislota bilan keton aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan,



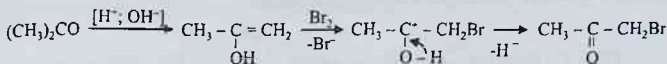
Polimerlanish reaksiyasi. Polimerlanish reaksiyalari aldegidlar uchun xos bo'lib, kislotalar ishtirokida sodir bo'ladi:



Polimerlanish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:

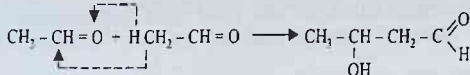


Galogenlash. Aldegid va ketonlar brom va yod bilan galogenlash reaksiyasiga kirisha oladi. Galogenlash kislotasi yoki ishqorlar katalizatorligida boradi. Bunda karbonil birikma dastlab enol shaklga o'tadi va so'ngra galogenlanadi:



Kondensatlanish reaksiyalari. Aldegidlar kuchsiz ishqoriy muhitda o'zaro birikib, aldegid spirtlar – aldollarini hosil qiladi.

Bu reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo'lgan aldegidlar kirisha oladi, masalan:

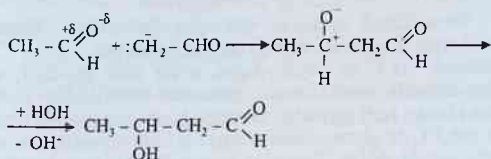


Bu jarayon aldol kondensatlanish reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya mexanizmi quyidagicha boradi: Gidroksil ioni (katalizator) α -uglerod atomidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar reaksiyadir:

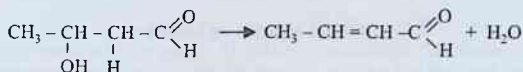


I

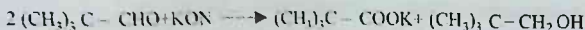
Hosil bo'lgan anion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun ikkinchi molekula aldegiddagi elektrofil uglerod atomiga hujum qiladi:



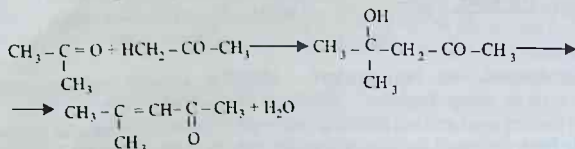
Aldol kuchsiz qizdirilganda bir molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – kroton aldegidini hosil qiladi. Bu reaksiyani kroton kondensatlanish deb ataladi:



Agar karbonil guruhiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomida vodorodlar bo'lmasa, bunday aldegidlar ishqorlar ishtirokida Kannitsaro reaksiyasiga kirishadi:

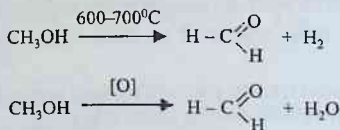


Ketonlar aldol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadi va β -keton spirtlarni hosil qiladi. Hosil bo'lgan β -ketospirtlar o'zidan oson suvni yo'qotib, to'yinmagan ketonlarga aylanadi:



Aldegidlarning murakkab efir hosil qilib kondensatlanishi aluminiy alkogolyat ishtirokida amalga oshiriladi va A.E. Tishenko reaksiyasi deb ataladi.

Ayrim vakillari. Chumoli aldegid (formaldegid) – o'tkir hidli, 21°C da qaynaydi. Kuchli zahar. Suvda 40% gacha eriydi. Suvdagi eritmasi formalin deb ataladi. Sanoatda metanolni chala oksidlab (degidriirlab) olinadi:



Fenol – formaldegid smolalar, urotropin, karbamid – formaldegidli smolalar, portlovchi moddalar, izopren olishda ishlatiladi.

Sirka aldegid +21°C da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetilendan va etilendan olinadi. Sirka kislota, turli smolalar, xloral va boshqalar olishda ishlatiladi.

Atseton +56,1°C da qaynaydigan, o'ziga xos hidli suyuqlik, suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda izopropil spirtidan olinadi. Bundan tashqari, u fenol olishda qo'shimcha mahsulot sifatida ham hosil bo'ladi.

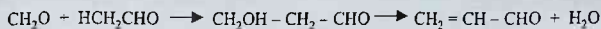
Atseton sanoatda erituvchi sifatida, lak-bo'yoqlar olishda, organik shisha va boshqalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

To'yinmagan aldegid va ketonlar

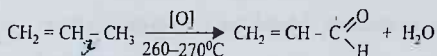
Ularning tuzilishida karbonil guruhi bilan birga qo'shbog' ishtirok etadi. To'yinmagan aldegidlarning olinish usullari va xossalarini akrolein hamda krotan aldegidi misolida ko'rib chiqamiz.

Akrolein (propenal)ni sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

Sirka va chumoli aldegidlaridan aldol hamda kroton kondensatlanish yordamida olish mumkin:

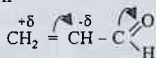


Propilenni katalitik oksidlab olish mumkin:

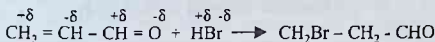


Glitserinni degidratlab akrolein olish mumkin. Bu reaksiyani biz uch atomli spirtlar mavzusida ko'rib chiqqan edik.

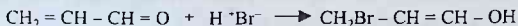
Akrolein – 52,5°C da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik, zaharli. Akrolein aldegidlar va etilen uglevodorodlarining xossalari takrorlaydi. U tutash bog' hosil qilib tuzilgan, ya'ni



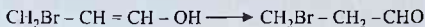
Shuning uchun birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari bo'radi:



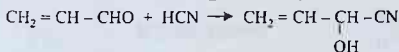
Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



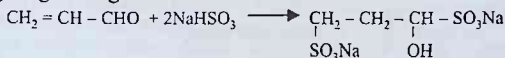
Hosil bo'lgan oraliq modda beqaror bo'lganligi sababli (Eltekov qoidasi) tezda qayta guruhlanishga uchraydi:



Akrolein tsianid kislotani karbonil guruhi bo'yicha biriktirib oladi:



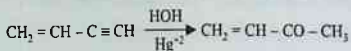
Natriy bisulfit akroleinga faqat karbonil guruhigagina birikmay, balki qo'shbog'ning hisobiga ham birikadi.



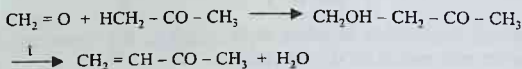
Akrolein oson polimerlanadi. U maxsus xususiyatli polimerlar, organik shisha va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Kroton aldegid $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ (2-butenal) – 105°C da qaynaydigan, o'tkir hidli suyuqlik. Sirka aldegididan olinadi. Moy aldegid – butanol, moy kislota, malein angidridlari olishda ishlatiladi.

Metilvinilketon- $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2-butenon) sanoatda vinil-atsetilenga suv biriktirib olinadi:



Uni atseton va chumoli aldegididan ham olish mumkin:



Metilvinilketon 91°C da qaynaydigan suyuqlik. U akroleindan farq qilib, HCH ni qo'shbog' hisobiga biriktirib oladi:



Metilvinilketon oson polimerlanadi. U plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

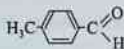
Aromatik aldegid va ketonlar

Aromatik aldegid va ketonlarning tuzilishida aromatik halqada karbonil $\text{C}=\text{O}$ guruhi mavjud bo'ladi. Karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan yoki yon zanjirda bo'lishi mumkin.

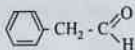
Agar aromatik aldegidlarda karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa, bunday aldegidlarning nomi tegishli aromatik kislotalarning nomidan keltirib chiqariladi. Agar karbonil guruhi yon zanjirda bo'lsa, bunday aldegidlar yog' qator aldegidlarning hosilalari deb qaraladi, masalan:



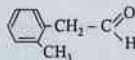
benzoy aldegid



n-toluil aldegid

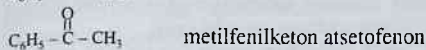


fenil sirka aldegid



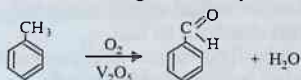
o-tolil sirka aldegid

Aromatik ketonlar ikkiga - toza aromatik va alkil - aromatik ketonlarga bo'linadi.

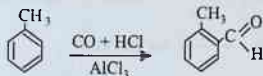


Aromatik aldegidlar. Aromatik aldegidlarni yog' qator aldegidlarining olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin. Shuning bilan bir qatorda aromatik aldegidlar olishning ayrim yog' qator aldegidlarini olishdan farq qiladigan usullari ham mavjud. Shular bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

Benzolning gomologlari masalan, toluol xlor kislorodi bilan katalizatorlar ishtirokida oksidlanganda benzaldegidni hosil qiladi:

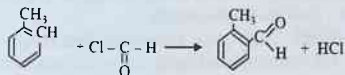


Aromatik halqaga aldegid guruhini kiritish. Aromatik uglevodorodlarga uglerod-(II)-oksid bilan vodorod xlorid aralashmasi katalizator ishtirokida ta'sir etilganda aromatik aldegidlar hosil bo'ladi:



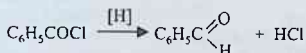
Bu reaksiya Gatterman-Kox reaksiyasi deyiladi.

Bu reaksiyada oraliq mahsulot sifatida formil xlorid hosil bo'ladi:



Benzol bu jarayonga qiyin kirishadi. Uning gomologlari esa oson kirishadi va 50–60 % li unum bilan aromatik aldegidlarni hosil qiladi.

Aromatik kislotalarning galoid angidridlarini palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida qaytarilganda ham aromatik aldegidlar hosil bo'ladi:



Bulardan tashqari, aromatik aldegidlarni yon zanjirida ikkita galogen atomi saqlagan aromatik uglevodorodlarning geminal galogenli hosilalaridan,

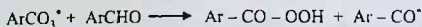
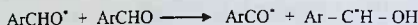
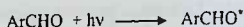
aromatik spirtlardan, aromatik va chumoli kislotaning aralash kaltsiyli tuzidan va boshqalardan olish mumkin.

Fizik va kimyoviy xossalari. Aromatik aldegidlarning aksariyati achchiq danak hidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuqliklardir.

Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlari uchun xos bo'lgan jarayonlarning ko'pchiligiga kirisha oladi. Ular kumush oksidi, vodorod, gidrazin, gidroksiamin, natriy bisulfit, sianid kislota va boshqalar bilan yog' qator aldegidlari kabi reaksiyalarga kirisha oladi. Shuning bilan birga, ular uchun yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xususiyatlar ham mavjuddir. Quyida biz aromatik aldegidlarning yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xossalari ustida to'xtalib o'tamiz.

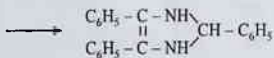
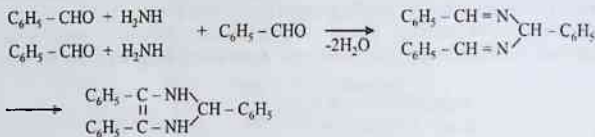
Oksidlanishi. Aromatik aldegidlar saqlanganda havo kislorodi bilan juda oson oksidlanib tegishli kislotalarni hosil qiladi. Oksidlanish katalizatorlar ishtirokida tezlashadi. Jarayon radikal zanjirli mexanizm orqali borib, oraliq modda sifatida gidroperoksidlar hosil bo'ladi.

Oraliq modda sifatida hosil bo'ladigan gidroperoksidlarni oson aniqlash mumkin. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



Oksidlanish juda oz miqdordagi ingibitorlar ta'sirida to'xtaydi. Benzaldegidga 0,001% gidroxinon qo'shilsa u oksidlanmaydi. Bu reaksiyani radikal zanjirli mexanizm bilan borishini isbotlaydi.

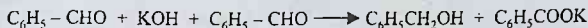
Amiakning birikishi. Yog' qator aldegidlaridan farqli o'laroq benzaldegid ammiak bilan 3:2 nisbatda birikadi va gidrobenzamid hosil qiladi. Gidrobenzamid qizdirilganda amaringa aylanadi:



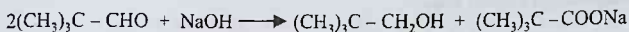
amarin

Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlariga qaraganda qiyin polimerlanadi.

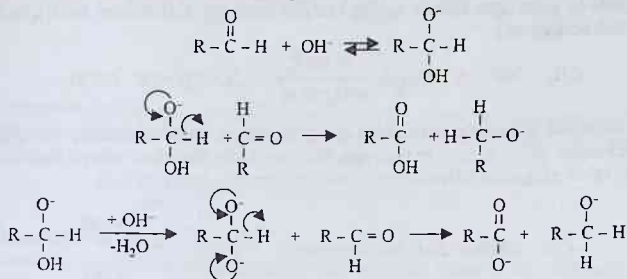
Aromatik aldegidlar o'yuvchi kaliyning spirtidagi yoki suvdagi eritmasi ishtirokida aromatik spirt va aromatik kislotaning tuzini hosil qiladi (Kannitssaro reaksiyasi):



Ko'pchilik yog' qator aldegidlari bu sharoitda polimerlanib ketadi. Agar karbonil guruhiga nisbatan α -holatda vodorod bo'lmasa, bu reaksiya juda oson boradi:



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Suvli muhitda aldegidga gidroksil ioni ta'sir etadi va hosil bo'lgan anion gidroksil ionini ikkinchi aldegid molekulasiga uzatadi:

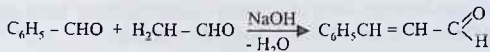


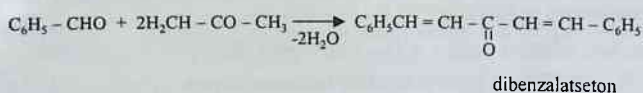
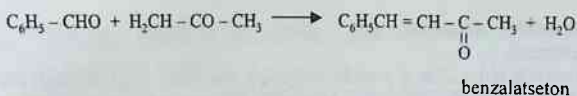
Hosil bo'lgan kislota va spirt anionlari suv bilan ta'sirlashib kislota hamda spirtni hosil qiladi:



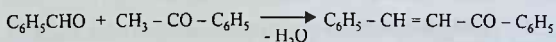
Aromatik aldegidlar yog' qator aldegid va ketonlar, kislota anhidridlari bilan oson reaksiyaga kirisha oladi.

Benzoy aldegidiga sirka aldegid bilan ta'sir ettirilganda dolchin aldegid, atseton bilan ta'sir etilganda benzalseton va dibenzalseton hosil bo'ladi. Bu reaksiya Klayzen reaksiyasi deyiladi:

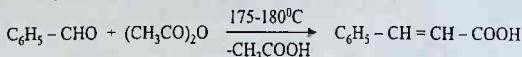




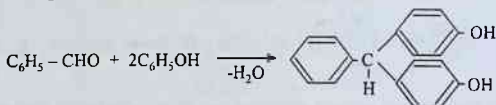
Shuningdek, ular alkil aromatik ketonlar, murakkab efirlar bilan birikish reaksiyalariga kirisha oladi:



Aromatik aldegidlar kislota anhidridlari bilan reaksiyaga kirishib yon zanjirda to'yingmagan kislota qoldig'ini tutgan aromatik kislotalarni hosil qiladi (Perkin reaksiyasi):



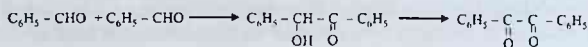
Aromatik aldegidlar tuzilishida qo'zg'aluvchan vodorod atomlari bo'lgan molekularlar bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladi. Masalan, ularga fenollar bilan ta'sir etilganda trifenilmetan qator birikmalari hosil bo'ladi:



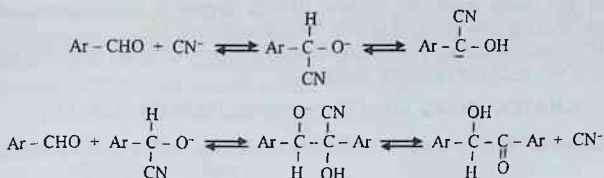
Aromatik aldegidlar birlamchi aromatik aminlar bilan azometinlar (Shiffa asoslari) ni hosil qiladi:



Aromatik aldegidlar benzoin kondensatlanishiga kirisha oladi. Bu jarayonni rus olimi N.N. Zinin kashf etgan bo'lib, jarayon sianid ionlari ishtirokida boradi:



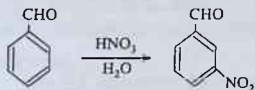
Hosil bo'lgan benzoin oson oksidlanib diketonbenzilni hosil qiladi. Bu reaksiyani mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



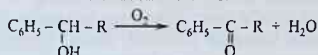
Benzoyl aldehydga xlor bilan taʼsir etilganda benzoyl kislotani xlor anhidridi hosil boʻladi:



Karbonil guruhi ikkinchi tur oʻrinbosari boʻlganligi uchun benzaldehydga elektrofil agentlar bilan taʼsir etilganda almashinish benzol halqasidagi meta-holat vodorodi hisobiga boradi, masalan:

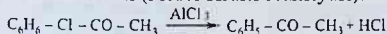


Aromatik ketonlar. Aromatik ketonlarni yogʻ qator ketonlarning olish usullardan foydalanib hosil mumkin. Masalan, ikkilamchi aromatik spirtlar oksidlanganda aromatik ketonlar hosil boʻladi:

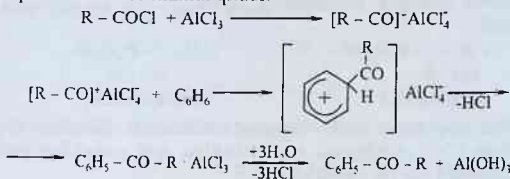


Aromatik ketonlar olishning oʻziga xos usullari ham mavjud:

Aromatik uglevodorodlarga atsillovchi agentlar bilan taʼsir etilganda aromatik ketonlar hosil boʻladi (Fridel-Krafts reaksiyasi):

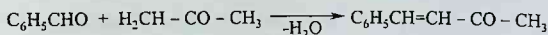


Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Aluminiy xlorid karbon kislotasi xloranidridi bilan kompleks hosil qiladi. Bu kompleks ortiqcha aluminiy xlorid ishtirokida jarayonni boshlab beruvchi faol oraliq modda boʻlib xizmat qiladi:

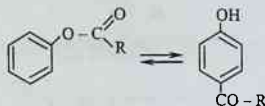


Bu jarayonda dastlabki modda sifatida aromatik uglevodorodlardan tashqari fenollarning frizlaridan ham foydalanish mumkin.

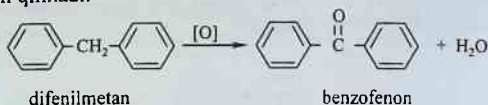
To'yinmagan ketonlar aromatik aldegidlarning yog' qator ketonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida olinishi mumkin:



Aromatik oksiketonlar Friz reaksiyasi yordamida hosil qilinishi mumkin:

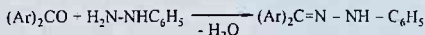
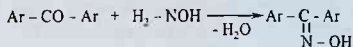


Sof aromatik ketonlar difenilmetan qator uglevodorodlarni oksidlash orqali hosil qilinadi:



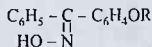
Fizik va kimyoviy xossalari. Aromatik ketonlar yoqimli gul hidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuq yoki qattiq moddalardir. Aromatik ketonlarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati yog' qator ketonlarnikiga qaraganda past. Ular yog' qator ketonlari kirishadigan ayrim reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan, aromatik ketonlar natriy bisulfit bilan reaksiyaga kirishmaydi.

Ko'pchilik aromatik ketonlar vodorod, siyanid kislota, fosforning xlorli birikmalari, gidroksiamin, gidrazin va boshqalar bilan yog' qator ketonlari kabi ta'sir etadi:

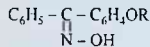


Ketonlardan hosil bo'ladigan barcha azotli birikmalar orasida oksimlar katta ahamiyat kasb etadi.

Nosimmetrik aromatik ketonlarning oksimlari sin- va anti-shakllarda mavjud bo'ladi:



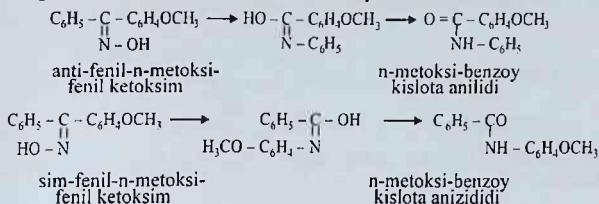
sin-ketoksim



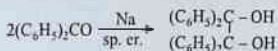
anti-ketoksim

Ketoksimlarning anti - shakli barqaror hisoblanadi. Ketoksimning sin-shakliga kislota ta'sir ettirilganda anti - shaklga, anti - shakliga yorug'lik bilan ta'sir etilganda esa sin - shaklga o'tadi.

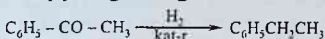
Aromatik ketoksimlarda ham yog' qator ketoksimlardagi kabi Bekman qayta guruhlanishi katta ahamiyat kasb etadi. Bekman qayta guruhlanishi kislotangidridlari va xlorangidridlari ta'sirida boradi. Ikki xil (sin- va anti-) shakldagi ketoksimlar ikki xil amidlar hosil qiladi:



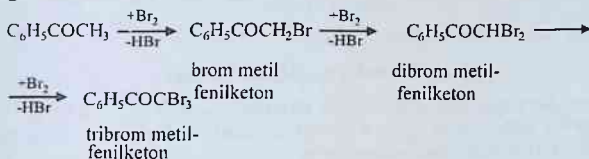
Aromatik ketonlarga vodorodning birikishi natijasida, reaksiya sharoitiga qarab, turli birikmalar hosil bo'ladi. Ketonlarni natriy metalining spirtidagi eritmasi bilan qaytarilganda pinakonlar hosil bo'ladi. Pinakonlar kislotalar ta'sirida qayta guruhlanib pinokolinlar hosil bo'ladi:



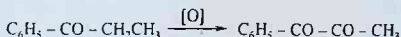
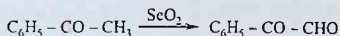
Ketonlarni katalitik qaytarilganda uglevodorodlar hosil bo'ladi:



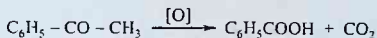
Alkilaromatik ketonlar bromlanganda alkil guruhi vodorodlari birin-ketin bromga almashinadi:



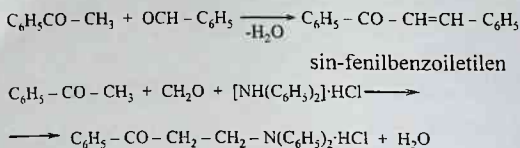
Alkilaromatik ketonlar sekin - astalik bilan oksidlanganda aldegidoketonlar yoki α -diketonlar hosil bo'ladi:



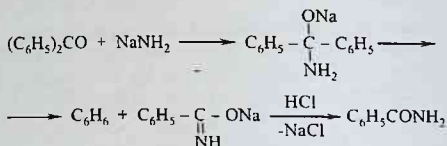
Kuchli oksidlovchilar alkilaromatik ketonlarni karbon kislotalargacha oksidlaydi:



Alkilaromatik ketonlar alkil guruhi hisobidan turli xil reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, ular Klayzen kondensatlanishi, Mannix reaksiyalariga oson kirisha oladi:



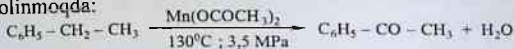
Sof aromatik ketonlar natriy amidi bilan quyidagi sxema bo'yicha parchalanadi:



Bu reaksiyadan ketonlarning tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

Alohida vakillari. Atsetofenon – 20°C da suyuqlanadi, 202°C da qaynaydi. Gul hidiga ega. Toshko'mir smolasi tarkibida uchraydi.

Atsetofenon hozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilbenzolni katalitik oksidlab olinmoqda:

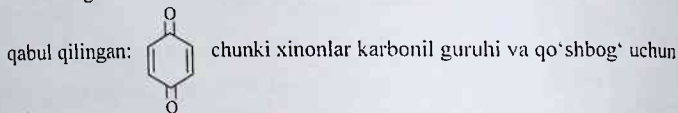


Parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Xinonlar haqida tushuncha

Xinonlar yopiq zanjirli karbonilli birikmalar sinfiga mansub bo'lib, ular «aromatik» xususiyatga ega. Xinonlar aromatik birikmalardan oson hosil bo'ladi va aromatik birikmalarga oson o'tadi. Xinonlarning birinchi vakili n-benzoxinon 1838-yilda A.A. Voskresenskiy tomonidan xinon kislotani oksidlab olingan. Shuning uchun xinon nomi xinon kislotani nomidan hosil qilingan.

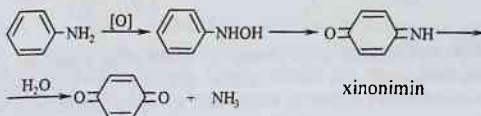
Hozirgi kunda xinonlar uchun quyidagi tuzilish formulasini yozish



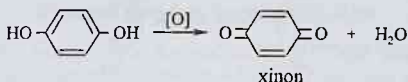
xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirisha oladi.

Olinish usullari. Xinonlar asosan benzolning o- va n- ikki almashingan hosillarini oksidlab olinadi, bunda o'-rinbosarlar sifatida amino- yoki gidroksil guruhidan foydalanish mumkin. n-benzoxinon barqaror birikma hisoblanadi.

Anilin oksidlanganda n-benzoxinon hosil bo'ladi. Bunda oraliq mahsulot sifatida xioniminni hosil qiladi:



Gidroxinon oksidlanganda ham n - benzoxinon hosil bo'ladi:



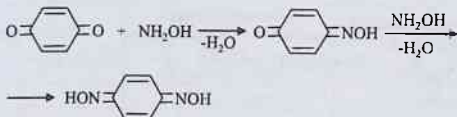
n-benzoxinon sanoatda anilinni xromli aralashma bilan oksidlab hosil qilinadi.

Fizik xossalari. Xinonlar kristall moddalar bo'lib, rangga ega.

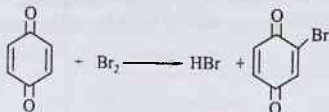
n-xinonlar – sariq, o - xinonlar esa qovoq yoki qizil rangda. Suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qiladi. Xinonlar fenollar bilan rangli birikmalar hosil qiladi.

Kimyoviy xossalari. Xinonlar ketonlar uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirisha oladi.

1. Gidroksilamin xlor gidrat bilan mono - va dioksimlarni hosil qiladi:

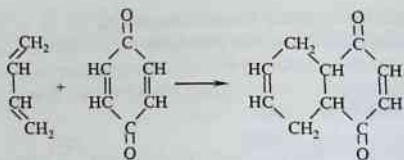


Xinonlar bromni oson biriktirib oladi. Hosil bo'lgan modda o'zidan vodorod bromidni ajratib chiqarib o-brom-benzoxinonni hosil qiladi:

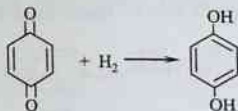


Xinonlar dien sintezi reaksiyasiga oson kirisha oladi.

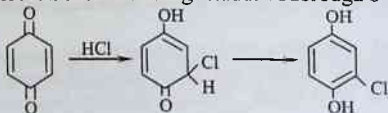
Bu reaksiya yordamida bo'yoqlar va dori - darmonlar sintez qilingani uchun katta ahamiyatga ega:



Ko'pchilik reaksiyalarda qo'shbog'lar bilan birga karbonil guruhi ham bir vaqtda ishtirok etadi. Bu reaksiyalarni 1,4 - va 1,6 - birikish deb ataladi. Bu reaksiya yordamida xinonlar vodorodni oson biriktirib, gidroxinonlarga aylanadi:

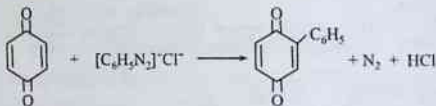


Galogenvodorodlar ham xinonlarga xuddi vodorodga o'xshash birikadi:



Xinonlar uchun birikish reaksiyalari bilan bir qatorda almashinish reaksiyalari ham xosdir.

Xinonlar diazobirikmalar bilan azot ajralib chiqishi bilan arillash reaksiyasiga kirishadi:



Alohida vakillari. n-xinon 166°C da suyuqlanadigan tillasimon sariq kristall modda bo'lib, gidroxinon olishda ishlatiladi. Uning to'rt xlorli hosilasi xloramin deb ataladi va bo'yoqlar tayyorlashda ishlatiladi.

n - toluxinon K (metinon) vitaminini olishda oraliq modda bo'lib xizmat qiladi.

VI bob

Bir va ko'p asosli karbon kislotalar hamda ularning hosilalari

Tuzilishida $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ - 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 kislotalar deyiladi.

To'yingan bir asosli karbon kislotalar

To'yingan bir asosli karbon kislotalar $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ yoki $\text{R} - \text{COOH}$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. $\text{R} - \text{COOH}$ formulada $\text{R} = -\text{H}; -\text{CH}_3; -\text{C}_2\text{H}_5$ va boshqa radikallar bo'lishi mumkin.

Izomeriyasi va nomlanishi. Karbon kislotalarning gomologik qatori chumoli kislota ($\text{H} - \text{COOH}$) dan boshlanadi. Dastlabki 3 vakilining izomerlari yo'q. To'rtinchi vakilidan boshlab izomeriya 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 misollar keltiramiz:

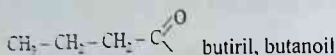
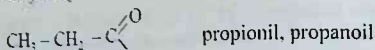
17 - jadval

Kislotalaning tuzilishi	Empirik (tasodifiy) nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
$\text{H} - \text{COOH}$	Chumoli kislota	Metan kislota
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	Sirka kislota	Etan kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Propion kislota	Propan kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Moy kislota	Butan kislota
$\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Izomoy kislota	2-metil propan kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Valerian kislota	Pentan kislota
$\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Metiletil sirka kislota	2-metil butan kislota
$\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Izovalerian kislota	3-metil butan kislota

Keng tarqalgan ayrim kislotalar quyidagicha nomlanadi:

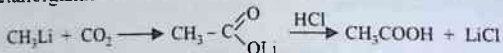
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$	6	kapron kislota
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$	7	enant kislota
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$	12	laurin kislota
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$	16	palmetin kislota
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$	18	stearin kislota

Kislota qoldiqlari quyidagicha nomlanadi (ularni umumiy nomda atsillar deyiladi):

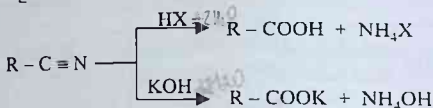


Olinish usullari. Kislotalar olishning bir necha usullari ma'lum. Ulardan ayrimlarini biz oldingi bo'limlarda ko'rib chiqqan edik. Kislotalarni:

1. Birlamchi spirtlarni oksidlab;
2. Aldegidlarni oksidlab;
3. Metallorganik birikmalardan olish mumkin:



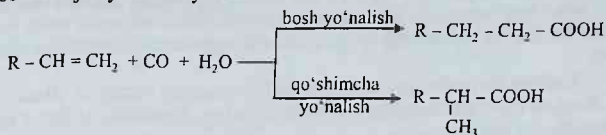
4. Nitrillarni mineral kislotalar yoki ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan qo'shib qizdirilganda kislotalar hosil bo'ladi:



Kislotalar sanoatda to'yingan uglevodorodlarini yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida havo bilan oksidlab olinadi. Bunda kichik molekular massaga ega bo'lgan uglevodorodlar bug' fazada yuqori bosim ostida, katta molekular massaga ega bo'lgan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ - $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) uglevodorodlar suyuq fazada 400-500°C va 130-200 atm bosimi ostida oksidlanadi.

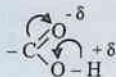
Karbon kislotalarni sanoatda olishning eng istiqbolli usuli, ularni oksosintez yordamida olish hisoblanadi. Bu jarayon 300-400°C, 200-500

atm (20–50 MPa) bosim va nikel tetrakarbonli katalizatorligida olib boriladi. Oksosintez jarayoni ikki yo'nalishda sodir bo'ladi:

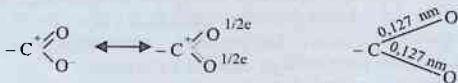


Karbon kislotalarning xossalari. Tuzilishida uchtagacha uglerod atomi bo'lgan kislotalar rangsiz suyuqliklar bo'lib, o'ziga xos o'tkir hidga ega; suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Tuzilishida to'rttadan to'qqiztagacha uglerod atomi bo'lgan kislotalar moysimon suyuqliklar bo'lib, yoqimsiz hidga ega, suvda yomon eriydi. Yuqori kislotalar qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydi. Chumoli va sirka kislotalarining zichligi birdan katta, qolganlariniki esa birdan kichikdir. Tarkibida teng uglerod atomi saqlangan to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan kislotalar yuqori haroratda, tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lganlari esa nisbatan past haroratda qaynaydi. Juft sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar yuqori haroratda, toq sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar esa past haroratda suyuqlanadi. Masalan, kapril kislota ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$) ning suyuqlanish harorati $15,2^\circ\text{C}$, enant kislota - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ va felargon kislota $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ niki esa mos ravishda $-10,5^\circ\text{C}$ va $12,5^\circ\text{C}$ ga tengdir. Kislotalar tegishli spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Buning asosiy sababi ularning molekularini assotsiyalangan holatda bo'lishi hisoblanadi.

Karboksil guruhida elektronlar uglerod atomidan kislorod atomi tomon kuchli siljigan:



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



Bunda uglerod va kislorod atomlaridagi uchta p-elektronlar delokallangan 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 radikalidagi uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan kislolaning dissotsiyalanish konstantasi kamayib boradi. Agar karboksil guruhi bilan bog'langan qo'shni uglerod atomida elektroakseptor atom yoki guruhlar bo'lsa, bu kislolaning dissotsiyalanish konstantasini ortishiga sabab bo'ladi.

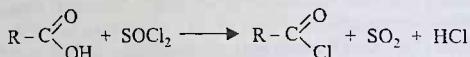
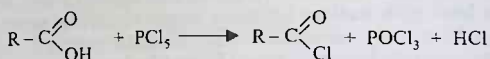
Karbon kislotalar quyidagi kimyoviy xossalarni namoyon qiladi.

1. Karbon kislotalar metallar, metall oksidlari va gidroksidlari bilan o'zaro ta'sirlashib, tuz hosil qiladi:



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

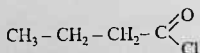
2. Karbon kislotalarga fosforning galogenli birikmalari yoki tionilxlorid bilan ta'sir etilganda kislota galoid anhidridlari hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan kislota galogenanhidridlarini quyidagicha nomlash qabul qilingan:



Atsetil xlorid, etanoil xlorid,
sirka kislota xlor anhidridi



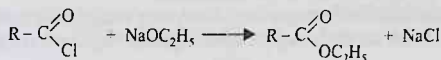
Butiril xlorid, butanoil xlorid,
moy kislota xlor anhidridi

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

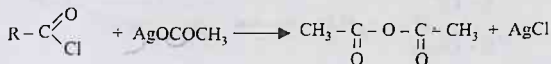
a) galogenanhidridlar gidrolizlanganda kislotalar hosil bo'ladi:



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



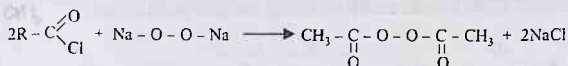
d) galoidangidridlar karbon kislota tuzlari bilan o'zaro ta'sir etib kislota angidridini hosil qiladi:



e) galoidangidridlarga ammiak va uning hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:

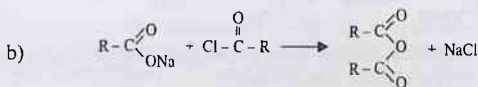
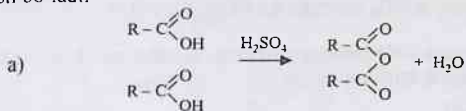


f) galoidangidridlar peroksidlar bilan ta'sir etib organik peroksidlarni hosil qiladi:



Yuqoridagi misollar shuni ko'rsatadiki, kislota galoidangidridlari organik birikmalarning juda ko'p sinflarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qilar ekan. Yuqorida keltirilgan jarayonlarning barchasi nukleofil almashinish reaksiyasi orqali sodir bo'ladi.

3. Kislotalar suvni tortib oluvchi vositalar ishtirokida qizdirilganda yoki ularning tuzlariga galoid angidridlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:

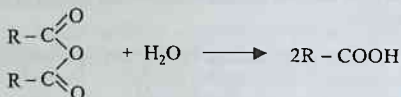


Birinchi usulni barcha kislotalar uchun qo'llab bo'lmaydi. Ikkinchi usul esa kislota anhidridlarini olish uchun qulay usul hisoblanadi.

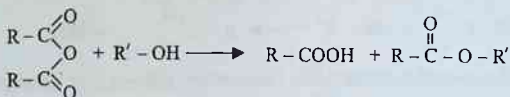
Kislota anhidridlari o'tkir hidli suyuqliklar bo'lib suvda yomon eriydi yoki umuman erimaydi. Tegishli kislotalarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi, ular kimyoviy jihatdan faol birikmalar bo'lib, yaxshi atsillovchi (kislota qoldig'ini kirituvchi) vosita hisoblanadi.

Kislota anhidridlari uchun quyidagi kimyoviy reaksiyalar xosdir.

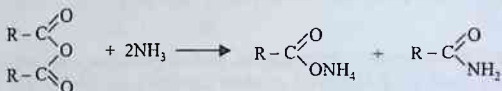
a) ular suv bilan qo'shib ozgina qizdirilganda tegishli kislotalarni hosil qiladi:



b) spirtlar bilan murakkab efir va kislota aralashmasini hosil qiladi:



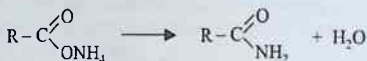
d) ammiak bilan kislota tuzini va uning amidini hosil qiladi:



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



Kislota amidlarini yana kislotalarning ammoniy tuzlarini quruq haydash yo'li orqali ham hosil qilish mumkin:

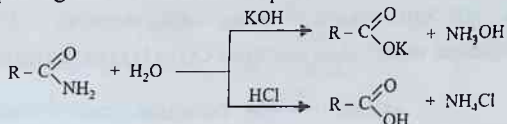


Chumoli kislota amididan boshqa kislota amidlari kristall moddalar bo'lib, turli kimyoviy o'zgarishlarga uchray oladi.

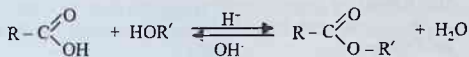
a) ular P_2O_5 bilan qo'shib qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib nitrillarga aylanadi:



b) kislota amidlarini ishqor va kislotalarning suvdagi eritmalari bilan qo'shib qizdirilganda kislotalarni hosil qiladi:



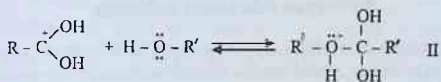
3. Karbon kislotalar spirtlar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) reaksiyasiga kirisha oladi. Bu reaksiya qaytar jarayon bo'lib, muvozanat kislota katalizatorligida o'ngga, ishqor ishtirokida esa chapga siljiydi:



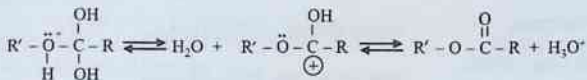
Katalizator vazifasini vodorod ionlari bajaradi. Kislotalarning karbonil guruhi kislorodi protonni birlashtirib quyidagi oraliq birikmani hosil qiladi (I):



(I) Birikma spirt molekulasini birlashtirib olib, (II) kompleksni hosil qiladi:

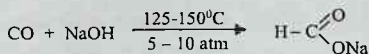


(II) kompleks suvni ajratib murakkab efir kationi (III) ni hosil qiladi:

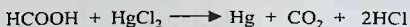


Tajribalar asosida murakkab efir hosil bo'lish jarayonida vodorod spirt molekulasidan, gidroksil guruhi esa kislota molekulasidan ajralib chiqishi isbotlangan.

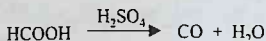
Alohida vakillari. Chumoli kislota $H-COOH - 100,8^\circ C$ da qaynaydigan o'tkir hidli suyuqlik. Sanoatda ishqor va uglerod (II)-oksiddan olinadi:



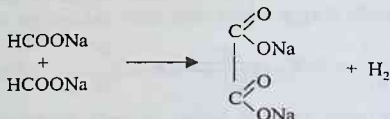
Chumoli kislotaga o'ziga xos xususiyatlarga ega bo'lib, oson oksidlanadi:



Konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida CO va H₂O ga parchalanadi:



Chumoli kislotaning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlari qizdirilganda vodorod ajralib chiqib shavel kislotaning tuzlari hosil bo'ladi:



Chumoli kislotaga organik sintezda keng ishlatiladi.

Sirka kislotasi 118,5°C da qaynaydigan, +16,6°C da suyuqlanadigan o'tkir hidli suyuqlik. Sanoatda sirka aldegidini oksidlab yoki metil spirti va uglerod (II)-oksiddan sintez qilinadi. Sirka kislotasi polimerlar olishda, oziq-ovqat sanoatida, sintetik tolalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

To'yingan ikki asosli kislotalar

To'yingan ikki asosli kislotalar HOOC(CH₂)_nCOOH yoki C_nH_{2n}(COOH)₂ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. Ularning gamologik qatori shavel kislotadan boshlanib, quyidagicha nomlanadi:

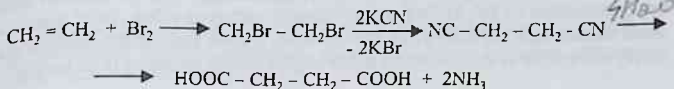
HOOC-COOH	shavel kislotasi, etandikislotasi
HOOC-CH ₂ -COOH	malon kislotasi, propandikislotasi
HOOC-CH ₂ -CH ₂ -COOH	qahrabo kislotasi, butandikislotasi
HOOC- $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ -COOH	metilmalon kislotasi
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	glutar kislotasi, pentandikislotasi

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

1. Ikki atomli spirtlarni oksidlash orqali olish:



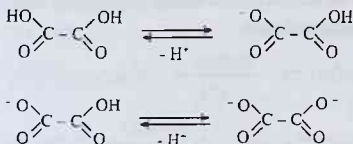
2. Dinitrillarni gidrolizlash orqali olish:



3. Oksikislotalarni oksidlash:



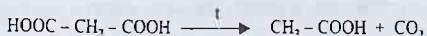
Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki asosli to'yingan karbon kislotalar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ularni kislotalik doimiyligi tegishli bir asosli kislotalarnikiga qaraganda yuqori. Ular bosqichli dissotsionaladi:



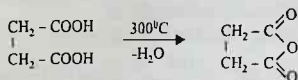
Kimyoviy xossalari jihatidan ikki asosli kislotalar to'yingan bir asosli kislotalarning barcha xossalari takrorlaydi, ya'ni ular metall va metall oksidlari, gidroksidlari bilan tuz hosil qiladi. Spirtlar ta'sirida murakkab efir, kislota anhidridi, galoid anhidrid va boshqalar hosil qiladi. Faqat ularda reaksiya bosqichli borib, o'rta va nordon tuz, mono-, diefir va boshqalar hosil bo'lishi mumkin.

Shuning bilan birga bir asosli kislotalardan farq qiladigan reaksiyalarga ham kirisha oladi.

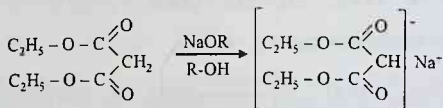
α - va β -dikarbon kislotalarni suyuqlanish haroratidan yuqori haroratda qizdirilganda dekarboksillash reaksiyasi sodir bo'ladi va natijada to'yingan bir asosli kislotalar hosil bo'ladi:



γ - va yuqori dikarbon kislotalar bu sharoitda siklik anhidridlarni hosil qiladi:

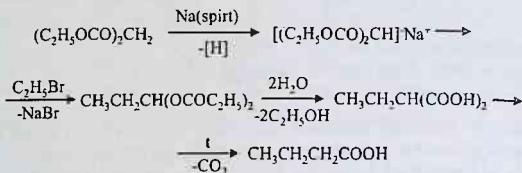


Ikki asosli kislotalar orasida malon kislota o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Undagi $-\text{CH}_2-$ (metilen) guruhidagi vodorod atomlari juda qo'zg'aluvchan bo'lib, kislota xususiyatlarini namoyon qiladi, ya'ni metallar bilan almashinish reyaksiyasiga kirisha oladi. Malon kislotaning dietilefriga natriy alkogolyat ta'siri natijasida natriy malon kislota dietilefri hosil bo'ladi:



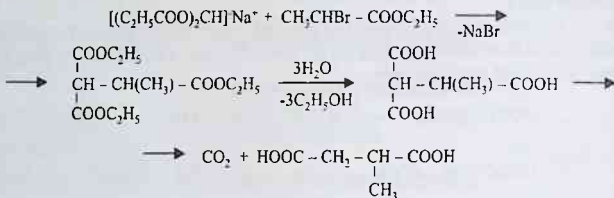
Natriy malon efirida zaryad uglerod va kislorod atomlari o'rtasida taqsimlangani uchun, bu efir o'ta barqaror bo'lib, juda oson hosil bo'ladi. Natriy malon efir bir va ko'p asosli kislotalar va ularning hosilalarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qiladi. Bunga quyidagilar misol bo'lishi mumkin.

Bir asosli kislotalarni olish

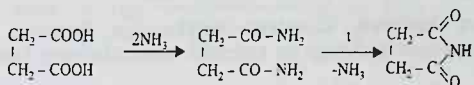


Ikki asosli kislotalarni hosil qilish

Agar natriy malon efiriga galoid alkan o'rniga α -brom almashgan kislota efirlari bilan ta'sir ettirilsa, oxirgi mahsulot sifatida ikki asosli kislotalar hosil bo'ladi. Masalan:



β - va γ -dikarbon kislotalarga ammiak bilan ta'sir etilganda kislota diamidlari hosil bo'ladi. Kislota diamidlari qizdirilganda kislota imidlariga aylanadi:



Malon kislota analitik kimyoda, turli qimmatbaho birikmalarni olishda, qahrabo kislota qishloq xo'jaligida, glitsin va sebotsin kislotalar esa sun'iy tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

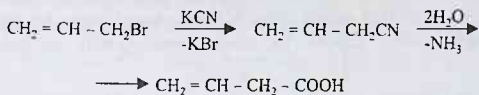
To'yinmagan bir va ko'p asosli kislotalar

To'yinmagan bir asosli kislotalar. Bularning tuzilishida karboksil guruhi bilan birga qo'shbog' va uch bog'lar ham ishtirok etadi.

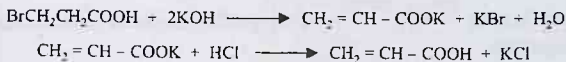
Etilen qator to'yinmagan kislotalar $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, asetilen va dien qator kislotalari esa $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ umumiy formulalar bilan ifodalanadi va quyidagicha nomlanadi:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	akril kislota, propen kislota
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	vinil sirka kislota, 3-buten kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$	kroton kislota, 2-buten kislota
$\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH}$ CH_3	metil akril kislota, metil propen kislota metakril kislota
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{COOH}$	propargil kislota, propin kislota
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$	tetrol kislota, 2-butin kislota

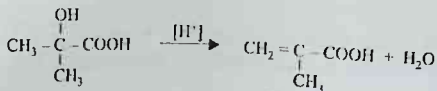
Olinish usullari. Tuzilishida qo'shbog' bo'lgan birikmalarga nitril guruhini kiritib, so'ngra karboksil guruhi hosil qilish orqali olish mumkin, ya'ni



Agar dastlabki modda tarkibida karboksil guruhi bo'lsa, u holda qo'shbog' hosil qilish orqali to'yinmagan kislota olinadi, masalan:



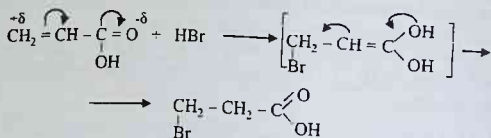
yoki



Fizik va kimyoviy xossalari. To'yingan kislotalar to'yingan kislotalarga qaraganda zichligi va kislotalik konstantasining kattaligi bilan farq qiladi.

Ular ikki xil xususiyatni namoyon qiladi, ya'ni kislotalar kabi tuzlar, anhidridlar, amidlar, murakkab efirlarni hosil qilsa, qo'shbog'ning hisobidan biriktirib olish, polimerlanish kabi reaksiyalarga kirisha oladi.

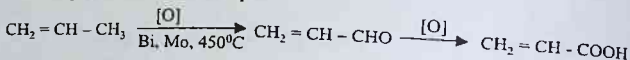
Agar qo'shbog' karboksil guruhiga nisbatan α - yoki β -holatda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarga turli reagentlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi:



Akril, metakril kislota va ularning efirlari etilen uglevodorodlariga qaraganda oson polimerlanadi.

Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Akril kislota $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ o'tkir hidli suyuqlik; 140°C da qaynaydi. Sanoatda ikki xil usulda olinadi.

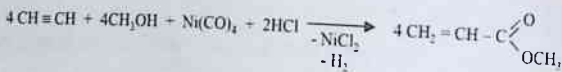
1. Propilenni oksidlash orqali:



2. Akrilonitrilni gidrolizlab:



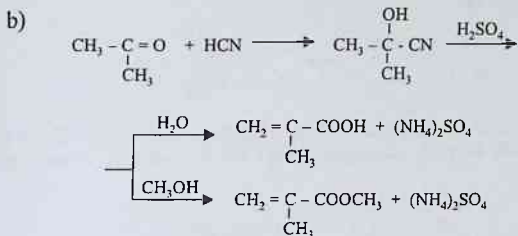
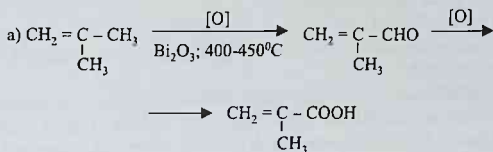
Akril kislotaning metil efiri atsetilenga CO va CH_3OH biriktirib olinadi. Bu reaksiyani 1944-yilda nemis olimi V.Reppe kashf etgan bo'lib, jarayon konsentrlangan xlorid kislota va nikel tetrakarbonili ishtirokida olib boriladi:



Metakril kislota $\text{CH}_2 = \overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{COOH}$ ishlab chiqariladi.

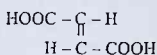
va uning efirlari sanoatda katta miqdorda

Metakril kislotani izobutilenni oksidlab yoki atseton va sianid kislotadan sintez qilib olish mumkin:

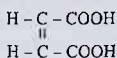


Akril, metakril kislotaga va ularning efrirlari juda oson shishasimon massa hosil qilib polimerlanadi. Ulardan sanoatda organik shisha ishlab chiqarishda ishlatiladi.

To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalar. To'yinmagan ikki asosli karbon kislotalarga fumar va malein kislotalar misol bo'ladi. Bularning har ikkisi bir xil tarkibga ega bo'lib, fumar kislotaga trans-, malein kislotaga esa sishizomer hisoblanadi:

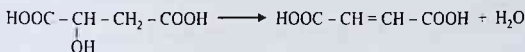


fumar kislotaga

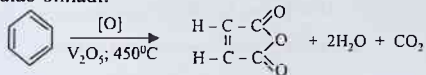


malein kislotaga

Fumar va malein kislotalar olma kislotani qizdirish natijasida hosil bo'ladi. Qizdirish sharoitini o'zgartirib u yoki bu kislotani hosil qilish mumkin:



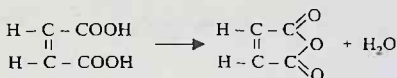
Malein kislotaga angidridi sanoatda katta mashstabda benzol yoki naftalinni katalitik oksidlab olinadi:



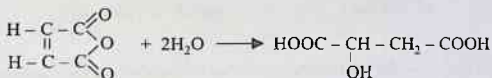
Malein kislota suvda yaxshi eriydi (100 ml suvda 25°C da 78,8 g eriydi), 130°C da suyuqlanadi.; fumar kislota esa 287–290°C da suyuqlanadi, suvda yomon eriydi (100 ml suvda 0,7 g eriydi).

Bular vodorod, brom, suv va boshqalarni biriktira oladi. Ularga vodorodni biriktirish natijasida qahrabo kislota, suvning birikishi natijasida esa olma kislota hosil bo'ladi.

Malein kislota fumar kislotaga qaraganda kuchli kislota hisoblanadi. Ya'ni malein kislota ning dissotsiyanlash konstantasi $117 \cdot 10^{-2}$, fumar kislota niki esa $9,3 \cdot 10^{-2}$ ga teng. Fumar kislota anhidrid hosil qilmaydi, malein kislota esa anhidrid hosil qiladi:



Malein anhidrid polimerlar olishda, dien sintezi reaksiyalarida va oziq-ovqat sanoatida ko'plab ishlatiladi. Unga suvni biriktirib, olma kislotasi olinadi:



Galogen almashgan kislotalar

Tuzilishida bir vaqtning o'zida galogen atomlari va karboksil guruhi ishtirok etadigan birikmalarga galogen almashgan kislotalar deyiladi.

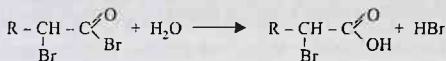
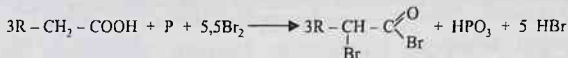
Karboksil guruhi va galogen atomining o'zaro holatiga qarab ular α -, β -, γ - va hakoza galogen almashgan kislotalarga; galogen atomlarining soniga qarab esa bir va ko'p galogen almashgan kislotalarga bo'linadi va quyidagicha nomlanadi:

$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOH}$	xlor sirka kislota, xlor etan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	α -brom propion kislota, 2-brompropan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{I} \end{array}$	β -yod moy kislota, 3-yod butan kislota
$\text{CH}_2\text{F} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	γ -flor moy kislota, 4-flor butan kislota
$\text{CHCl}_2 - \text{COOH}$	dixlor sirka kislota, dixlor etan kislota
$\text{CF}_3 - \text{COOH}$	triflor sirka kislota, triflor etan kislota

Olinish usullari. Kislotalarni bevosita galogenlash birmuncha qiyinchilik

tug'diradi. Chunki $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ karboksil guruhidagi elektronlar bulutining yuqoridagicha siljishi natijasida uglerod atomi neytral holatda bo'ladi.

1. α -galogen almashgan kislotalarni olishda Gell-Folgart-Zelinskiylar tomonidan yaratilgan usul, ya'ni kislotalarga xlor yoki bromni fosfor ishtirokida ta'sir ettirish keng qo'llaniladi:



Bu usul bilan fluor va yod almashgan kislotalarni olib bo'lmaydi.

2. β -galogen almashgan kislotalar to'yinmagan kislotalarga galoid vodorodlar ta'sir ettirib olinadi.

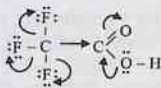
3. γ -galogen almashgan kislotalar oksikislotalar yoki laktonlarga galoidvodorodlar ta'sir ettirib olinadi:



Fizik va kimyoviy xossalari. Galogen almashgan kislotalar suyuq yoki qattiq holatda bo'lishi mumkin. Ular kislotalarni va galogenli birikmalarning xossalari namoyon qiladi.

Galogen almashgan kislotalarning kislotali xossalari tegishli kislotalar-nikiga qaraganda bir necha marotaba katta. Buning sababi karboksil guruhi bilan galogen atomlarining o'zaro ta'siri hisoblanadi.

Masalan:



Buning natijasida $-OH$ - guruhidagi vodorodning uzilishi osonlashadi.

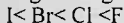
Fikrimizning dalili sifatida galogen almashgan kislotalarning kislotalik doimiyli (konstantasi) keltiramiz:

	$K \cdot 10^{-5}$		$K \cdot 10^{-5}$
CH_3COOH	1,75	CF_3COOH	50000
FCH_2COOH	200	CCl_3COOH	20000

ClCH_2COOH	150	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCOOH}$	140
JCH_2COOH	75	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	8
F_2CHCOOH	5700	$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	5

Keltirilgan misollardan ko'rinib turibdiki, galogen atomlari sonining ortib borishi kislotalik xususiyatining ortishiga sabab bo'lar ekan. Undan tashqari kislotalik galogen atomlarining joylashuvi va tabiatiga ham bog'liqdir.

Kislotalik galogen atomlarining tabiatiga ko'ra quyidagicha ortadi:



Galogen almashgan kislotalarning kimyoviy xususiyatlari galogen atomlarining holatiga bog'liq. α -galogen almashgan kislotalarni suv bilan salgina qizdirilganda galogen atomlari gidroksil guruhiga almashinadi:



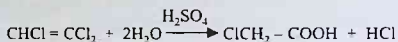
β -galogen kislotalar suv bilan qo'shib qizdirilganda galogen vodorodni yo'qotib to'yinnagan kislotalarga aylanadi:



γ -galogen almashgan kislotalar bu sharoitda dastlab tegishli γ -oksi kislotalarni hosil qiladi, so'ngra hosil bo'lgan oksid kislota suvni yo'qotib, laktonlarga aylanadi.

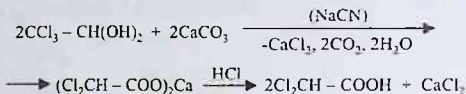
Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Monoxlorsirka kislota (CH_2ClCOOH), 189°C da qaynaydigan $56,5\text{--}61,3^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan kristall modda.

Uni sirka kislotaga yod ishtirokida xlor ta'sir ettirib yoki trixloretilenni 98% li sulfat kislota bilan qizdirish orqali hosil qilinishi:



Monoxlorsirka kislota juda ko'p gerbitsidlar, o'simlik o'stirish vositalari, indigo bo'yog'i va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Dixlorsirka kislota CHCl_2COOH ; $5\text{--}6^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi, 194°C qaynaydi. Uni xloralgidratga kalsiy karbonat bilan katalizator ishtirokida (NaCN) ta'sir etib olinadi:



Dixlorsirka kislota sanoatda antibiotiklar sintezida boshlang'ich modda sifatida ishlatiladi.

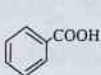
Boshqa galogen almashgan kislotalar ham sanoatda turli sintezlarda keng qo'llaniladi.

Galogen almashgan kislotalar turli kimyoviy o'zgarishlarga oson kirisha olganliklari sababli turli sintezlarda muhim ahamiyat kasb etadi.

Aromatik karbon kislotalar

Aromatik karbon kislotalarning tuzilishida aromatik halqa bilan birga bir yoki bir necha karboksil guruhi mavjud bo'ladi. Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bog'langan yoki yon zanjirda bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi yon zanjirda joylashgan kislotalarga alkil – aromatik karbon kislotalar deb qaraladi.

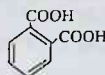
Aromatik kislotalar karboksil guruhining soniga qarab bir va ko'p asosli kislotalarga bo'linadi. Agar karboksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'lsa, ularning nomi aromatik uglevodorod nomidan hosil qilinadi, agar karboksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'lsa, bunday kislotalarning nomi tegishli yog' qator kislotasining nomidan olinadi, masalan:



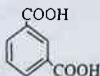
benzoy kislota
benzen karbon kislota



n-toluil kislota
n-toluen karbon kislota



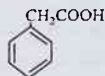
ftal kislota



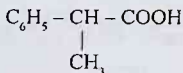
izoftal kislota



tereftal kislota



fenil sirka kislota

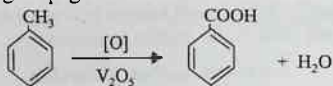


metilfenil sirka kislota;
2-fenilpropan kislota

Bir asosli aromatik kislotalar

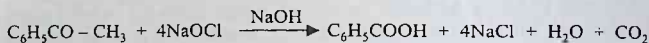
Olinish usullari. Bir asosli aromatik karbon kislotalarni yog' qator kislotalarni olishdagi barcha usullar bilan olish mumkin. Quyida bir asosli aromatik karbon kislotalarni olishda keng qo'llaniladigan ayrim usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. Aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhini oksidlab aromatik kislotalar olish keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi:



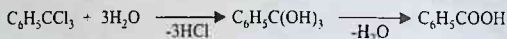
Oksidlashni suyuq fazada ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi yordamida olib borish mumkin. Bundan tashqari, oksidlashni havo kislorodi va V_2O_5 katalizatori ishtirokida olib boriladi

2. Aromatik ketonlarni natriy gipoxloriti bilan oksidlaganda ham aromatik kislotalar hosil bo'ladi:

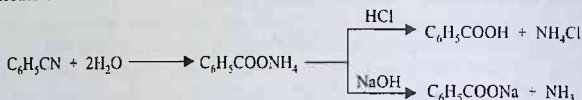


Bu jarayonda boshqa oksidlovchilardan ham foydalanish mumkin.

3. Yon zanjirida bitta uglerod atomida 3 ta galogen tutgan aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalari gidroliz qilinganda ham aromatik kislotalarga aylanadi:

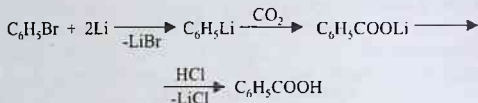


4. Aromatik kislota nitrillari gidrolizlanganda reaksiyani ishqoriy yoki kislotali muhitda o'tkazilishiga qarab aromatik kislota yoki aromatik kislota tuzi hosil bo'ladi:



Bu usul yog' qator kislotalarini olishda keng qo'llaniladi.

5. Aromatik kislotalarni metallorganik birikmalar orqali ham hosil qilish mumkin:

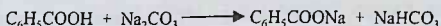


Fizik va kimyoviy xossalari. Benzol qator aromatik monokarbon kislotalari 100°C da yuqori haroratda suyuqlanadigan rangsiz kristall moddalardir. Agar karboksil guruhiga nisbatan para-holatda o'rinbosar bo'lsa, bunday kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadi. Aromatik karbon kislotalar teng uglerod sonli yog' qator kislotalariga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadi va qaynaydi. Aromatik monokarbon kislotalar sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydi.

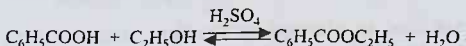
Monokarbon kislotalarning suvli eritmalarida ular yaxshi dissotsiyalangan bo'ladi va ularning kislotalik doimiyligi yog' qator kislotalarnikiga nisbatan katta. Masalan, sirka kislotalarning dissotsiyalanish doimiysi $1,8 \cdot 10^{-5}$ ga, benzoy kislotalariki esa $6,6 \cdot 10^{-5}$ ga teng.

Aromatik kislotalar yog' qator kislotalari uchun xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirisha oladi.

1. Aromatik kislotalarga ishqorlar yoki karbonatlar bilan ta'sir etilganda tuzlar hosil bo'ladi:



2. Aromatik kislotalarga mineral kislotalar ishtirokida spirtlar ta'sir ettirilganda efirlar hosil bo'ladi:



Agar o-holatda o'rinbosarlar bo'lmasa efir hosil bo'lishi oson boradi. Agar o-holatdan birida o'rinbosar bo'lsa efir hosil bo'lish qiyinroq, har ikkala o-holatlarda o'rinbosarlar bo'lsa, u holda fazoviy qiyinchilik tufayli efir hosil bo'lish jarayoni ketmaydi.

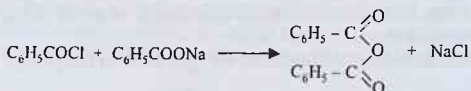
o-holatda o'rinbosarlar bo'lgan kislotalarning efirilarini shu kislotalarning kumushli tuzlariga galoid alkillar ta'sir ettirib olinadi:



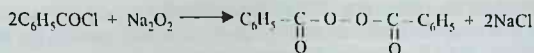
3. Kislotalarga fosforning yoki oltingugurtning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota galoidangidridlari hosil bo'ladi:



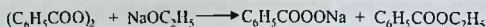
4. Kislota galoidangidridlariga tuzlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:



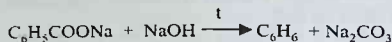
5. Benzoil xloridga natriy peroksid bilan ta'sir etilganda benzoil peroksid hosil bo'lib, bipolimerlanish reaksiyalarining boshlovchisi (tashabbuskor) bo'lib xizmat qiladi:



Benzoil peroksidga alkogolalar bilan ta'sir etilganda nadbenzoy kislotaning natriyli tuzi hosil bo'ladi:



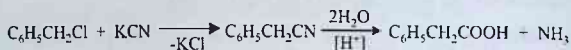
6. Aromatik karbon kislotalarning natriyli tuzlariga ishqorlar qo'shib qizdirilganda dekarboksillanish reaksiyasi boradi:



Alohida vakillari va ularning qo'llanilishi. Benzoy kislota sof holda benzoy qatroni (smolasi) tarkibida uchraydi. Benzoy efiri ko'rinishida ayrim balzamlar tarkibiga kiradi. Glutar kislota ko'rinishida esa, u ayrim hayvonlarning peshobida uchraydi. Sanoatda toluolni oksidlab olinadi. Benzoy kislota 121,5°C da suyuqlanadigan rangsiz yaproqlar ko'rinishiga ega.

Suv bilan hosil qilgan kristall gidrati 90°C da suyuqlanadi. Bo'yoqlar va yoqimli hid beruvchi vositalar konservantlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Benzoy kislotaning muhim hosilalaridan biri benzoil xlorid bo'lib, o'ziga xos hidga ega. Undan turli molekular tarkibiga benzoil guruhini kiritishda foydalaniladi.

Fenilsirka kislota ($C_6H_5CH_2COOH$) – 76°C da suyuqlanadigan kristall modda. Benzilxloriddan nitril va magniyorganik birikma orqali olinadi:



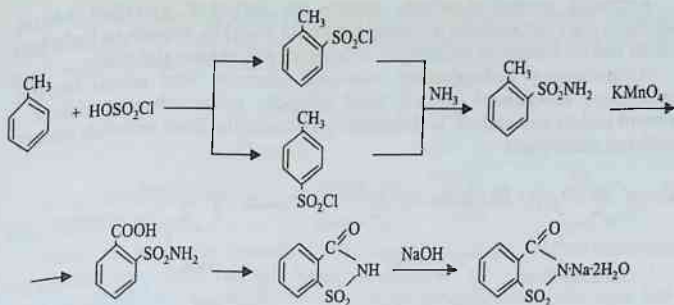
Bu kislota va uning efirlari parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Almashingan bir asosli aromatik kislotalar. Almashingan aromatik kislotalar orasida benzol sulfokislotalar, aromatikoksi- va aminokislotalar muhim ahamiyatga ega.

Sulfobenzol kislotalarning hosilasi bo'lgan saxarin oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

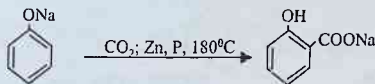
U qandga nisbatan 500 marta shirin, lekin inson organizmida deyarli o'zlashtirilmaydi. U toluoldan quyidagi sxema orqali olinadi:

Aromatik oksikislotalar orasida ko'p atomli, bir asosli kislotalar katta ahamiyatga ega:

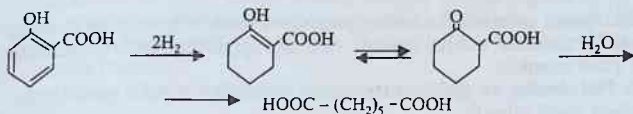


Salitsil kislota 197° C da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi.

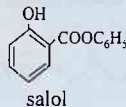
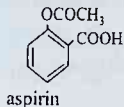
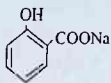
Sanoatda natriy fenolyatga bosim ostida uglerod (IV)-oksidi tasir ettirib olinadi (Kolbe-Shmidt usuli).



Salitsil kislota fenol va benzoil kislotalarning xossalari takrorlaydi. U oson qaytarilib pinelin kislotani hosil qiladi:

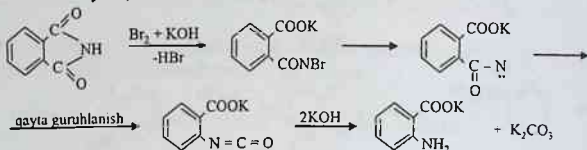


Salitsil kislota va uning efirlari tabiatda keng tarqalgan. Ular tibbiyotda va anilin bo'yoq sanoatida ishlatiladi. Tibbiyotda salitsil kislotalarning natriyli tuzi, salitsil kislota atsetati – aspirin va salitsil kislotalarning fenil efiri – salol haroratni pasaytiruvchi, dezinfeksiyalovchi vosita sifatida qo'llaniladi:



Aromatik aminokislotalarda amino- va karboksil guruhlari benzol halqasida yoki yon zanjirda joylashgan bo'lishi mumkin. Amino- va karboksil guruhi benzol halqasida joylashgan kislotalar katta ahamiyatga ega.

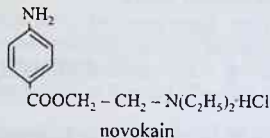
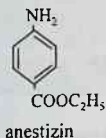
Aminobenzoy kislotalarning hammasi (ularning soni uchta) tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarib hosil qilinadi. o-Aminobenzoy kislota – antranil kislota deb ataladi. U ftalimidni gipobromidlar bilan oksidlab olinadi (Gofman reaksiyasi):



Antranil kislota ko'p miqdorda bo'yoq sanoatida ishlatiladi, undan qimmatli bo'yoq – indigo olinadi.

Antranil kislolaning metil efiri parfyumeriyada ishlatiladi.

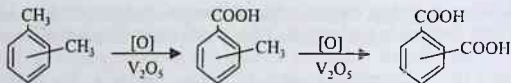
m-Aminobenzoy kislota ham bo'yoq sanoatida, uning hosilalari esa tibbiyotda ishlatiladi:



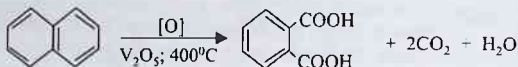
Ikki asosli aromatik kislotalar

Ikki asosli aromatik kislotalar yuqorida eslatib o'tganimizdek, uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi va ularni quyidagi usullar yordamida hosil qilish mumkin:

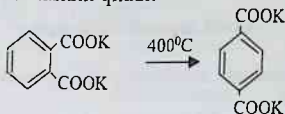
1. Ftal, izoftal va tereftal kislotalarni benzolning tegishli gomologlari oksidlash orqali olinadi:



2. Ftal kislota sanoatda naftalinni oksidlab olinadi:



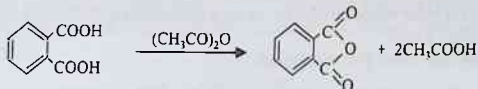
3. Tereftal kislota ftal kislotaning kaliyli tuzini izomerlab olinadi. Reaksiya CO_2 muhitida 400°C da yoki kadmii ftalat ishtirokida borib, tereftal kislotani hosil bo'lish unumi 95% tashkil qiladi:



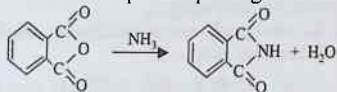
4. Tereftal kislota benzoil kislotaning kaliyli tuziga 30 MPa bosim ostida CO_2 biriktirib olinadi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki asosli kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda kam eriydigan moddalardir.

Ftal kislota yopiq halqali birikmalar, masalan, angidridlar hosil qila oladi. Ftal kislotani sirka angidridi bilan qo'shib qizdirilganda ftal angidridi hosil bo'ladi:



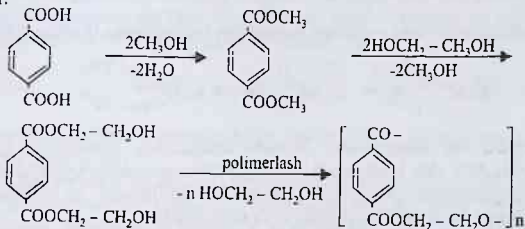
Ftal angidridi ammiak bilan qo'shib qizdirilganda ftal imidini hosil qiladi:



Ftal angidridi glitserin bilan polimerlanish reaksiyasiga kirishib glifalni hosil qiladi. Glifal lok sifatida ishlatiladi.

Ftal kislota va uning efirlari sintetik polimer olishda xomashyo bo'lib xizmat qiladi. Ftal kislotalar orasida eng katta ahamiyatga ega bo'lgani tereftal kislota hisoblanadi. U sun'iy tola – lavsan (terilen yoki dakron) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Lavsan, ya'ni polietilenglikol tereftalat sanoatda quyidagi sxema bo'yicha olinadi:



VII bob

Azotli organik birikmalar

Azotli organik birikmalarga nitrobirikmalar, aminobirikmalar, nitrillar va izonitrillar misol bo'ladi.

Nitrobirikmalar

Tuzilishi. To'yingan nitrobirikmalar $C_nH_{2n+1}NO_2$ yoki $R-NO_2$ umumiy formula bilan ifodalanadi. Ular nitrit kislotā efrlari $R-O-N=O$ bilan izomer bo'lib, ulardan quyidagi xususiyatlari bilan farq qiladi.

1. Nitrit kislotā efrlari (alkilnitritlar) nitrobirikmalarga qaraganda past haroratda qaynaydi.

2. Nitrobirikmalar alkilnitritlarga qaraganda kuchli qutblangan va ularning dipol momentlari katta.

3. Alkilnitritlar oson gidrolizlanadi:

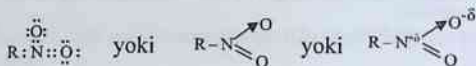


Nitro birikmalar gidrolizga uchramaydi.

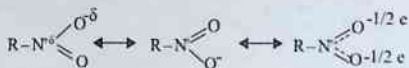
4. Nitrobirikmalar qaytarilganda aminobirikmalar, alkil nitritlardan esa spirtlar va gidroksilamin hosil bo'ladi:



Nitrobirikmalar yarim qutblangan bog'lanish bilan tuzilgan bo'lib, ularning tuzilishini quyidagi oktet formulalar bilan ifodalaniş mumkin:



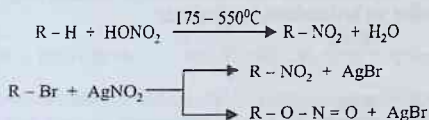
Nitrobirikmalarni yana quyidagi formulalar ko'rinishida ifodalanişladi:



Izomeriyasi va nomlanishi. Nitrobirikmalarning gomologik qatori nitrometan CH_3NO_2 dan boshlanadi. Nitroguruhining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab, ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga bo'linadi va quyidagicha nomlanadi:

$\text{CH}_3 - \text{NO}_2$	nitrometan
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$	nitroetan
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$	1-nitropropan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-nitropropan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	2-metil-2-nitropropan

Olinish usullari. Nitrobirikmalarni alkanlarga suyultirilgan nitrat kislotaga ta'sir ettirib (Konovalov reaksiyasi) va galoidekillarga kumush nitrit ta'sir ettirib olinadi:

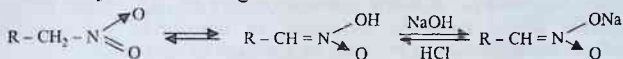


Fizik va kimyoviy xossalari. Nitrobirikmalar yoqimsiz hidga ega bo'lgan, suvda kam eriydigan suyuqliklardir. Zaharli, parchalanmasdan haydaladi. Tuzilishida to'rttagacha uglerod atomi bo'lgan nitrobirikmalarning zichligi birdan kichik.

Nitrobirikmalarning eng muhim xossalaridan biri qaytarilganda aminobirikmalarga aylanishi hisoblanadi:

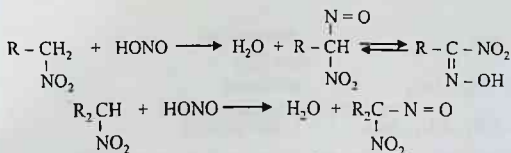


2. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar ishqorlarda tuz hosil qilib eriydi. Buning sababi ularning ikki xil tautomer shakl - neytral va psevdokislota shaklida mavjud bo'la olishligi hisoblanadi:



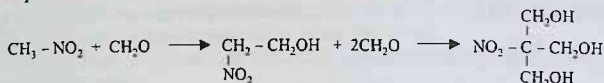
Psevdokislotalar dissotsiatsiyaga uchramaydi, lekin ishqoriy metallar bilan tuz hosil qiladi.

3. Nitro guruhi bilan bevosita bog'langan ugleroddagi vodorod atomlari o'ta qo'zg'atuvchan bo'ladi. Shuning uchun birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitrit kislotaga, aldegidlar va boshqalar bilan reaksiyaga kirisha oladi:



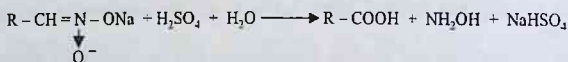
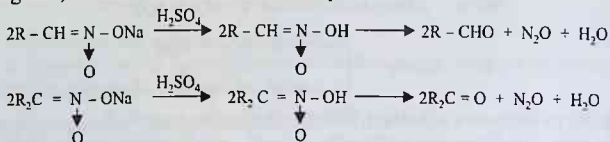
Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar aldegidlar bilan reaksiyaga kirishib, nitrospirtlarni hosil qiladi.

Nitrometan formaldegid bilan reaksiyaga kirishib, trimetilol nitrometanni hosil qiladi:



Trimetilolnitrometan emulgatorlar, portlovchi va yuvuvchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

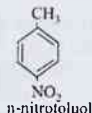
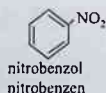
4. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalarga kislota ta'sir ettirilganda aldegidlar, ketonlar va kislotalarni hosil qiladi:

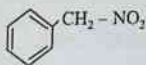


Ishlatilishi. Nitrobirikmalar erituvchi sifatida, aldegid, kislota, keton va boshqalar olishda, portlovchi moddalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Aromatik nitrobirikmalar

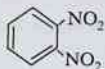
Tuzilishida benzol halqasi bilan birgalikda $-\text{NO}_2$ - nitroguruhi ishtirok etadigan birikmalarga aromatik nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkiga: nitroguruhi benzol halqasida joylashgan va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo'linadi va quyidagicha nomlanadi:



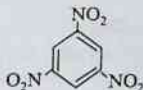


fenilnitrometan

Nitroguruhning soniga qarab nitrobirikmalar mono-, di- va h.k. nitrobirikmalar bo'lishi mumkin:



0-dinitrobenzol



1,3,5-trinitrobenzol

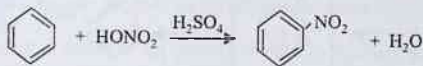
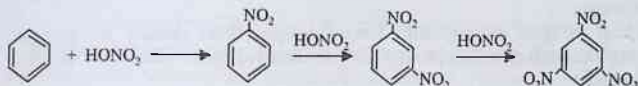
Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ular bo'yoqlar, portlovchi moddalar, erituvchilar, hid beruvchi moddalar olishda xomashyo sifatida ishlatiladi.

Yog' qator nitrobirikmalari kabi aromatik nitrobirikmalar ham yarim qutblangan tuzilishga ega:

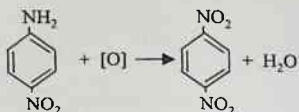


Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar

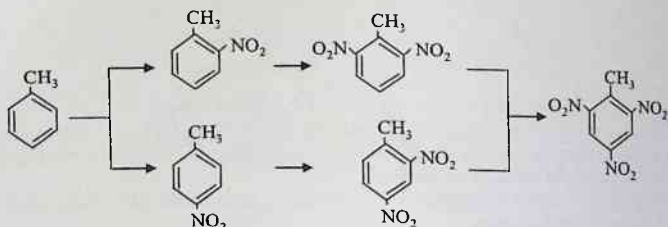
Olinish usullari. Nitroguruhi halqada joylashgan nitrobirikmalar benzol va uning gomologlariga konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) ta'sir ettirib olinadi. Bunda birinchi nitroguruh 50–60°C da halqadagi vodorod bilan oson almashadi, ikkinchi nitroguruh qiyinlik bilan almashinadi. Almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga boradi. Uchinchi nitroguruh halqaga juda qiyinchilik bilan kiritiladi. Dinitrobenzol tutovchi nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan qo'shib 5 kun qizdirilganda 45 % unum bilan 1,3,5- trinitrobenzol hosil bo'ladi:



o- yoki n-holatdagi di- yoki trinitrobirikmalar tegishli nitroanilinlarni oksidlab olinadi:

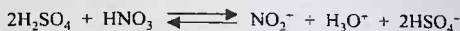


Benzolning gomologlari benzolga qaraganda oson nitrolanadi. Masalan, toluolni nitrolaganda mono-, di- va trinitrotoluollar aralashmasi hosil bo'ladi:

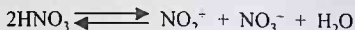


Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga va nitrolanayotgan uglevodorodlarning tuzilishiga bog'liq bo'lib benzolni nitrolash uchun 90 % li sulfat kislotaga ishlatiladi. Nitrat kislotaga sulfat kislotaga konsentratsiyasining 90 % dan 80 % ga kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligining 3000 marta kamayishiga sabab bo'ladi.

Nitrolash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha. Nitrat kislotaga sulfat kislotaga eritmasida quyidagicha dissotsiyanadi:

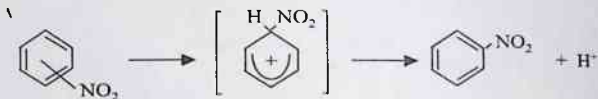


Toza nitrat kislotaga nitrolash sharoitida quyidagicha dissotsiyanadi:



Aralashmada NO_2^+ - nitroniy ionining bo'lishligi ko'pchilik usullar bilan isbotlangan.

Hosil bo'lgan nitroniy ionini benzol halqasi bilan dastlab π -, so'ngra δ -kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ionini) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi:



Ajralgan proton bisulfat ionini bilan birikib sulfat kislotani hosil qiladi.

Fizik xossalari. Tuzilishida bitta nitroguruhi bo'lgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, rangsiz yoki och sariq rangli bo'ladi. Suvda erimaydi. Suvdan og'ir. Achchiq danak hidiga ega, zaharli. Ayniqsa nitrobenzol zaharli, organizmdan juda qiyinchilik bilan chiqib ketadi.

Nitroguruhining qutblanganligi va uning molekula o'rtasidagi kuchli ta'siri sababli nitrobirikmalar yuqori haroratda qaynaydi.

Nitrobirikmalar kuchli qutblanganligi sababli boshqa erituvchilarda erimaydigan birikmalarni erita oladi.

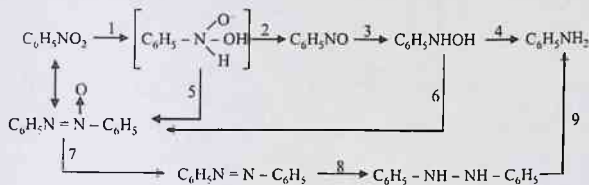
Kimyoviy xususiyatlari. Aromatik qator nitrobirikmalarining tuzilishida nitroguruhi va benzol halqasining bo'lishi hamda ularning o'zaro ta'siri nitrobirikmalarining kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

1. Nitrobirikmalarni eng muhim xususiyatlaridan biri, ularning nitroguruhini qaytarib aminoguruh hosil qilishi hisoblanadi. Bu reaksiya 1842-yilda rus olimi N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan. Birinchi marta nitrobenzolni ammoniy sulfid bilan qaytarilib anilin hosil qilingan. Bu reaksiyaning ochilishi kimyo sanoatidagi yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi. Chunki aromatik aminobirikmalar bo'yoq, tibbiy dori-darmonlar, fotoximikatlar tayyorlashda katta ahamiyatga ega.

Aromatik nitrobirikmalar qaytarilganda reaksiya sharoitiga qarab, turli birikmalar hosil bo'ladi. Aromatik aminobirikmalar qaytarilish jarayonining oxirgi mahsuloti hisoblanadi. Ular, asosan, kislotali sharoitda qaytarib olinadi.

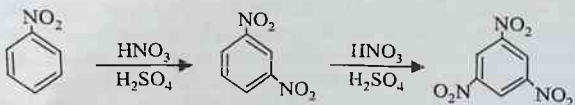
Neytral, ishqoriy va kuchsiz kislotali muhitlarda reaksiya turli oraliq mahsulotlar hosil bo'lish bosqichlarida to'xtatib qolish mumkin. Nitrobirikmalarining qaytarilish mexanizmini Gaber va V.O. Lukashevichlar o'rganganlar.

Nitrobenzolning qaytarilish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:

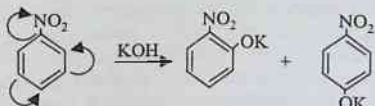


Neytral va kuchsiz kislotali muhitlarda 3 va 4 reaksiyalar borib, kislotali muhitda oraliq mahsulotlarni ajratib olib bo'lmaydi. Neytral muhitda nitrobenzol bilan fenilgidrosilaminni ajratib olish mumkin. Ishqoriy muhitda 5 - 9 reaksiyalar sodir bo'ladi va bu sharoitda oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin.

2. Nitroguruhi ikkinchi tur yo'naltiruvchi bo'lganligi sababli elektrofil agentlarini meta-holatga yo'naltiradi. Nitroguruh benzol halqasining reaksiyaga kirishuvchanlik xossasini kamaytiradi:

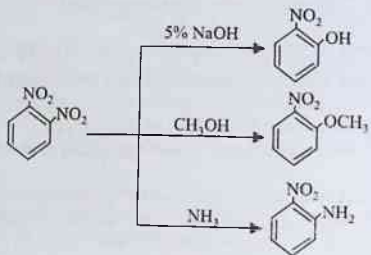
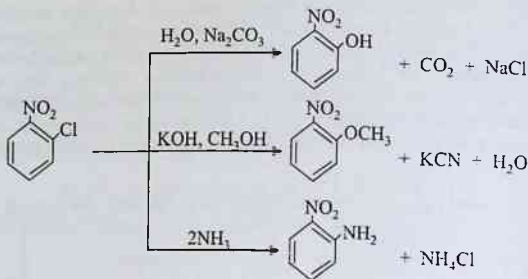


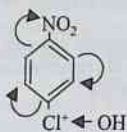
Nukleofil agentlarini esa o- va n-holatlarga yo'naltiradi. Agar nitrobenzolga kukun holdagi o'yuvchi kaliy qo'shib qizdirilsa o- va p- nitrofenolyatlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Nitroguruh kuchli elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli, u o'ziga nisbatan o- yoki n-holatlarda joylashgan atomlar va guruhlarga kuchli ta'sir etadi.

Agar nitroguruhga nisbatan o- yoki n-holatlarda galogen yoki nitroguruh bo'lsa, ular (galogen yoki nitroguruh) gidroksil, alkoksil yoki aminoguruhi bilan oson almashina oladi:





Nitroguruhga nisbatan o- yoki n-holatlardagi o‘rinbosarlarni qo‘zg‘aluvchan bo‘lishligiga sabab, nitroguruh ta‘sirida bu holatlarda elektron bulutining zichligi kamayishi va nisbatan musbat zaryad ega bo‘lishligi hisoblanadi. Bu esa hujum qilayotgan elektrofil agentni o- yoki n-holatlardagi o‘rinbosarlar bilan almashinishini osonlashtiradi.

Alohida vakillari. Nitrobenzol ko‘p miqdorda benzolni nitrolab olinadi. Toza nitrobenzol achchiq danak hidiga ega bo‘lgan rangsiz suyuqlik. Suvda erimaydi. Zaharli. Asosan anilin ishlab chiqarishga sarflanadi.

Trinitrobenzol benzoldan qiyin hosil bo‘ladi. Asosan, trinitrotoluolni oksidlab va dekarboksillab olinadi. 172°C da suyuqlanadigan kuchli portlovchi modda.

Nitrotoluollar. Toluolni nitrolab olinadi. Ular bo‘yoqlar uchun xomashyo bo‘lgan toluidinlarni olishda ishlatiladi.

Trinitrotoluol (trotil). Toluolni nitrolab olinadi. 80,6°C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall, portlovchi modda.

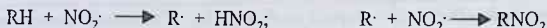
Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar

Olinish usullari. Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarni alifatik nitrobirikmalarni olinish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin.

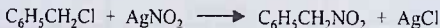
1. Benzol gomologlarini yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kilota bilan nitrolash (Konovalov reaksiyasi).



Reaksiya quyidagi mexanizm orqali boradi:

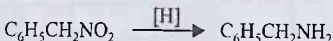


2. Yon zanjirda gologen tutgan aromatik birikmalarga kumush nitrit ta‘sir ettirib olinadi:

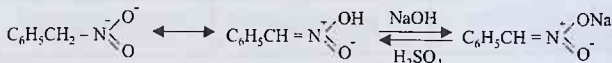


Fizik va kimyoviy xossalari. Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo‘lib, suvda yomon eriydi.

1. Ular qaytarilgan aminobirikmalarni hosil qiladi:



2. Ishqorlar bilan ta‘sir etilganda tuz hosil qiladi:



Bu reaksiya nitroguruhi yon zanjirda joylashgan birikmalarni nitroguruhi halqada joylashgan birikmalardan farqlash uchun ishlatiladi.

Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirkmalar chumoli aldegid, nitrat kislota va boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirisha oladi. Bu reaksiyalar bilan biz yog' qator nitrobirikmalari misolida tanishib chiqqanmiz.

Aminobirikmalar

Aminobirikmalarni ammiak molekulasidagi vodorod atomlarini uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin.

Ammiakdagi bitta vodorod radikalga almasha birlamchi, ikkita vodorod almasha ikkilamchi va uchta vodorod almasha uchlamchi amin hosil bo'ladi:



birlamchi
amin



ikkilamchi
amin



uchlamchi
amin

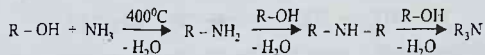
Nomlanishi va izomeriyasi. Aminobirikmalarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminoguruh bilan bog'langan radikal nomi oxiriga «amin» so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda esa aminobirikma molekulasidagi uglerod atomining soniga qarab, unga mos keladigan to'yingan uglevodorod nomi oldiga «amino» so'zi qo'shib, aminoguruh va radikallarning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

18-jadval

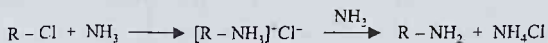
Aminobirikmalar formulasi	Empirik nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
CH_3NH_2	Metilamin	Aminometan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etilamin	Aminoetan
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Propilamin	1-aminopropan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Izopropilamin	2-aminopropan
CH_3NHCH_3	Dimetilamin	Metilaminometan
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Metiletilamin	Metilaminoetan
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Dimetiletilamin	n,n-dimetilaminoetan

Olinish usullari. Aminobirikmalarni spirtlar va galoid-alkillarga ammiak ta'sir ettirib, nitrobirikmalar, nitril va izonitrillarni qaytarib, kislota amidlarini oksidlab va boshqa usullar bilan olish mumkin.

1. Spirtlarga yuqori haroratda, katalizator ishtirokida ammiak ta'sir ettirilganda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi:



2. Galoidalkillarga ammiak bilan ta'sir etilganda dastlab tuz hosil bo'ladi. Bu tuz ammiak bilan parchalanganda, aminobirikma erkin holda ajralib chiqadi:



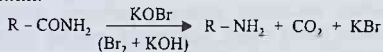
Bu jarayonda ham birlamchi amin bilan birga ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasi hosil bo'ladi.

3. Nitrobirikmalarni qaytarib aminobirikmalar olish usuli, 1842-yilda rus kimyogari N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan bo'lib, aminobirikmalarning asosiy qismi sanoatda shu usul bilan olinadi:

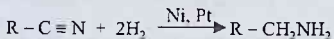


Bunda qaytaruvchi sifatida, vodorod sulfid, vodorod va boshqalardan foydalaniladi. Jarayonni neytral, kuchsiz kislotali va ishqoriy muhitlarda olib borish mumkin.

4. Aminobirikmalarni kislota amidlarini parchalab (Gofman reaksiyasi) hosil qilish mumkin:



5. Nitrillar qaytarilganda birlamchi, izonitrillardan esa ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi:



Fizik xossalari. Aminlarning dastlabki vakillari – metilamin, dimetilamin, trimetilamin – oddiy sharoitda gaz. Suvda yaxshi eriydi, ammiak hidiga ega. Qolgan aminlar ammiak hidiga ega bo'lgan suyuqliklardir. Yuqori aminlar yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuq yoki qattiq moddalardir. Teng uglerod atomi saqlagan ikkilamchi aminlar, birlamchi aminlarga qaraganda past haroratda qaynaydi. Masalan: dietilamin 56°Cda n-butilamin 75°C da qaynaydi.

Oddiy aminlar ammiakdan farq qilib havoda yonadi.

Kimyoviy xossalari. Aminlar kimyoviy jihatdan ammiakka o'xshash reaksiyalarga kirishadi. Ular reaksiya vaqtida nukleofil xususiyatni namoyon qiladi.

1. Aminlarning suvdagi eritmalari asos xossasiga ega, buni quyidagicha tushuntirish mumkin:



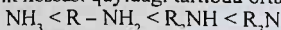
2. Aminlar mineral kislotalar bilan tuz hosil qiladi:



Aminobirikmalarning asoslik xossasi azot atomidagi juftlashmagan elektronlarning protonini biriktirib olish qobiliyati tufayli namoyon bo'ladi:

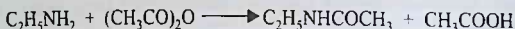


Aminlarning asoslik xossasi quyidagi tartibda ortadi:

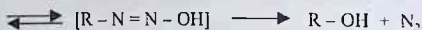


3. Aminlar alkylanish xususiyatiga ega. Buni biz aminlarning olish usullarida ko'rib chiqqan edik.

4. Aminlar atsilash reaksiyalariga kirisha oladi. Atsilovchi agent sifatida kislota anhidridlari va kislota galoid anhidridlaridan foydalanish mumkin:



5. Nitrit kislota birlamchi va ikkilamchi aminlarga turlicha ta'sir etadi. Nitrit kislota ta'sirida birlamchi aminlar spirtlarni, ikkilamchi aminlar esa nitro- va aminlarni hosil qiladi, uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi:



Ishlatilishi: aminlar organik asoslar sifatida, dori-darmonlar, erituvchilar, pestitsidlar sifatida ishlatiladi.

Diaminlar haqida tushuncha. Molekulasida ikkita aminoguruh saqlagan birikmalar diaminlar deyiladi.

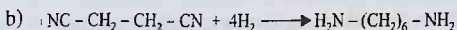
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ dimetilendiamin, 1,2-diaminoetan

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ trimetilendiamin; 1,3-diaminopropan

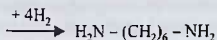
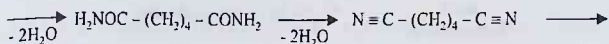
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ propildiamin; 1,2-diaminopropan

$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ geksametilendiamin; 1,6-diaminogeksan

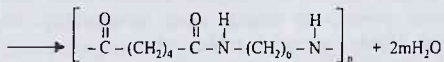
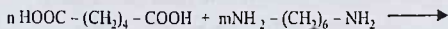
Diaminlar aminlar olishdagi barcha usullar bilan olinishi mumkin.
Masalan:



Geksametilendiamin (GMDA) sanoatda adipin kislotadan quyidagicha olinadi:



GMDA naylon tolasi olishda ishlatiladi. Naylon tolasi GMDA bilan adipin kislotani o'zaro polikondensatlanish mahsuloti hisoblanadi:



Diaminlar organik kimyoda, polimerlar olishda, dori-darmonlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Aromatik aminobirikmalar

Aromatik aminobirikmalar ham xuddi yog' qator aminobirikmalari kabi ammiakning hosilalari hisoblanadi. Sof aromatik aminobirikmalarda aminoguruh benzol halqasidagi uglerod atomi bilan bevosita bog'langan bo'ladi. Masalan:



anilin



o-toluidin

Aminoguruh yon zanjirda joylashgan aminobirikmalar yog' qator aminobirikmalarning xossalarini takrorlaydi.

Aminoguruhi benzol halqasida joylashgan aminobirikmalar

Bular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminobirikmalar ko'rinishida mavjud bo'ladi. Bundan tashqari, ular toza aromatik va alkilaromatik aminobirikmalar ko'rinishida ham mavjud bo'ladi, masalan $C_6H_5-NH_2$; $C_6H_5NH-CH_3$ va h.k.

Birlamchi aminlar, tuzilishi, nomlanishi va olinish usullari

Birlamchi aminlar $Ag-NH_2$ umumiy formula bilan ifodalanadi va quyidagicha nomlanadi:



anilin
benzenamin



o-, m- va n-aminotoluollar

Izoh: agar benzol halqasida biror guruh ikkinchi guruhga nisbatan aniq holatga qo'yilmasa, bunda bu guruhning o-, m- yoki p-holatlarida bo'lishi mumkin deb tushuniladi.

Birlamchi aromatik aminobirikmalar asosan quyidagi usullar yordamida olinadi:

1. Aromatik nitrobirikmalarni qaytarib olish (N.N.Zinin):



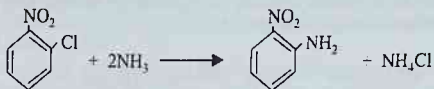
Bu jarayonda qaytaruvchi sifatida temir va aluminiy xloridlar yoki sulfat va xlorid kislota; vodorod sulfid yoki ishqoriy metall sulfidlari yoki gidrosulfidlari ishlatilishi mumkin. Bundan tashqari, hozirgi kunda elektrokimyoviy qaytarish usullari ham keng qo'llanilmoqda.

2. Aromatik aminlar aromatik galogenli birikmalarga ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan galogen atomi kam qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayon yuqori bosim, harorat va mis

birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Agar galogenga nisbatan o- yoki n-holatlarda nitroguruh joylashgan bo'lsa, u holda galogen aminoguruh bilan oson almashinadi:



3. Toza aromatik birlamchi aminlarni kislota amidlaridan Gofman reaksiyasi yordamida olish mumkin:

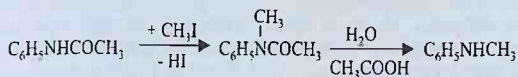


Ikkilamchi aminlar. Sof aromatik ikkilamchi aminlar Ag-NH-Ag ; alkilaromatik ikkilamchi aminlar Ar-NH-Alk umumiy formulalar bilan ifodalanadi va quyidagicha nomlanadi: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ – difenilamin; $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ – metil-fenilamin (N-metilnilin).

1. Ikkilamchi alkilaromatik aminlar birlamchi aromatik aminlarni galogenalkillar yoki spirtlar bilan alkilash yordamida olinadi. Sanoatda alkilash mineral kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan olib boriladi. Bunda ikkilamchi va uchlamchi alkilaromatik amin tuzlarining aralashmasi hosil bo'ladi:



Ikkilamchi alkilaromatik aminlarni olish uchun dastlab birlamchi aromatik aminlar atsillanadi va alkilaniadi, so'ngra esa gidrolizlanadi:



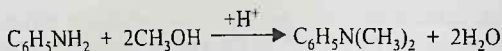
2. Ikkilamchi alkil aromatik aminlar azo metillar (Shiffa asoslari) ni gidrogenlab olinishi mumkin:



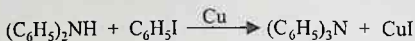
3. Sof aromatik ikkilamchi aminlar birlamchi aminlarni ularning tuzlari bilan qizdirib olinadi:



Uchlamchi aminlar. Bularga trifenilamin (C_6H_5)₃N; difenil – metilamin (C_6H_5)₂N-CH₃; dimetilnilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(CH}_3)_2$ va boshqalar misol bo'ladi. Uchlamchi aminlar birlamchi aminlarni alkilab yoki arilab olinadi:



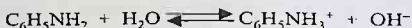
Sof uchlamchi aromatik aminlar ikkilamchi aminlarni arilyodidlar bilan mis kukuni ishtirokida qizdirib olinadi:



Fizik va kimyoviy xususiyatlari. Aromatik aminlar – suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib, yoqimsiz hidga ega. Suvda kam eriydi, zaharli.

Aromatik aminlarning asoslik xossalari yog' qator aminlarnikiga nisbatan kuchsiz ifodalangan.

Masalan, metilamining dissotsiyalanish konstantasi $4,4 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'lsa, anilinniki esa $3,8 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Ularning suvdagi eritmalari asos xossasiga ega:



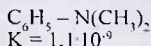
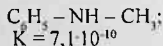
Anilinning asos xossasini metilaminnikiga nisbatan kichikligi sababini azotdagi juftlashmagan elektronlarni benzol halqasidagi elektronlar bilan o'zaro ta'siri va ularning tutash elektron bulut hosil qilishi bilan tushuntirish mumkin:



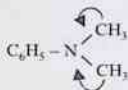
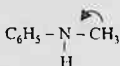
Bu tutatish tufayli azotdagi juftlashmagan elektronlarning protonini biriktirib olish qobiliyati kamayadi.

Benzol halqasida elektroakseptor guruhining bo'lishi ham aromatik aminlarning asos xossasini kamayishiga sabab bo'ladi. Masalan, o-, m- va n-nitroanilinlarning asos xossalari $1 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-12}$ va $1 \cdot 10^{-24}$ ga teng.

Alkilaromatik aminlarning asos xossalari birlamchi aminlarnikiga qaraganda kattadir. Masalan,



Bunga sabab, alkil guruhlar o'z elektron bulutlari zichligini azot atomi tomon siljitadi:

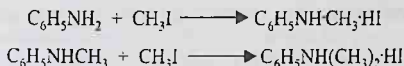


Bu, o'z navbatida azot atrofida elektron buluti zichligini keskin ortishiga sabab bo'ladi va bunday amin kuchli asos xossasiga ega bo'ladi.

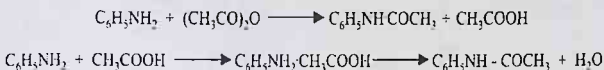
Toza ikkilamchi aromatik aminlarni asoslik xossasi birlamchi aminlarnikiga qaraganda kichik bo'ladi. Bunga sabab fenil guruhi elektroakseptor guruh bo'lganligi sababli azotdagi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Uchlamchi toza aromatik aminlar asos xossasini namoyon etmaydi.

Aromatik aminlar aminoguruh va benzol halqasi hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladi.

1. Alkilaminlarga o'xshash birlamchi va ikkilamchi aminlar azotdagi vodorodni alkil guruhiga almashtira oladi. Bu jarayondan ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olishda foydalaniladi:



2. Birlamchi va ikkilamchi aminlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilganda, azotdagi vodorodlar kislota qoldig'iga almashinadi. Masalan, anilinga sirka angidridi yoki sirka kislota qo'shib qizdirilganda atsetanilid hosil bo'ladi:



Aminlarning atsiklik hosilalari kislota amidlariga o'xshab, asos xossasiga ega emas, ular kristall moddalar bo'lib yuqori haroratda suyuqlanadi. Aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lganliklari uchun alohida aminlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladi.

3. Birlamchi aromatik aminlarni aldegidlar bilan qo'shib ohista qizdirilganda azometinlar, Shiffa asoslari hosil bo'ladi:



4. Birlamchi aromatik aminlarni xloroform va ishqorning spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda karbilaminlar yoki izotsianidlar hosil bo'ladi. Izotsianidlar o'ta qo'lansa hidga ega:

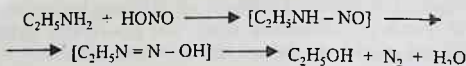


Bu reaksiya birlamchi aminlarni aniqlashda ishlatiladi.

5. Birlamchi aromatik aminlarning nitrit kislota bilan reaksiyasi g'oyat katta ahamiyatga ega. Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda diazoniy tuzlari hosil bo'ladi. Diazoniy tuzlari kimyoviy jihatdan g'oyat faol birikmalar bo'lib, ular turli birikmalarni olishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi. Bu haqda diazo- va azobirikmalar bo'limida to'liq tanishib chiqamiz:



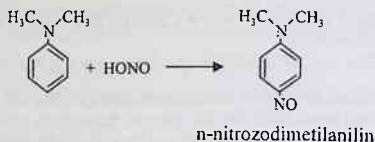
Avval ko'rib o'tganimizdek, yog' qator aminlari bu sharoitda spirtlarni hosil qiladi:



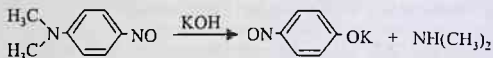
Ikkilamchi aminlarga nitrat kislota bilan ta'sir etilganda nitroza aminlari hosil bo'ladi:



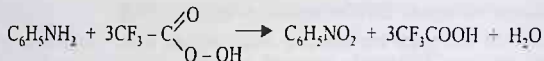
Uchlamchi aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda, ular nitrozo guruhini n-holatga yo'naltiradi:



n-Nitrozodialkilanilinlar ishqorlar ishtirokida nitrozon ion va ikkilamchi aminlarga parchalanadi:

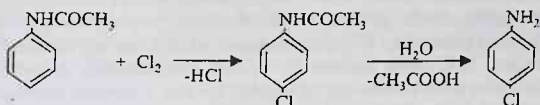
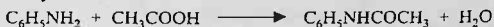


7. Aminlarning oksidlanishi. Aromatik aminlar yog' qator aminlariga qaraganda oson oksidlanadi. Ular, hatto uzoq saqlanganda ham oksidlanib ketadi. Anilinni xromli aralashma bilan oksidlanganda qora bo'yoq «qora anilin» hosil bo'ladi. Aromatik aminlar trifloratsetil-gidroperoksidi bilan oksidlanganda tegishli nitrobirikmalarni hosil qiladi:

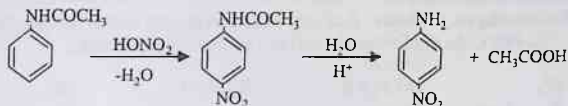


8. Benzol halqasida aminoguruhga nisbatan o- va n-holatdagi vodorod atomlari yuqori qo'zg'aluvchanlikka ega. Shuning uchun aromatik aminobirikmalar almashinish reaksiyalariga oson kirisha oladi. Bunda almashinish asosan n-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

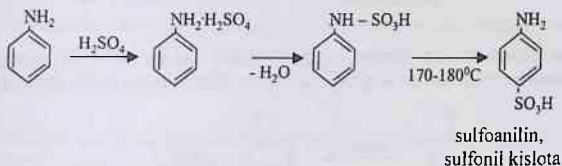
Aromatik aminlarni galogenlanganda bir necha modda aralashmasi hosil bo'ladi va jarayon aromatik aminning oksidlanishi bilan birga sodir bo'ladi. Shuning uchun galogenlashda sof aromatik amin emas, balki uning atsil hosilasidan foydalaniladi:



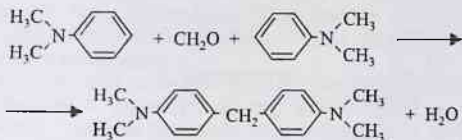
Aromatik aminobirikmalarni bevosita nitrolab bo'lmaydi, chunki bunda nitrat kislota aminoguruhni oksidlab yuboradi. Shuning uchun dastlab aminoguruh himoyalanaadi, ya'ni aromatik guruh atsilanaadi va so'ngra nitrolanaadi. Hosil bo'lgan nitroatsetanilidni gidrolizlab nitroanilin olinadi:



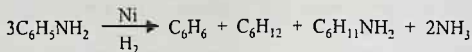
Aromatik aminlarni sulfolanganda ham n-izomer hosil bo'ladi:



9. Aromatik halqadagi vodorodlar o'ta qo'zg'aluvchan bo'lganligi tufayli uchlamchi aminlar turli molekular bilan jiplashish reaksiyalariga kirisha oladi. Masalan, dimetilanilinga chumoli aldegid bilan ta'sir etilganda N,N-tetrametil-n,n'-diamino-difenilmetan hosil bo'ladi:



10. Anilinni katalizator ishtirokida qaytarilganda, benzol, siklogeksan va siklogeksilamin aralashmalari hosil bo'ladi:

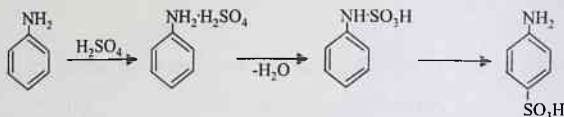


Alohida vakillari. Anilin – 6°C da suyuqlanadigan, 182°C da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, suvda yomon eriydi. Saqlash vaqtida qorayib ketadi, zaharli. Birinchi marotaba 1826-yilda indigoni ohak bilan haydash natijasida hosil qilingan. 1842-yilda anilinni N.N.Zinin nitrobenzolni qaytarib hosil qilgan. Kam miqdorda toshko'mir smolasida bo'ladi. Canoatda nitrobenzolni qaytarib olinadi. Katta miqdorda bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

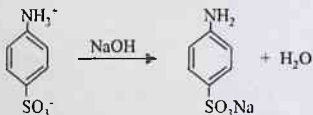
Dimetilanilin – 193°C da qaynaydigan suyuqlik, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Difenilamin – 54°C da suyuqlanadigan kristall modda. Bo'yoqlar tayyorlashda, poroxni barqarorlashtirishda ishlatiladi.

Toluidinlar – tegishli nitrotoluollarni qaytarish orqali olinadi. Bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

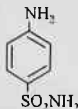
Sulfoalmashgan aminlar. Anilinni konsentrlangan sulfat kislota bilan qo'shib 170-180°C da qizdirilganda sulfanil kislota hosil bo'ladi:



Sulfanil kislota suvda yomon eriydi. U ichki tuz ko'rinishida mavjud bo'ladi. Ishqorlar bilan tuz hosil qiladi. Kislotalar bilan esa tuz hosil qilmaydi:



Sulfanil kislota bo'yoq olishda ishlatiladi. Uning amidi esa tibbiyotda oq streptotsid nomi bilan ataladi va keng qo'llaniladi:



oq streptotsid

VIII bob

Aromatik sulfokislotalar

Aromatik halqada $-SO_3H$ – sulfo guruh tutgan birikmalarga aromatik sulfokislotalar deyiladi. Benzol halqasida bitta, ikkita yoki uchta sulfoguruh bo'lishi mumkin. Masalan:



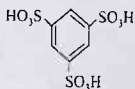
benzofsulfokislota
sulfobenzol



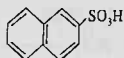
n-toluolsulfokislota



m-benzoldisulfokislota

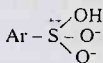


sim-benzoltrisulfokislota



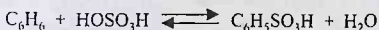
β -sulfonaftalin

Sulfokislotalarning tuzilishini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin:



Olinish usullari. Sulfokislotalar aromatik uglevodorodlar va ularning hosilalarini bevosita sulfolab olinadi.

Benzofsulfokislota benzolga sovuqda konsentrlangan sulfat kislotaga ta'sir ettirib olinadi:



Agar sulfat kislotaning konsentratsiyasi 65% dan kam bo'lsa, sulfolash jarayoni bormaydi. Sulfat kislotadan to'liq foydalanish maqsadida reaksiya issiqlikda ortiqcha benzol ishtirokida olib boriladi. Hosil bo'layotgan suv ortiqcha benzol bilan haydaladi.

Sulfokislotalarni sulfat kislotadan ajratish uchun ularning eruvchaligidagi farqdan foydalaniladi. Sulfokislotalarning kalsiyli yoki bariyli tuzlari kalsiy yoki bariy – sulfatga qaraganda suvda yaxshi eriydi. Ayrim hollarda sulfokislotalar natriyli tuzlar ko'rinishida ajratib olinadi.

1947-yildan boshlab aromatik sulfokislotalar aromatik uglevodorodlarga sulfat angidridi ta'sir ettirib olina boshlandi. Aromatik sulfokislotalar olishda qo'shimcha mahsulot sifatida oz miqdorda difenilsulfokislotalar hosil bo'lishi mumkin:



Di- va trisulfokislotalar aromatik uglevodorodlarga katalizatorlar ishtirokida tutovchi sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi.

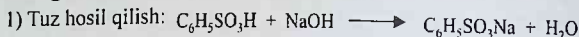
Fizik xususiyatlari. Sulfon kislotalar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Gigroskopik xususiyatga ega, kislotalik xususiyati yuqori.

Sulfokislotalar aromatik birikmalar kimyosida katta ahamiyatga ega. Ular yordamida aromatik uglevodorodlarning turli hosilalarini olish mumkin.

Kimyoviy xususiyatlari. Sulfokislotalarning reaksiyalarini uch turga bo'lish mumkin: 1) sulfoguruhning reaksiyalari; 2) sulfoguruh almashinadigan reaksiyalar; 3) benzol halqasining reaksiyalari.

Sulfoguruhning reaksiyalari:

Sulfoguruhning reaksiyalariga quyidagilar misol bo'la oladi:

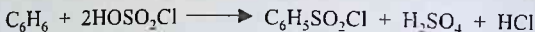


2) sulfoxloridlar hosil qilishi:



benzolsulfoxlorid

Sulfoxloridlarni aromatik uglevodorodlarga xlorosulfokislota bilan bevosita ta'sir ettirib ham hosil qilish mumkin:



Sulfokislota xloridridlaridan foydalanib sulfon kislota efirlarini hosil qilish mumkin:



benzolsulfo-
kislotalaning etil efiri



benzolsulfamid

Sulfokislota efirlari yaxshi alkillovchi vosita hisoblanadi.

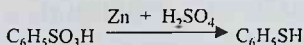
Sulfokislota amidlari kristall moddalar bo'lib, ishqorda eriydi. Gipoxloridlar bilan ta'sir etilganda vodorod galogenga almashinadi:



benzolsulfodixlor-
amid (dixloramin-B)

Dixloramin – B va xloramin – T ($n - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dezinfeksiyalovchi vosita (bakteritsid) sifatida keng qoʻllaniladi.

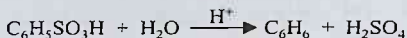
3) Sulfokislotalarni rux kukuni va sulfat kislota aralashmasi bilan qaytarilganda tiofenollar hosil boʻladi:



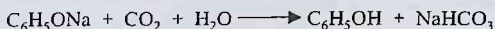
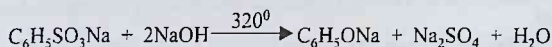
II. Sulfoguruh almashinadigan reaksiyalarga quyidagilar misol boʻladi.

1. Sulfokislotalarning gidrolizi.

Sulfokislotalarga kislotali muhitda suv bugʻi bilan taʼsir etilganda gidrolizlanadi:



2. Sulfonkislota tuzlariga ishqorlar qoʻshib qizdirilganda fenolyatlar hosil boʻladi:



Bu usuldan yaqin yillargacha fenol olishda foydalanilgan.

Sulfokislota tuzlari sianid kislota tuzlari bilan qoʻshib qizdirilganda nitrillar hosil boʻladi:



Hosil boʻlgan nitrillar aromatik karbon kislotalar olishda ishlatilishi mumkin.

Benzol halqasining reaksiyalariga sulfokislotalarni galogenlash va nitrolash jarayonlari misol boʻla oladi. Sulfoguruh ikkinchi tur yoʻnaltiruvchi boʻlganligi tufayli taʼsir etayotgan reagentlarni faqat m-holatga yoʻnaltiradi:



Ishlatilishi. Aromatik sulfokislotalar boʻyoqlar olishda, fenol ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Alkil - arilsulfokislotalarning natriyli tuzlari sintetik yuvuvchi vositalar sifatida ishlatiladi.

IX bob

DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR

Diazo- va azobirikmalarning tuzilishida –N=N- guruh ishtirok etadi.

Agar –N=N- guruh faqat aromatik birikma qoldig'i bilan bog'langan, ya'ni, Ar-N=N-Ar bo'lsa, bunday birikmalar azobirikmalar, agar bu ikki valentli qoldiqning bir valentligi aromatik, ikkinchi valentligi anorganik birikma qoldig'i bilan bog'langan, ya'ni Ar – N = N – X (X = - Cl, -Br, -I, -SO₃H, -NO₂, -OH, -ONa va boshqalar) bo'lsa, bunday birikmalarga diazobirikmalar deyiladi.

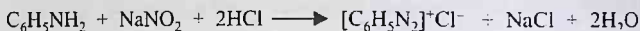
Diazobirikmalarning eng muhim vakillari diazoniy tuzlari hisoblanadi. Diazoniy tuzlari diazokation va aniondan tashkil topgan, masalan: [C₆H₅N₂]⁺Cl⁻ - fenil diazoniy xlorid. Diazoniy tuzlari tabiatiga ko'ra ammoniyli tuzlarga o'xshaydi.

Diazokation-tutash elektron bulut hosil qilgan ion bo'lib, bunda har qaysi atomi qisman musbat zaryad tutadi:



Olinish usullari. Diazobirikmalarni birlamchi aromatik aminlarga diazotirlovchi agent ta'sir ettirib olinadi.

Birlamchi aromatik aminlardan diazobirikma hosil qilish reaksiyasiga diazotirlash reaksiyasi deyiladi. Diazotirlashda birlamchi aromatik aminga nitrit kislota yoki birorta boshqa mineral kislota aralashmasi ta'sir ettiriladi. Nitrit kislota beqaror kislota bo'lganligi sababli, uning o'rniga nitrit kislota tuzidan foydalaniladi. Reaksiya 0–4°C haroratda olib boriladi:

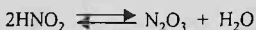
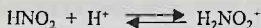


Mineral kislota reaksiya tenglamasida ko'rsatilgandek, 2 mol o'rniga 2,5 mol olinadi. Ortiqcha mineral kislota diazoniy tuzini barqaror holda ushlab turishga xizmat qiladi.

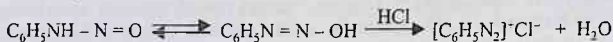
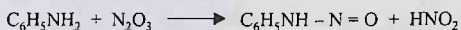
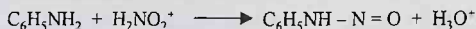
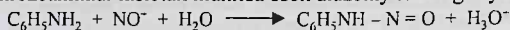
Agar erkin diazoniy tuzini olish kerak bo'lsa, u holda, birlamchi aromatik aminlarga amil nitrit va mineral kislota aralashmasi ta'sir ettiriladi:



Aromatik aminlardan diazobirikmalar hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Nitrit kislota kislotali muhitda bir necha diazotirlovchi agentlar (H₂NO₂⁺; N₂O₃; NO⁻; NOCl) ni hosil qilishi mumkin, ya'ni



Yuqoridagi diazotirlovchi agentlar ma'lum sharoitda aromatik aminlar bilan ta'sir etishlari natijasida dastlab nitrozoaminlarni hosil qiladi. Nitrozoaminlar kislotali muhitda oson diazoniyl tuzlariga aylanadi, masalan:



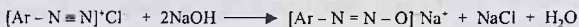
Diazoniyl tuzlari eritmalariga ishqor ta'sir ettirilganda diazogidratlar hosil bo'ladi:



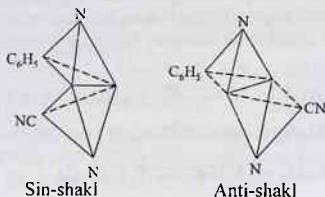
Diazogidratlar erkin holda ajratib olinmagan. Ular suvli eritmalarda amfoter xususiyatga ega. Kislotaga ta'sir ettirilganda diazoniyl tuzlarini, ishqorlar ta'sirida esa diazotatlarni hosil qiladi:



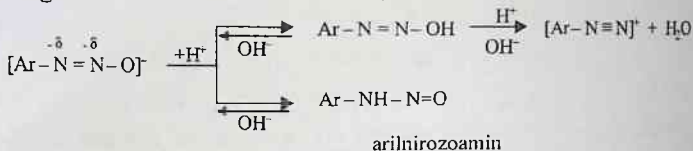
Diazoniyl tuzlarining ishqorlar bilan reaksiyasini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Diazotatlar, diazotsianidlar va $-\text{N}=\text{N}-$ guruh tutgan boshqa birikmalar sin- va anti-shakllarda mavjud bo'lishi mumkin, fenildiazoniyl sianid uchun quyidagi shakllarni yozish mumkin:



Diazotatga kislota bilan ta'sir etilganda ikkita shakldagi birikma - diazogidrat va nitrozoamin hosil bo'ladi:

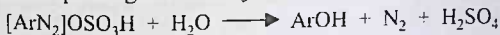


Arilnitrozoamin suvda yomon eriganligi tufayli cho'kadi. Diazogidrat kislotali muhitda asta-sekinlik bilan diazoniyl tuziga o'tadi. Diazobirikmalar eritmasida diazokation (AgN_2^+) va diazoanion (AgN_2O^-) mavjud bo'ladi:



Kimyoviy xususiyatlari. Diazoniyl tuzlari reaksiyaga o'ta oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, aromatik aminlardan turli kimyoviy birikmalarni sintez qilishda katta istiqbollarni ochadi. Diazoniyl tuzlarining o'zgarish reaksiyalarini ikkiga bo'lish mumkin: azot ajralish bilan boruvchi reaksiyalar va azot ajralmaydigan reaksiyalar.

Azot ajralish bilan boruvchi reaksiyalar. 1. Diazoniyl tuzlari eritmasini kislotali muhitda qizdirilganda azot ajralib chiqib fenollar hosil bo'ladi:

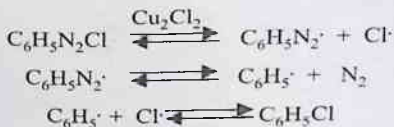


Bunda diazobirikmaning sulfat kislota bilan hosil qilgan tuzidan foydalanish maqsadga muvofiq. Buning sababi, boshqa kislotalar bilan qo'shimcha reaksiyalar borishi mumkin.

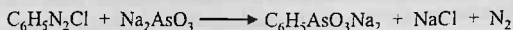
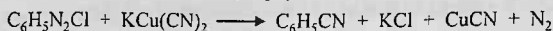
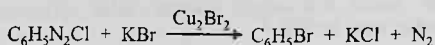
2. Diazoniyl tuzlarini kaliy yodid bilan qo'shib qizdirilganda diazoguruhi yod bilan almashadi:



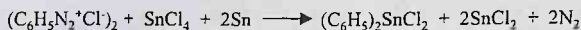
3. Diazoguruhning boshqa qoldiqlar bilan almashinishi katalizatorlar ishtirokida boradi. Katalizator sifatida kukun holdagi mis yoki uning tuzlari ishlatiladi. Mis tuzlari ishtirokida diazoniyl tuzlari quyidagicha parchalanadi:



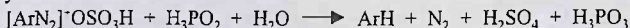
Diazoguruhi boshqa qoldiqlarga almashinishiga misollar keltiramiz:



4. Diazoniy tuzlari simob, qalay xloridlari bilan reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladi:



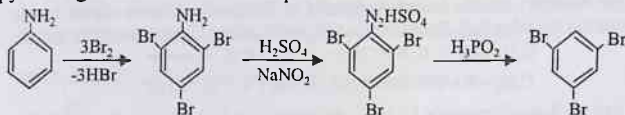
5. Diazoniy tuzlari qaytarilganda diazoguruhi vodorod bilan almashinadi. Qaytaruvchi sifatida fosfit kislotasi, chumoli aldegid yoki spirtlardan foydalanish mumkin:



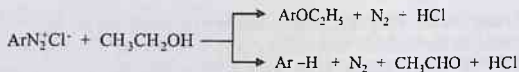
Qaytarishni chumoli aldegidning ishqordagi eritmasi bilan olib borish mumkin:



Diazoniy tuzlarining qaytarilish reaksiyasidan foydalanib, ayrim olinishi qiyin bo'lgan birikmalarni sintez qilib olish mumkin:



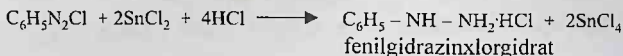
Qaytaruvchi sifatida ayrim hollarda alifatik spirtlardan foydalaniladi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida aromatik uglevodorod yoki oddiy efir hosil bo'lishi mumkin:



Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalari

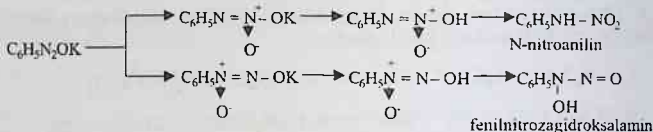
Diazobirikmalarning azot ajralib chiqmaydigan reaksiyalariga qaytarish, oksidlash va azoqo'shish reaksiyalari misol bo'ladi.

Diazobirikmalarning qaytarilishi. Diazobirikmalar asta-sekinlik bilan qalay xloridini xlorid kislotadagi eritmasi bilan qaytarilganda arilgidrazinlarining tuzlari hosil bo'ladi:

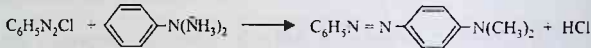
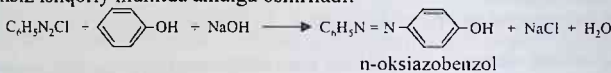


Arilgidrazinlar bo'yoqlar hamda tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladi.

Diazobirikmalarning oksidlanishi. Diazotatlar vodorod peroksidi bilan oksidlanganda nitrozoaminlar va nitrozogidrosilaminlar hosil bo'ladi:

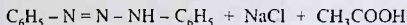
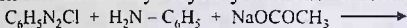


Azoqo'shish reaksiyalari. Diazoniy tuzlari fenollar, naftollar aromatik aminobirikmalar bilan azoqo'shish reaksiyalariga kirishadi. Bu jarayonlar kuchsiz ishqoriy muhitda amalga oshiriladi:



Azoqo'shish elektrofil almashinish reaksiyasiga mansub bo'lib, elektrofil agent sifatida diazokation ishtirok etadi.

Agar dastlabki modda sifatida birlamchi va ikkilamchi aminlar olinsa, bunda diazoaminlar hosil bo'ladi. Reaksiya neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda boradi:



Hosil bo'lgan diazoamin kislotasi ishtirokida qizdirilganda aminoazobirikmaga aylanadi:



Bu reaksiyada oraliq modda sifatida diazoniy tuzlari hosil bo'ladi.

Azobirikmalarni tuzilishida xromofor guruh $-\text{N}=\text{N}-$ bo'lib, ular nurning ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan spektrini yutganligi sababli rangli bo'ladi. Oksi- va aminoazobirikmalar bo'yoq sifatida ishlatiladi. Oksi- va aminoguruhlar rangni kuchaytiruvchi (auksoxrom) hisoblanadi.

Agar bo'yoqlarning tuzilishida sulfoguruh $(-\text{SO}_3\text{H})$ bo'lsa, bunday bo'yoqlar suvda eriydigan bo'yoqlar hisoblanadi.

X bob

ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR

Aralash funksiyali birikmalarning tuzilishida bir vaqtning o'zida 2 va undan ortiq funksional guruh ishtirok etadi. Ularga oksikislotalar, oksialdegid va oksiketona, aminokislotalar va boshqalar misol bo'ladi.

Oksikislotalar

Oksikislotalarning tuzilishida gidroksil va karboksil guruhlar bo'ladi. Karboksil guruhi oksikislolaning asosligi (negizligi) ni, gidroksil va karboksil guruhi yig'indisi esa uning atomlilikini belgilaydi. Masalan: sut kislota $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ - bir asosli ikki atomli oksikislota; olma kislota $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ ikki asosli uch atomli; vino kislota $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ ikki asosli to'rt atomli oksikislotalarga misol bo'ladi.

Bir asosli ikki atomli oksikislotalar. Oksikislotalarning dastlabki vakillari tarixiy nomenklatura bo'yicha nomlanadi (masalan, sut kislota). Qolganlarining nomi tegishli kislotalar nomiga *oksi* so'zini qo'shib hosil qilinadi. Gidroksil va karboksil guruhlarining o'zaro joylashuviga qarab ular α -, β -, γ - va boshqa oksikislotalarga bo'linadi. Sistematik nomenklaturada gidroksil guruhining holati raqam bilan ko'rsatiladi. Oksikislotalarni nomlashga misollar keltiramiz.

$\text{HOCH}_2\text{-COOH}$	oksisirka kislota; oksietan kislota sut kislota;
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{-COOH}$	α -oksiipropion kislota 2-oksiipropion kislota
$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	β -oksiipropion kislota; 3-oksiipropion kislota
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	γ -oksimoy kislota; 4-oksibutan kislota
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-COOH}$	α -oksiizomoy kislota; 2-metil-2-oksiipropion kislota

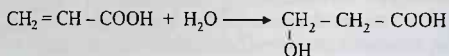
Olinish usullari. 1. Oksikislotalarni galogen almashgan kislotalarni gidroliz qilib olish mumkin. Bu usul α -oksikislotalarni olishning eng qulay usuli hisoblanadi. α -Galogen almashgan kislotalar kislotalarni bevosita galogenlab olingani va ulardagi galogeni gidroksil guruhiga oson almashganligi sababli bu usul muhim ahamiyatga ega:



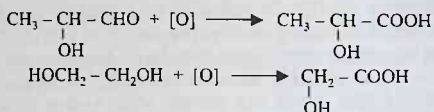
2. Oksinitrillarni gidrolizlab oksikislotalar olinadi:



3. β -Oksikislotalar to'yinmagan kislotalarga suv biriktirib olinadi:

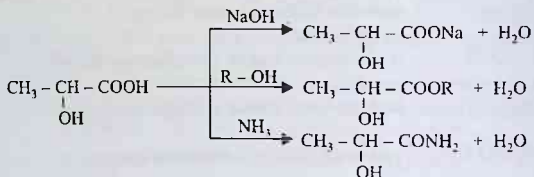


4. Oksialdegidlar va glikollarni oksidlab ham oksikislotalar olinadi:

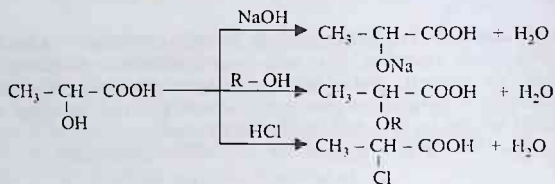


Fizik xossalari. Oksikislotalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydi. Oksikislotalarning kislotalik xususiyatlari tegishli kislotalarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Masalan, glikol kislotalar kislotalik konstantasi sirka kislotalariga qaraganda 6,5 marta katta.

Kimyoviy xossalari. Oksikislotalar kimyoviy xossalari jihatidan kislotalar va spirtlarning xossalarini takrorlaydi. Kislota sifatida ular tuz, murakkab efir, amidlarni hosil qiladi. Masalan:



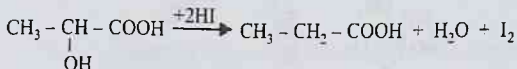
Spirtlarga o'xshab alkogolyatlarni, oddiy efrlarni hosil qiladi, gidroksil guruhini galogen bilan almashtirishi mumkin:



Reaksiyani karboksil yoki gidroksil guruhi hisobiga olib borish uchun ta'sir etadigan reagentlarni tanlab olib boriladi.

Oksikislotalar uchun yuqorida ko'rsatilgan reaksiyalardan tashqari yana bir qancha faqat oksikislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir.

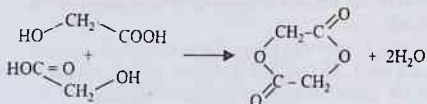
1. α -Oksikislotalar oson qaytarilib to'yingan bir asosli kislotalarni hosil qiladi:



2. α -Oksikislotalar suyultirilgan kislotalar bilan qo'shib qizdirilganda chumoli kislota ajratib parchalanadi:



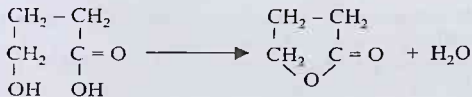
3. α -, β - va γ -oksikislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydi. Bunda α -oksikislotalardan laktidlar hosil bo'ladi:



β -Oksikislotalar qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib to'yinmagan kislotalarga aylanadi:



γ , δ - va boshqa kislotalar qizdirilganda laktonlarni hosil qiladi:



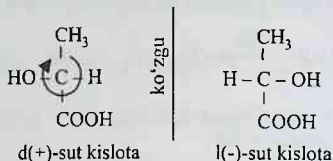
γ -butirolakton

Alohida vakillari. Oksikislotalarning muhim vakillaridan biri sut kislota hisoblanadi. U sintetik usulda sirka aldegidan olinadi va texnikada ko'pchilikda, gazmollarni bo'yashda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

Optik izomeriya haqida tushuncha

1874-yilda Vant-Goff va Lebel bir-biridan bexabar holda deyarli bir vaqtda tarkibida kamida bitta to'rtta har xil funksional guruh bilan bog'langan

uglerod atomi bo'lgan organik birikmalar, yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga yoki chapga burish hodisasini kashf etdilar. To'rtta har xil funksional guruh bilan bog'langan uglerod atomini asimmetrik uglerod atomi deyiladi va C* bilan belgilanadi. Yorug'likning qutblanish tekisligini soat strelkasi bo'yicha buradigan izomerni, d - yoki (+) ishorasi bilan, chapga buradigan izomerini esa l - yoki (-) ishorasi bilan belgilanadi.



Asimmetrik uglerod atomi (n) bilan optik izomerlar soni (m) o'rtasida quyidagi matematik bog'liqlik mavjud:

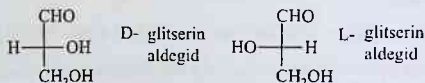
$$m = 2^n$$

Sut kislotalari misolida optik izomerlarning ifodalanishini ko'rib chiqamiz.

O'ngga buruvchi sut kislota chapga buruvchi sut kislotalarning ko'zgu dagi tasvirini aks ettiradi.

O'ngga va chapga buruvchi izomerlarni antipodlar deyiladi.

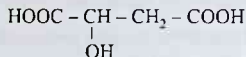
1891-yilda Z.Fisher, 1916-yilda Rozanov nisbiy standart sifatida o'ngga va chapga buruvchi glitserin aldegidlaridan foydalanishni taklif qilib, uni D harfi bilan belgilagan edilar. Chapga buruvchi glitserin aldegidi esa L harfi bilan ixtiyoriy ifodalangan edi:



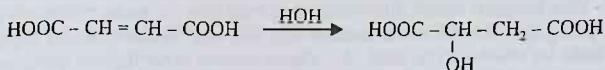
1951-yilda rentgenografik tadqiqotlar asosida nisbiy standart sifatida glitserin aldegidi to'g'ri tanlanganligi isbotlandi.

Optik aktiv moddalar konfiguratsiyasini D va L harflari bilan o'ngga yoki chapga burishni esa d va l harflari yoki (+) va (-) ishoralari bilan ifodalash qabul qilingan.

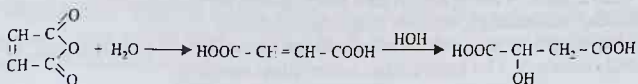
Ikki asosli uch atomli oksikislotalar. Ikki asosli uch atomli oksikislotalarga olma kislota misol bo'la oladi:



Olma kislotani brom qahrabo kislotani gidrolizlab yoki malein va fumar kislotalariga suv biriktirib hosil qilish mumkin:

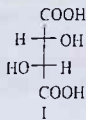


Kimyoviy xususiyatlari bo'yicha olma kislota α - va β -oksikislotalarning xossalari taktiraydi. Qaytarilganda qahrabo kislota, suvni tortib olinganda esa malein yoki fumar kislota hosil qiladi. Sanoatda olma kislota malein anhidridiga suv biriktirib olinadi. Bunda optik jihatdan faol bo'lgan (ratsemt) olma kislota hosil bo'ladi (suyuqlanish harorati 130–131°C):

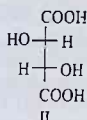


Olma kislota oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi.

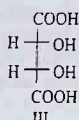
Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar. Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalarga vino kislotalar $\text{HOOC}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ misol bo'ladi. Vino kislota tuzilishida ikkita asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi sababli to'rtta optik izomer hosil qilish kerak edi:



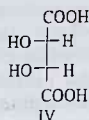
(+)-vino kislota



(-)-vino kislota

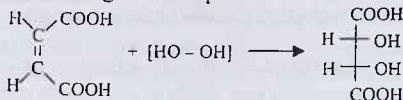


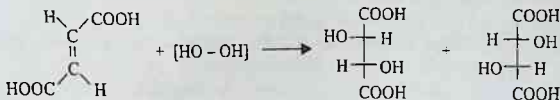
mezo-vino kislota



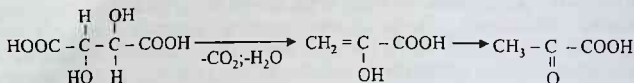
Tekshirishlar natijasida shu narsa aniqlanganki, vino kislotalar 4 ta emas, 3 ta izomer hosil qilgan ekan. Yuqorida keltirilgan III va IV formulalar bitta molekulaning optik faol bo'lmagan vino kislota tuzilishini ifodalagan ekan. d va l vino kislotalardan hosil bo'lgan ratsemt – uzum kislota deb ataladi.

Vino kislotalar sintetik usulda dibrom qahrabo kislota gidrolizlab yoki malein va fumar kislotalarga vodorod peroksid ta'sir ettirib hosil qilinadi:



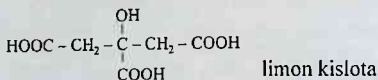


d - Vino kislotasi o'zining dunyosida keng tarqalgan (uzumda, ryabinada va h.k.). Uning kaliyli nordon tuzi uzumni bijg'ishi vaqtida changlarning tagida vino toshi ko'rinishida cho'kadi. d - Vino kislotani qizdirilganda piruzum kislotaga aylanadi:



Vino kislotasi va uning tuzlari turli maqsadlarda bo'yoqchilikda oziq-ovqat sanoatida, radiotexnika, analitik kimyoda ishlatiladi.

Uch atomli to'rt atomli oksikislotalarga limon kislotasi misol bo'ladi. U limonda uchraydi. Uni kraxmaldan sintez qilish mumkin.

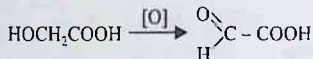


Aldegido- va ketonokislotalar

Tuzilishida bir vaqtning o'zida karbonil va karboksil guruhlarini o'z ichiga olgan birikmalar aldegido- yoki ketonokislotalar deyiladi. Karboksil va karbonil guruhlarini o'zaro joylashuviga qarab ular α -, β -, γ - va h.k. aldegido- va ketonokislotalarga bo'linadi. Ular empirik va sistematik nomenklaturalar bo'yicha nomlanadi. Quyida aldegido- va ketonokislotalarni nomlashga misol keltiramiz:

$\text{H} - \text{CO} - \text{COOH}$	gliksil kislotasi; oksotan kislotasi
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$	piruzum kislotasi; 2-oksopropan kislotasi
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	atsetosirka kislotasi; 3-oksobutan kislotasi
$\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	formil sirka kislotasi; 3-oksopropan kislotasi

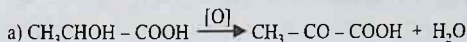
Olinish usullari. Gliksil kislotasi tabiatda g' o' r mevalar tarkibida uchraydi. Uni etil spirtini, glikolni yoki glikol kislotani oksidlab hosil qilish mumkin:



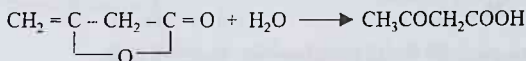
Dixlor sirka kislotani gidrolizlab olish mumkin:



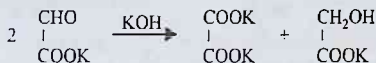
Pirouzum kislotani uzum kislotadan, sut kislotadan yoki 2,2-dixlorpropan kislotadan olish mumkin:



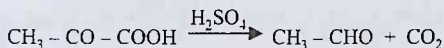
Atsetosirka kislota uning efirlarini gidrolizlab yoki diketenga suv ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Xossalari. Glioksil kislota aldegidlar va kislotalar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Uning kaliyli tuzi ishqor ishtirokida Kanistsaro reaksiyasiga kirisha oladi:



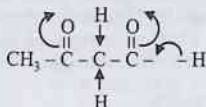
Pirouzum kislota sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda sirka aldegid va CO_2 ga parchalanadi:



Atsetosirka kislota va uning tuzlari beqaror birikmalar bo'lib qizdirilganda oson parchalanadi:

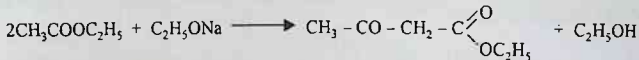
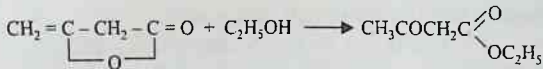


Atsetosirka kislota va uning tuzlarining beqarorlik sababi karbonil va karboksil guruhlar ta'sirida o'ta tutashishning vujudga kelishi va δ -bog'larining zaiflashuvi hisoblanadi, ya'ni

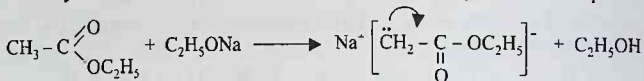


Atsetosirka kislotaning etil efiri organik sintezda muhim ahamiyatga ega.

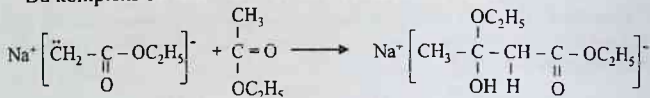
Atsetosirka efiri – 181°C da qaynaydigan yoqimli hidga ega bo'lgan suyuqlik. Uni diketenga etil spirti ta'sir ettirib yoki etilatsetatdan olish mumkin:



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin.
Natriy etilat ta'sirida etilatsetat metallorganik kompleksni hosil qiladi:

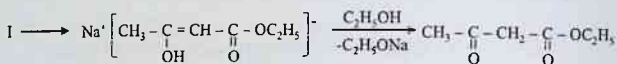


Bu kompleks bir molekula etilatsetatni biriktirib oladi:



I

I kompleksdagi karboksil ta'sirida protonlashgan vodorod va yarim atsetaldagi efir qoldig'i etil spirti hosil qilib ajraladi:



Atsetosirka efiri keto-enol tautomeriyaga uchray oladi:

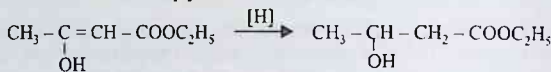


keto shakli

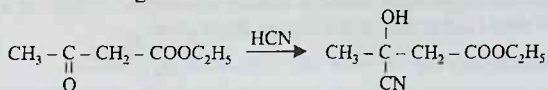
enol shakli

Erituvchi sifatida geksan ishlatilganda yenol shakli 46,4 % ni tashkil etadi. Keton va yenol shakllarini bir-biridan ajratib olish mumkin. Atsetosirka efirning yenol shakli keton shakliga qaraganda beqaror. Atsetosirka efiri kimyoviy reaksiyalarga keton va yenol shakllarida kirisha oladi.

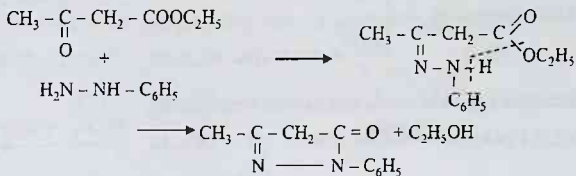
1) faol vodorod bilan qaytarish:



2) sinil kislotaning birikishi:

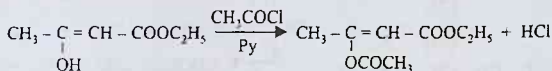


3) atsetosirka efirga fenilgidrazin bilan ta'sir ettirilganda metilfenilpirazon hosil bo'ladi:

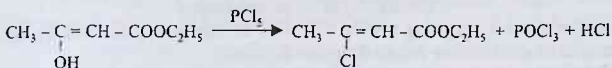


Yenol shaklidagi reaksiyalari:

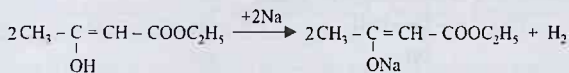
1. Piridin eritmasida atsetillash:



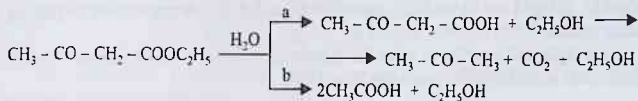
2. PCl_5 ta'siri:



3. Natriy atsetosirka efrining hosil bo'lishi:



Atsetosirka efiri (β -keton kislotasi efiri sifatida) ishqor ta'sirida C-C bog'lanishdan parchalanadi:

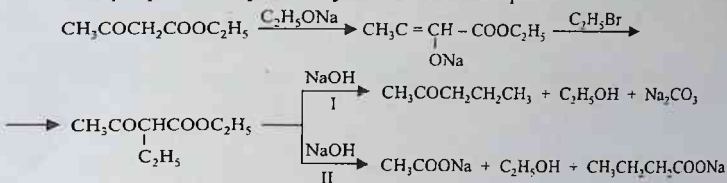


Suyultirilgan ishqorlar keton hosil qilib (a) parchalaydi, konsentrlangan ishqorlar ishtirokida kislotasi (b) ajratib parchalaydi.

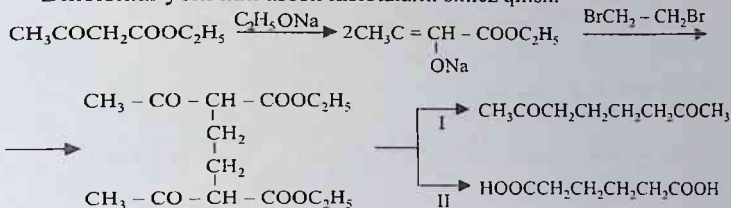
Atsetosirka efrining organik sintezda ishlatilishi. Atsetosirka efiri organik sintezda turli birikmalar – ketonlar, kislotalar, diketonlar, ikki

asosli kislotalar olishda katta ahamiyatga ega. Quyida atsetosirka kislotadan foydalanib olinadigan mahsulotlarga misollar keltiramiz.

Metil propil keton yoki moy kislotani sintez qilish:



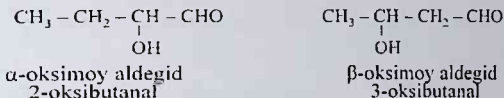
Diketonlar yoki ikki asosli kislotalarni sintez qilish:



Oksialdegid va oksiketonlar

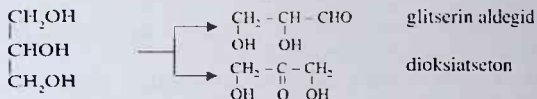
Tuzilishida bir vaqtning o'zida gidroksil va karbonil guruhleri bo'lgan birikmalar oksialdegidlar va oksiketonlar deyiladi.

Gidroksil va karbonil guruhlarining o'zaro holatlariga qarab, α -, β -, γ - va h.k. oksialdegid va oksiketonlarga bo'linadi:

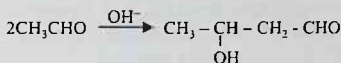


Oksialdegid va oksiketonlar ko'p atomli spirtlarni oksidlab, galogen saqlovchi aldegid va ketonlarni gidrolizlab, aldol kondensatlanish orqali va boshqa usullar bilan olinishi mumkin:

1. Ko'p atomli spirtlarni oksidlanganda oksialdegid va oksiketonlarning aralashmasi hosil bo'lishi mumkin, masalan:

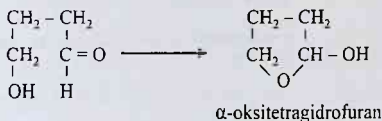
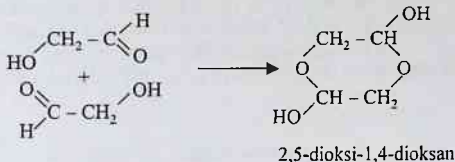


2. Aldol kondensatlanish yordamida β -oksialdegid va oksiketonlarni hosil qilish mumkin:

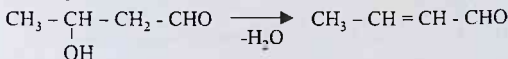


Oksialdegid va oksiketonlar aldegid, keton va spirtlarning xossalarini namoyon qilish bilan birgalikda, ular uchun bir qator o'ziga xos xususiyatlar ham mavjud:

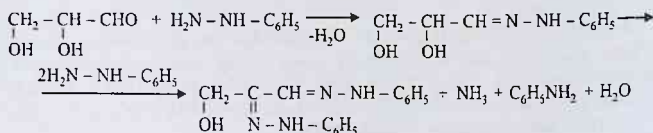
1) α - va γ -oksialdegid siklik yarim atsetallarni hosil qiladi:



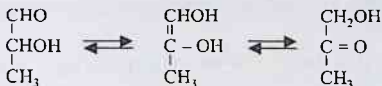
2) β -oksialdegid va β -oksiketonlar qizdirilganda suvni yo'qotib to'yinmagan aldegid va ketonlarni hosil qiladi:



3) α -oksialdegid va α -oksiketonlar uch malekula fenilgidrazin bilan reaksiyaga kirishib, ozozonlarni hosil qiladi:



4) ishqorlar ishtirokida α -oksikarbonilli birikmalar izomerlanish reaksiyalariga kirisha oladi:



Aminokislotalar

Karboksil va aminoguruh saqlovchi organik birikmalarga aminokislotalar deyiladi. Oqsillar aminokislotalar qoldig'idan tashkil topganligi sababli, aminokislotalar juda katta ahamiyatga ega.

Aminokislotalarning gomologik qatori aminosirka kislotadan boshlanadi. Aminochumoli kislota mavjud emas. Aminokislotalar nomlashda empirik va sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

Empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminokislotalar nomi tegishli kislota nomi oldiga «amino» so'zi qo'shib hosil qilinadi. Karboksil va aminoguruhlarining holati α -, β -, γ - kabi harflar bilan ifodalaniladi. Sistematik nomenklaturada esa aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi va aminokislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomidan hosil qilinadi.

Masalan:

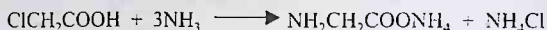
$\text{HOOC} - \text{CH}_2\text{NH}_2$	aminosirka kislota, glitsin, glikokol	aminoetan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -aminopropion kislota, 2-aminopropan kislota α -alanin	
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	β -aminopropion kislota, 3-aminopropan kislota β -alanin	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α -aminoizokapron kislota, 2-amino-3-metilpentan kislota, izoleytsin	
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	γ -aminmoy kislota, 4-aminobutan kislota	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α -amino- β -oksimoy kislota, 2-amin-3-oksibutan kislota, treonin	

Aminokislotalarning tuzilishida bir yoki bir necha karboksil guruhi bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi soni uning asosligini belgilaydi. Aminokislotalarning tarkibida bir yoki bir necha aminoguruhi bo'lishi mumkin. Aminokislotalar izomeriyasi oksikislotalarnikiga o'xshash bo'ladi.

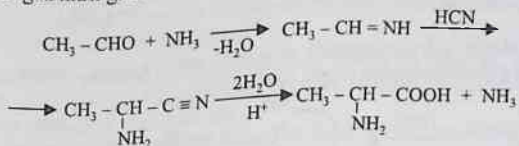
α -Aminokislotalarning olinish usullari.

α -Aminokislotalar muhim ahamiyatga ega, shuning uchun ularni olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan.

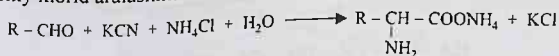
1. Xlor almashgan kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, α aminokislotalarni hosil qilish mumkin:



2. Aldegidlarga ammiak va sianid kisloata ta'sir ettirib, α -aminokislotalar olinadi. Bunda dastlab aldimin, so'ngra α -aminokislotani 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 kisloata ta'sir ettirish o'rniga kaliy sianid bilan ammoniy xlorid aralashmasini ta'sir ettirdi:



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

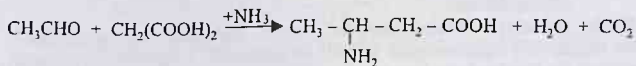
β -Aminokislotalarning olinish usullari.

β -Aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib yoki malon kislotaga yordamida olinishi mumkin.

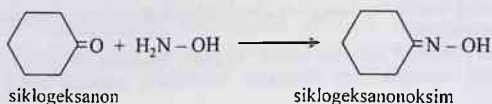
1. To'yinmagan kislotalarga ammiak Markovnikov qoidasiga teskari yo'nalish bo'yicha birikadi:

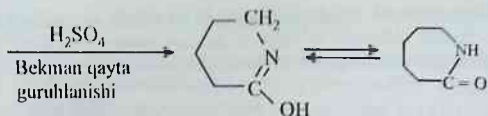


2. β -Aminokislotalarning juda ko'pchiligi V.M. Radionov tomonidan malon kislotaga yordamida sintez qilingan:

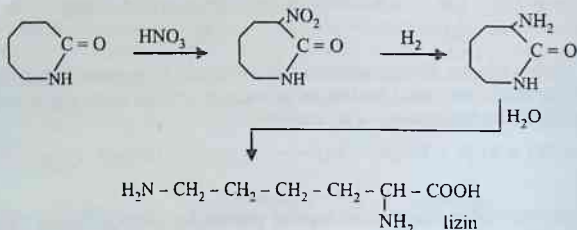


Muhim aminokislotalardan bo'lgan ω -aminokapron kislotaga va lizinni siklogeksanonning quyidagi sxema bo'yicha olinadi:

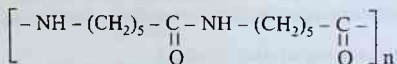




Kaprolaktam gidrolizlanganda ω -aminokapron kislotasi, nitrolab, so'ng qaytarib va gidrolizlanganda lizinni hosil qiladi:

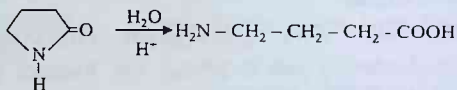


Kaprolaktam polimerlanganda yoki aminokapron kislotasi polikondensatlanish reaksiyasiga uchratilganda kapron



hosil bo'ladi.

γ - va boshqa aminokislotalar laktamlardan olinadi.



γ -butirolaktam

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

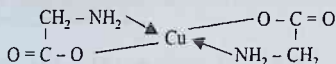
Bir asosli aminokislotalarning suvdagi eritmaları neytral xarakterga ega. Aminokislotalar ichki tuz (bipolyar ion) $\text{N}^-\text{H}_3^+-\text{CH}_2\text{COO}^-$ ko'rinishida mavjud bo'ladi. Ularning bunday tuzilishga ega bo'lishligi fizikaviy tekshirish usullari yordamida aniqlangan.

Bipolar ion kislotali muhitda kation, ishqoriy muhitda esa anion sifatida mavjud bo'ladi. Aminokislotalar eritmaları izoelektrik nuqtada elektr tokini o'tkazmaydi.

Tabiiy aminokislotalar ikkiga: almashtirib bo'lmaydigan (lizin, metionin, izoleysin, trionin, triptofan, valin va boshqalar) va almashtirsa bo'ladigan aminokislotalarga bo'linadi. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faollikka ega bo'lib, ulardan L-qatorga mansublari achchiq yoki mazasiz, D-qatorga mansublari esa shirin ta'mga ega.

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

1. Aminokislotalar asoslar bilan tuz hosil qiladi: aminokislotalarning og'ir metallar bilan hosil qilgan tuzlari kompleks xususiyatga ega bo'lib, rangli bo'ladi. Masalan, aminosirka kislotaning mis bilan hosil qilgan tuzi ko'k rangga ega:

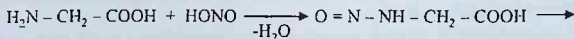


2. Karbon kislotalar kabi aminokislotalar ham murakkab efillar, galogen anhidridlar, amidlar va boshqalarni hosil qiladi.

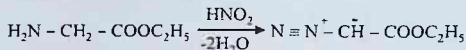
3. Aminokislotalar aminoguruh hisobiga anorganik kislotalar, kislota xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan tuz hosil qiladi:



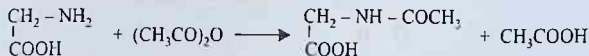
4. Aminokislotalarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda oksikislotalarni hosil qiladi:



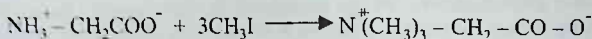
Aminokislotalarning efillariga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda barqaror diazobirikmalar hosil bo'ladi:



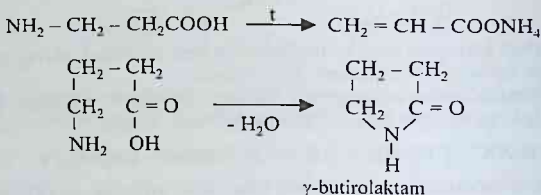
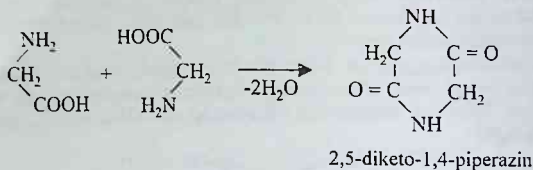
5. Aminokislotalarga kislota anhidridlari va galoid anhidridlar bilan ta'sir etilganda aminoguruh atsillanadi:



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

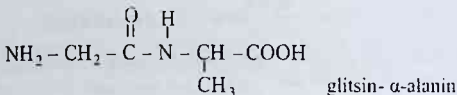
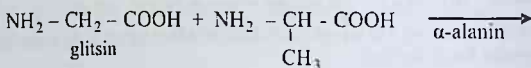


7. α -, β -, γ -aminokislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydi. α -Aminokislotalar qizdirilganda diketopiperazinlarni, β -aminokislotalar to'yinmagan kislotalarni, γ - va boshqa aminokislotalar esa laktamlarni hosil qiladi:



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

Aminokislotalar peptid, dipeptid va polipeptidlarni hosil qilib polimerlanadi:



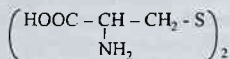
Bu reaksiya oqsillarni sintez qilishda ishlatilganligi tufayli katta ahamiyatga ega. Aminokislotalarni ma'lum tartibda biriktirib, polipeptidlar hosil qilish uchun, ulardagi amino- yoki karboksil guruhi himoya qilinadi.

Alohida vakillari. Aminosirka kislota (glikokol, glitsin) jelatinani, fibroinni gidrolizlab olinadi. Xlorsirka kislota ta'sir ettirib olinishi mumkin. α -Aminopropion kislota (α -alanin). (+)-alanin hamma oqsillar tarkibiga kiradi. Siangidrin usuli bilan olinadi.

α -Aminoizokapron kislota (leytsin). (+) – leytsin ko'pchilik oqsillar, ayniqsa gemogloblin tarkibiga kiradi.

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

Sistin



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

XI bob

GETEROTSIKLIK BIRIKMALAR

Geterotsiklik birikmalar, yopiq zanjir hosil qilib tuzilgan bo'lib, yopiq zanjir hosil bo'lishida uglerod atomidan tashqari «begona» atomlar – kislorod, azot, oltingugurt kabi elementlarning atomlari ishtirok etadi. Geterotsiklik birikmalar turli-tuman bo'lib, nazariy jihatdan kamida ikkita kovalent bog' hosil qila oladigan element, halqa hosil bo'lishida ishtirok etishi mumkin. Azotli, kislorodli va oltingugurtli geterotsiklik birikmalar tabiatda ko'p tarqalgan va yaxshi o'rganilgan.

Yopiq zanjir hosil bo'lishida uglerod atomlari bilan birgalikda qatnashadigan elementlar *geteroatomlar* deb ataladi. Ularning halqadagi soniga qarab, geterotsiklik birikmalar bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli geterotsiklik birikmalarga bo'linadi. Geterotsiklik birikmalar orasida uch, to'rt, besh, olti va hokazo a'zoli birikmalar (ular geterotsikllar deb ham ataladi) barqaror bo'ladi. Geterotsiklik birikmalar jipslashgan tuzilishga ega bo'lishi mumkin.

Geterotsiklik birikmalar tabiatda keng tarqalgan (darmondorilar, alkaloidlar, pigmentlar va boshqalar geterotsiklik birikmalar jumlasiga kiradi), ularning biologik jarayonlardagi, bo'yoqlar va dori-darmonlar olishdagi ahamiyatining kattaligi hamda ularni qishloq xo'jaligi mahsulotlarining chiqindilaridan, toshko'mir qatronidan olish imkoniyatining mavjudligi geterotsiklik birikmalar kimyosining rivojlanishiga asos bo'lgan. Hozirgi kunda butun dunyodagi kimyogar olimlar tomonidan olib borilayotgan tadqiqotlarning uchdan ikki qismi geterotsiklik birikmalarni sintez qilish va ularning xossalarni o'rganishga qaratilgan.

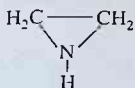
O'z xususiyatlari bilan yog' qator birikmalariga yaqin turadigan ko'pchilik geterotsiklik birikmalar – etilen oksid, laktonlar, ikki asosli karbon kislotalar angidridlarining xossalari avvalgi bo'limlarda yoritilgan. Bu birikmalar ochiq zanjirli birikmalaridan oson hosil bo'ladi va halqaning uzilishi natijasida yana ochiq zanjirli birikmalarga aylanadi.

Geterotsiklik birikmalarning ayrimlari o'z xususiyatlari bilan boshqa organik birikmalardan farq qiladi va oz yoki ko'p jihatdan aromatik birikmalarning xossalarni takrorlaydi, bular aromatik birikmalar kabi birikish reaksiyalariga qiyin, almashinish reaksiyalariga esa oson kirishadi. Ular benzol uchun xos bo'lgan galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkilash, atsillash kabi reaksiyalarga oson kirishadi. Bu xususiyatlar ularning halqasida elektronlar sekstetining mavjudligi tufayli yuzaga keladi.

Halqadagi 2 ta π -bog' va geteratodagi juftlashmagan erkin elektronlarning o'zaro ta'siri natijasida halqadagi tutash elektron buluti yuzaga keladi va halqa bir tekislikda joylashadi. Ammo benzol halqasidagi va geterosikldagi π -elektronlar sekstetining barqarorligi turlichadir.

Aromatik uglevodorodlar uchun xos bo'lgan almashinish va birikish reaksiyalaridan tashqari, geterosiklik birikmalar uchun halqadagi geteroatomning almashinishi, halqaning ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar ham xarakterlidir.

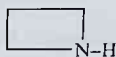
Hozirgi vaqtda geterosiklik birikmalarni nomlashda quyidagi qoidaga amal qilinadi: geteroatomning tabiatiga qarab ular *oksa* (O), *tio* (S), *azo* (N); halqadagi atomlarning soniga qarab *ir* - (3), *yet* - (4), *ol* - (5), *in* - (6); to'yinganlik darajasiga qarab - *idin*- (N-li to'yingan halqa), - *an*- (N-siz halqa), -*in*- to'yinmagan hokazo qo'shimchalar ishlatiladi, masalan:



aziridin
(azairidin)
etilenimin



oksiaran
(oksiaran)
etilen oksid



azetidini;
(azayetidini)



azol
(azaol)
(pirrol)

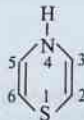


azalidin;
(azaolidin)
pirrolidin



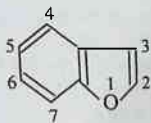
azin;
(azain)
piridin

Yuqoridagi geterotsikllarni, odatda, pirrol, pirrolidin, piridin deb nomlanadi. Halqada bitta geteroatom bo'lsa, raqamlash bu geteroatomdan boshlanadi. Agar halqada bir necha geteroatom bo'lsa, raqamlashda avval kislorodga, so'ng oltingugurt va azotga raqam qo'yiladi. Agar halqada NH va N bo'lsa, raqam avval - NH- ga, so'ngra - N-ga qo'yiladi. Besh va olti a'zoli geterosiklik birikmalarni quyidagicha raqamlash qabul qilingan:

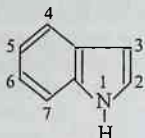


Bir a'zoli geterotsikllarda 2- va 5-holatlar α , α' , 2- va 4-holatlar β , β' -holat deb; olti a'zoli geterotsikllarda 2- va 6-holatlar α , α' -; 3 va 5-holatlar β , β' - va 4-holat γ -holat deyiladi.

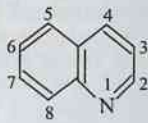
Jipslashgan ko'p halqali geterosikllarni alohida nomlar bilan ataladi (kumaron, indol, xinolin va h.k.). Ammo bu birikmalar molekulaning qanday halqalardan tashkil topganiga qarab nomlanishi mumkin. Agar halqaning geteroatom bo'lmagan qismida benzol halqasi bo'lsa benzo-, naftalin halqasi bo'lsa nafto – old qo'shimchalar qo'llaniladi. Masalan:



benzofuran
yoki kumaron

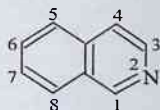


benzopirrol
yoki indol



benzopiridin
yoki xinolin

Agar jipslashgan ko'p halqali geterosikllarda geteroatom halqalarining jipslashgan joyida bo'lmasa, raqamlash halqalarning jipslashgan joyidagi atomdan boshlanadi. Masalan:



Besh a'zoli, bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar

Tuzilishi, nomlanishi. Besh a'zoli geterotsiklik birikmalarining oddiy vakillari furan, tiofen va pirrol hisoblanadi. Ular aromatik xarakterga ega:



furan

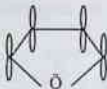


tiofen



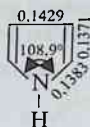
pirrol

Ularining molekulasida oltita p-elektronlar benzoldagi kabi umumiy elektron bulutini hosil qiladi, masalan furanda:

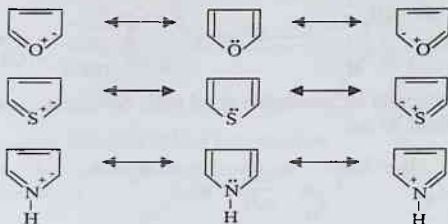


Natijada tutash elektron buluti hosil bo'ladi. halqa bir tekislikda joylashadi va oddiy bog'larning uzunligi qisqaradi.

Regenografiko'lchash natijasida furan, tiofen va pirrol molekularidagi atomlar orasidagi masofalar quyidagi qiymatlarga ega ekanligi isbotlangan (nm hisobida):



Yuqoridagi formulalardan tashqari besh a'zoli geterosikllar uchun quyidagi tuzilish formulalarini ham yozish mumkin:



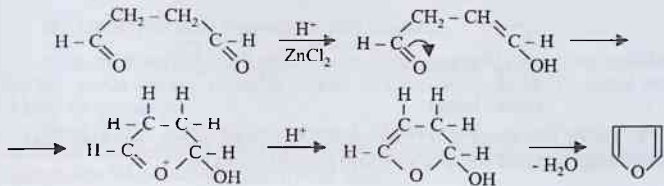
Ularning tuzilishini benzoldagi kabi quyidagicha ifodalash mumkin:



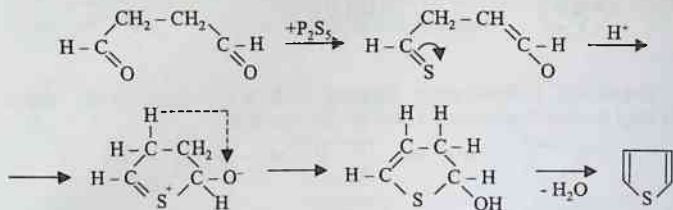
Olinish usullari. Bir geteroatomli besh a'zoli geterosikllar tuzilishidagi o'xshashlik ularni olishning umumiy usullari yaratilishiga sabab bo'lgan.

1. Furan, tiofen va pirrol olishning eng muhim usullaridan biri ularni 1,4-dikarbonilli birikmalardan suvni tortib olish orqali hosil qilish hisoblanadi.

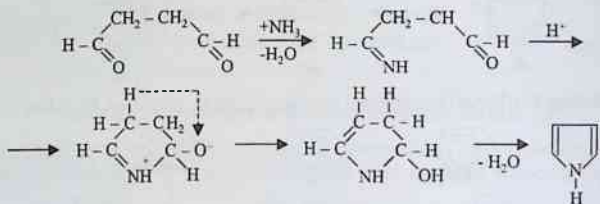
a) Furan hosil bo'lishida karbonil guruhidagi nukleofil kislorod atomi ikkinchi karbonil guruhidagi elektrofil uglerod atomiga hujum qiladi. Bu jarayon kislotaga xususiyatiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida oson boradi. Hosil bo'lgan oraliq birikmalardan suv va proton chiqib ketishi natijasida furan halqasi hosil bo'ladi:



b) Tiofen hosil bo'lishi ham yuqoridagiga o'xshash sodir bo'ladi. Bunda dastlab karbonil guruhidan bir kislorod atomi fosfor pentasulfid ta'sirida oltingugurt bilan almashinib, ion guruh hosil qiladi:

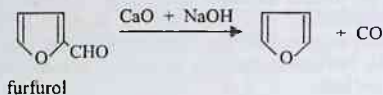


d) 1,4-dikarbonilli birikmalardan pirrol hosil bo'lishida oraliq mahsulot sifatida imin hosil bo'ladi:

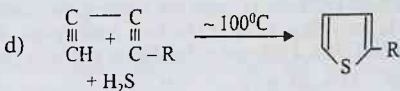
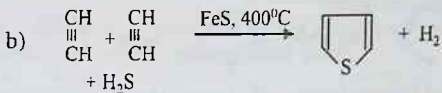
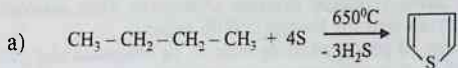


Bu umumiy usuldan tashqari furan, tiofen va pirrollar olishning alohida keng tarqalgan usullari ma'lum.

2. Furanni pirosliz kislotani dekarboksillab yoki furfurolni dekarbonillab olish mumkin:

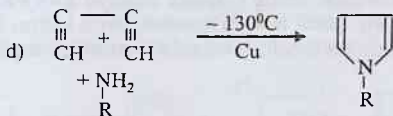
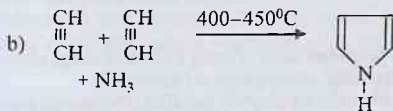
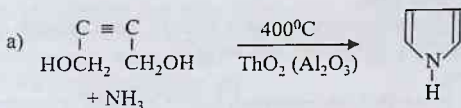


3. Tiofen n-butanga 650°C da oltingugurt ta'sir ettirib, atsetilen yoki diatsetilenga vodorod sulfid ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Bu yerda R=H alkil yoki aril bo'lishi mumkin

4. Pirrol 1,4-butindiolga, atsetilenga yoki diatsetilenga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



Bu yerda R=N alkil yoki aril bo'lishi mumkin.

Fizik va kimyoviy xossalari. Furan, tiofen va pirrol rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda deyarli erimaydi. Furan 32°Cda, tiofen 84,18 °C, pirrol esa 131°C da qaynaydi.

Besh a'zoli geterosikllar uchun birlashtirib olish, almashinish, halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalar, geteroatomi almashinishi hamda halqani kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar xosdir.

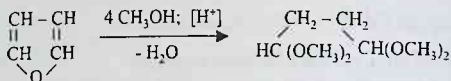
I. Kislota va asoslar ishtirokida boruvchi reaksiyalar.

Furan va pirrol kislotalar ta'siriga chidamsiz. Ular kislotalar ta'sirida polimerlanadi yoki ularning halqasi ochilib ketadi.

Chunki furan va pirrolga kislota bilan ta'sir etilganda ular protonni oson biriktirib oladi va aromatik xususiyat yo'qoladi:

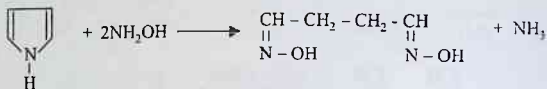


Furan halqasi konsentrlangan sulfat kislota, aluminiy xlorid ta'sirida oddiy haroratda, boshqa mineral kislotalar ta'sirida esa qizdirilganda ochilib ketadi. Suyultirilgan xlorid kislota bilan qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi. Metanol va xlorid kislota aralashmasi bilan u qahrabo aldegidining atsetalini hosil qiladi:



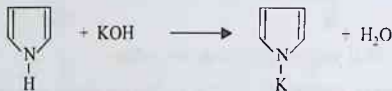
Pirrol ham konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirida rangli polimer moddalarni hosil qiladi.

Pirrolni gidroksilaminni spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,4-diketonlarning dioksimlari hosil bo'ladi:



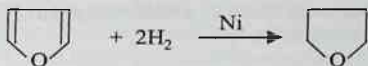
Tiofen furan va pirroldan farqli o'laroq kislota ta'siriga chidamli, ya'ni u kislotalar ta'sirida aromatik xususiyatini yo'qotmaydi.

Furan va tiofen ishqorlar va ishqoriy metallar ta'siriga chidamli. Pirrol esa kuchsiz kislota hisoblanadi. Uning kislotalik doimiysi $K=5,4 \cdot 10^{-15}$ ga teng. Shuning uchun u kaliy metalli bilan ta'sirlashib, pirrol kaliyni hosil qiladi. Pirrol kaliy pirrolni o'yuvchi kaliy bilan qo'shib qizdirish orqali ham hosil qilinishi mumkin:



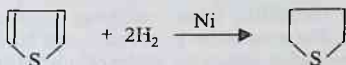
II. Birikish reaksiyalari.

1. Vodorodning birikishi. Furanga vodorod 100–150°C da (10–15 MPa) 100–150 atm bosim ostida, Rene nikeli katalizatori ishtirokida birikib tetragidrofuranni hosil qiladi:



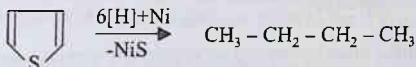
tetragidrofuran

Tiofenga vodorod xona haroratida 20–40 atm bosimi ostida, palladiy ishtirokida birikadi va tetragidrotiofenni hosil qiladi:



tetragidrotiofen

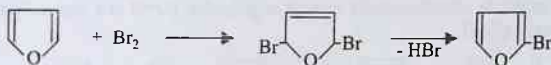
Agar gidrirlash Rene nikeli ishtirokida olib borilsa, reaksiya halqaning ochilishi bilan boradi:



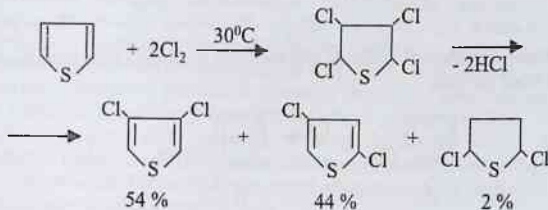
Pirrol furan va tiofendan farq qilib, vodorodning ajralib chiqish vaqtida gidrogenlanadi. Pirrolga ruxni sirka kislota bilan aralashmasi ta'sir ettirilganda 2,5-digidropirrolni hosil qiladi. Agar vodorod platina katalizatorligida biriktirilsa, u holda pirrolidin hosil bo'ladi.

2. Galogenlarning birikishi. Furan va tiofenga galogenlarni birikishi natijasida beqaror birikmalar hosil bo'ladi.

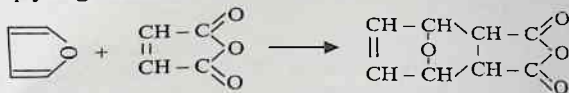
Furanga galogenlar past haroratda 2- va 5- holatlarga birikadi. Hosil bo'lgan birikma o'zidan oson galoid vodorodni yo'qotib, α -galogenfuranni hosil qiladi:



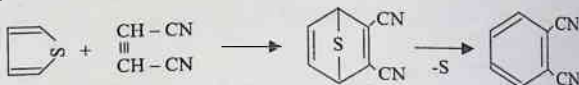
Tiofenga xlorini birikishi natijasida dioxloriofenlar aralashmasi hosil bo'ladi:



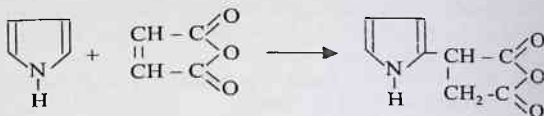
3. Dien sintezi reaksiyalari. Furan dien sintezi reaksiyasiga oson kirishadi. Reaksiya qaytar xarakterga ega. Masalan, u malein angidridi bilan reaksiyaga kirishib, quyidagi birikmani hosil qiladi:



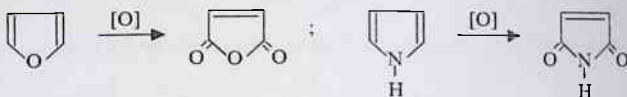
Tiofen hamma dienofillar bilan reaksiyaga kirishmaydi. U ayrim dienofillar, masalan, ditsianoatsetilen bilan reaksiyaga kirishadi, bunda hosil bo'ladigan oraliq moddadan oltingugurt ajralib chiqib ftal kislotaning dinitrili hosil bo'ladi:



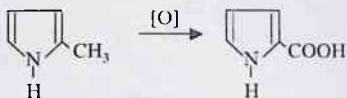
Pirrol dienofillar bilan boshqacha yo'nalish bo'yicha reaksiyaga kirishadi. Masalan, u malein angidridi bilan ta'sir etishi natijasida 2-pirrol qahrabo kislotaning angidridini hosil qiladi:



4. Oksidlanishi. Besh a'zoli geterotsikllar asta-sekinlik bilan oksidlanganda oxirgi mahsulot sifatida turli moddalar hosil bo'lishi mumkin. Furan kuchsiz ishqoriy muhitda oksidlanganda malein angidridini pirrol esa malein kislotaning imidini hosil qiladi:

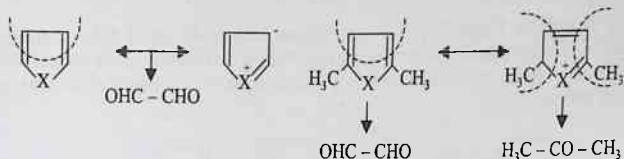


Past haroratda ishqoriy muhitda alkilpirrollar oksidlanganda pirrolkarbon kislotalar hosil bo'ladi:



Tiofen oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, u qiyin oksidlanadi. Furan va pirrol ozonolizga oson uchraydi. Bu reaksiya furan va pirroldagi qo'sh bog'larni reaksiya vaqtida lokallanishini ko'rsatadi.

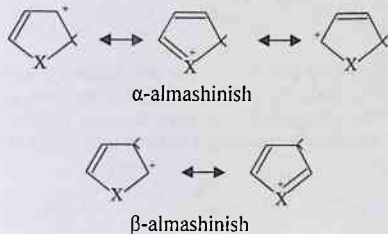
Furan va pirrol ozonolizga uchratilganda gliksalni, 2,5-dimetilfuran va 2,5-dimetilpirrollar – gliksal bilan metilgliksal hosil qiladi:



III. Almashinish reaksiyalari.

Furan, tiofen va pirrol elektrofil almashinish reaksiyalariga benzolga qaraganda oson kirishadi. Geteroatomlar birinchi tur o'rinbosari vazifasini o'taydi.

Almashinish hamma hollarda α -holatda boradi va agar bu holat band bo'lsa, unda β -holatda boradi. Reaksiyaning bunday yo'nalishi, α -holatda hosil bo'lgan δ -komplekslarning o'ta barqarorligini ko'rsatadi:



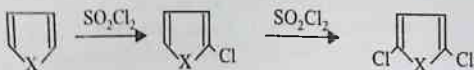
bu yerda X=O; S yoki NH

α -Holatda bo'lgan meta-holatga yo'naltiruvchi guruhlar keyingi o'rinbosarni α -holatga borishiga to'sqinlik qilmaydi. Agar ikkala α -holatlar band bo'lsa, u holda almashinish β -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

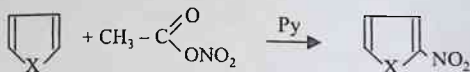
Elektrofil almashinish reaksiyalarini olib borish vaqtida furan va pirrolni atsidofoflik xossasini (kislotalar ta'siriga chidamsizligini) hisobga olish zarur. Furan va pirrol halqasiga elektroakseptor guruhlar kiritilsa, ularning atsidofoflik xususiyatlari susayadi, bunday birikmalar bilan elektrofil almashinish reaksiyalarini oddiy sharoitlarda olib borish mumkin bo'ladi.

1. Galogenlash. Furan, tiofen va pirrol galogenlanganda dastlab 2-, keyin 2,5-almashgan hosilalar hosil bo'ladi.

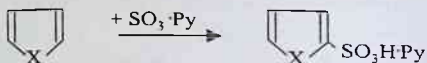
Halqadagi hamma vodorodlarni ham galogenga almashtirish mumkin. Xlorlash, odatda, sulfurilxlorid yordamida olib boriladi:



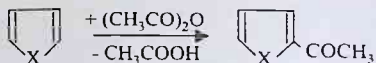
2. Nitrolash. Faqat tiofenni past haroratda azot kislotasi bilan nitrolash mumkin. Furan atsetil nitratning piridindagi aralashmasi bilan nitrolanadi. Pirrolning yuqori qaytaruvchanlik qobiliyati uni to'g'ridan-to'g'ri nitrolashga imkon bermaydi:



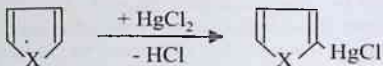
3. Sulfolash. Tiofen sulfat kislotasi bilan benzolga qaraganda oson sulfolanadi. Furan va pirrolni sulfolash uchun sulfat angidridining piridin bilan hosil qilgan kompleksini piridindagi aralashmasidan foydalaniladi. Bunda piridin bilan bog'langan α -sulfokislotalar hosil bo'ladi:



4. Atsillash. Furan va pirrolni kislotasi angidridlari yordamida rux yoki qalay xloridlari ishtirokida atsillash mumkin. Tiofenni esa faqat angidridlar emas, balki kislotasi xlorangidridlari yordamida ham atsillash mumkin. Har ikkala holda ham atsillash α -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:

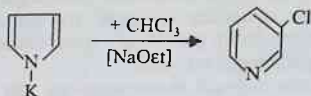


5. Simob xloridning ta'siri. Barcha besh a'zoli geterotsikllar uchun xlorli simob bilan reaksiya xosdir. Bunda almashinish α -holatga boradi:



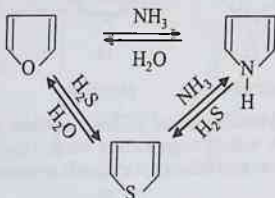
IV. Halqaning kengayishi bilan boruvchi reaksiyalar. Dixlorokarbon ishtirokida besh a'zoli geterotsikllar o'z halqalarini aromatik qator birikmalariga qaraganda oson kengaytiradi.

Pirrolkaliyga etilat natriy ishtirokida xloroform ta'sir etilganda piridin hosil bo'ladi:



V. Geteroatom almashinadigan reaksiyalar. Kislorodning azot yoki oltinugurt bilan almashinishi geterosiklik birikmalar uchun xos reaksiyalardan biri hisoblanadi.

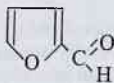
Yu.K. Yurev furan, tiofen va pirrolni o'zaro bir-birlariga aylantirish mumkin ekanligini ko'rsatdi. Jarayon 450°C aluminiy oksidi ishtirokida boradi:



Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Furan – rangsiz suyuqlik bo'lib, 31°C da qaynaydi. Suvda erimaydi. Tarkibi C_4H_4O : C_4H_3O – qoldiqni furil deb ataladi.

Furanni qaytarib tetrogidrofuran (TGF) olinadi. TGF muhim erituvchilardan biri bo'lib, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Undan foydalanib tetrametilenglikol, adipin kislotasi, geksametilendiamin va boshqa mahsulotlar olinadi.

Furanning muhim hosilalaridan biri furfurool hisoblanadi.



Furfurool 162°C da qaynaydi, suvda kam eriydi. Undan yopgan nonning hidi keladi. Furfuroolni asosan pentozan saqlovchi mahsulotlardan olinadi. Farg'onadagi furan birikmalari zavodida paxta sheluxasidan olinadi. Furfurool aromatik aldegidlarning barcha xossalarni takrorlaydi. U, plastmassalar ishlab chiqarishda xomashyo bo'lib xizmat qiladi.

Tiofen – 84°C da qaynaydigan, suvda erimaydigan suyuqlik C_4H_4S – tienil deb ataladi. Tiofen kimyosi keyingi o'nyilliklarda rivojlana boshladi. Buning sababi, tiofen hosilalari orasida shamolashga va boshqa kasalliklarga qarshi ishlatiladigan birikmalar topilganligidir.

Pirrol – 130°C da qaynaydigan, suvda deyarli erimaydigan suyuqlik. Pirrol birinchi marta 1858-yilda Andersen tomonidan ajratib olingan va

uning tuzilishi 1870-yilda Bayer tomonidan isbotlangan. Pirrol va uning gomologlari toshko'mir smolasida va suyak yog'ida uchraydi. Bu nom Runge tomonidan berilgan bo'lib pirrol bug'i xlorid kislotasi bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil rangga bo'yaydi.

Pirrol hosilalari katta biologik ahamiyatga ega, ular o'simlik xlorofili, qon gemini, pigmentlar va boshqalar tarkibiga kiradi. Pirrolning qaytarilgan halqasi – pirrolidin juda ko'p alkaloidlar va oqsillar tarkibida uchraydi.

Digidropirrollar – pirrolinlar deb, tetragidropirrollar pirrolidinlar deb, ketopirrolidinlar esa pirrolidonlar deb ataladi:



pirrol



pirrolin

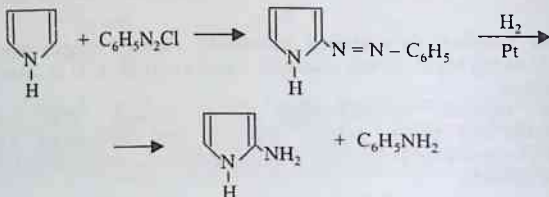


pirrolidin

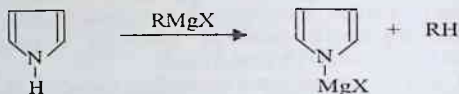


pirrolidon

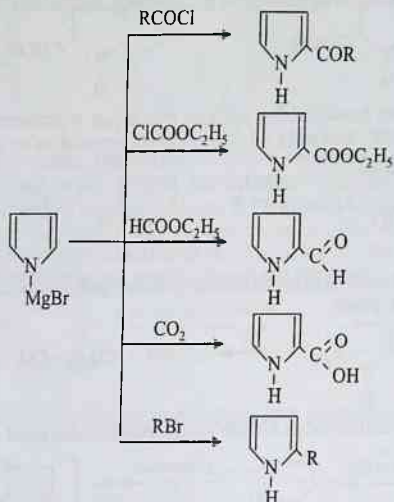
Kimyoviy xossalari jihatidan pirrol anilinga o'xshab ketadi. U arildiazoniy tuzlari bilan azo qo'shish reaksiyasiga kirisha oladi. Hosil bo'lgan azobirikma platina katalizatorligida vodorod bilan qaytarilganda α -aminopirrol hosil bo'ladi:



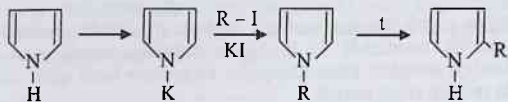
Pirrol molekulasidagi azot bilan bog'langan vodorod ketonlar bilan almashinib, pirroliy anioni hosil qilish xususiyatiga ega. Pirrolning metallar bilan hosil qilgan hosilalari orqali turli birikmalar olish mumkin. Ko'pincha bu maqsadlarda pirrolning Grinyar reaktivi bilan hosil qilgan pirrolmagniy galogenidlardan foydalaniladi:



Pirrol magniygalogenidlar reaksiyaga oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, ulardan foydalanib turli qimmatli birikmalarni sintez qilib olish mumkin. Quyidagi sxemada pirrolmagniybromid asosida olinishi mumkin bo'lgan ayrim birikmalarga misol keltiramiz.

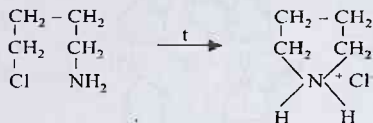


Xuddi shunga o'xshash pirrolning kaliyli tuzi metilyodid bilan reaksiyaga kirisha oladi. Bunda hosil bo'ladigan N-alkilpirrollar qizdirilganda α -almashingan pirrollarni hosil qilib izomerlanadi:

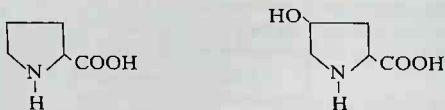


Pirrolning muhim hosilalaridan biri pirrolidin hisoblanadi.

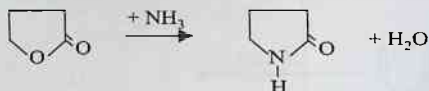
Pirrolidin 1-xlor-4-aminobutanni qizdirib yoki pirrolni to'la qaytarib olinishi mumkin:



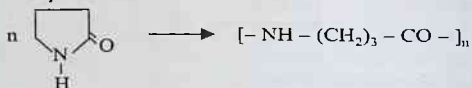
Pirrolidinning muhim hosilalaridan pirrolin va oksipirrolin (4-oksi-2-pirrolidinkarbon kislotasi) inson hayot faoliyatida muhim ahamiyatga egadir:



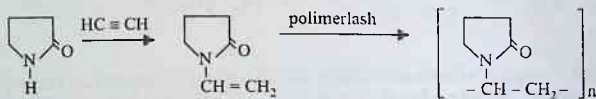
Pirrolidinning hosilalaridan bo'lgan pirrolidon γ -aminomoy kislotaning laktoni hisoblanadi. Sanoatda γ -butirolaktonga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



U ishqoriy katalizatorlar ishtirokida polimerlanib naylon-4 deb ataluvchi poliamidni hosil qiladi:



Pirrolidon atsetilen bilan birikib N-vinilpirrolidonni hosil qiladi:

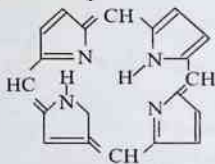


Polivinilpirrolidon sun'iy qon, yelim va boshqa mahsulotlar sifatida keng qo'llaniladi.

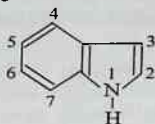
Alkillangan pirrol halqasi biologik muhim pigmentlar, xususan qon pigmenti, xlorfill, vitamin-B va boshqalar tarkibiga kiradi. Ular temir, kobalt va boshqa metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilib, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi.

Bularning barchasi 16-a'zoli, bir tekislikda yotuvchi porfin halqasini saqlaydi.

Porfin halqasi quyidagicha tuzilgan:



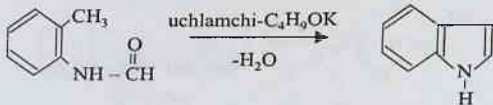
Indol. Indol jipslashgan geterosiklik birikmalarga misol bo'ladi:



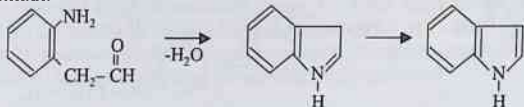
Indol birinchi marta 1886-yilda A. Bayer tomonidan oksiindolni rux kukuni bilan haydash orqali olingan. Toshko'mir smolasi tarkibida bo'ladi, u 52°C da suyuqlanadigan rangsiz, qo'lansa hidli, kristall modda.

Indolni asosan quyidagi usullar yordamida sintez qilib olish mumkin:

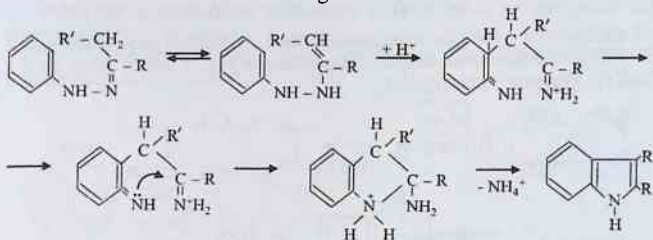
1. Formil-o-toluidinni ichki molekular jipslashtirish. Bu indol molekulasining tuzilishini isbotlashda muhim ahamiyat kasb etadi:



2. o-Aminofenilatsetaldegidni ichki molekular jipslashtirish orqali ham indol olinadi:

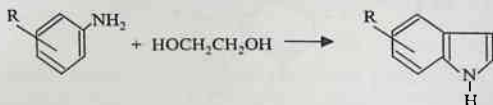


3. Indol hosilalarini olishning keng tarqalgan usullaridan biri aldegid va ketonlarning fenilgidrazonlarini rux kukuni yoki sulfat kislota bilan qo'shib qizdirish hisoblanadi. Bu usul Fisher tomonidan kashf etilgan bo'lib, A.E. Arbuzov tomonidan takomillashtirilgan:



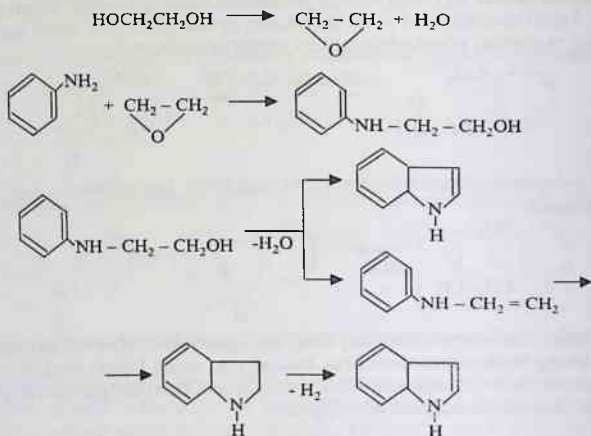
Keyingi yillarda adabiyotlarda indol va uning hosilalarini olishga bag'ishlangan qator yangi usullar paydo bo'ldi. Anilin va uning hosilalari

glikollar yoki aminospirtlar bilan birgalikda yuqori haroratda (400–500°C) katalizatorlar ustidan o'tkazilganda, indol va uning hosilalari hosil bo'ladi:

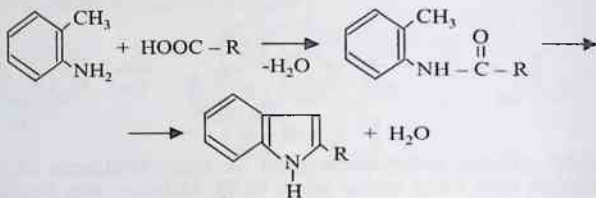


Bu yerda R = galogen, -OH, alkil, aril va boshqalar.

Bu reaksiyaning mexanizmini o'rganish indolning bir necha bosqichdan so'ng hosil bo'lishini isbotladi. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



2-alkilindollar o-toluidin va bir asosli karbon kislotalarni yuqori haroratda (400–500°C) katalizatorlar ustidan o'tkazilganda yaxshi unum bilan hosil bo'ladi (D. Yusupov va boshqalar).



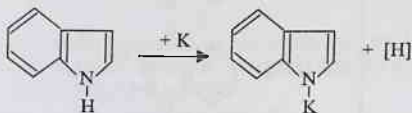
Bu yerda $R = CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$, va boshqalar.

Indol va skatol (3-metilindol, suyuqlanish harorati $95^\circ C$) oqsil moddalarning chirishi natijasida hosil bo'ladi. Har ikkisi ham o'ta qo'lansa hidga ega. Indol juda oz miqdorda erituvchilarga qo'shilganda gul hidini beradi. U jasmin va apelsin gullari tarkibida uchraydi.

Indolning kimyoviy xossalari pirrolnikiga o'xshash. Indol pirrolga o'xshash kuchsiz asos xossasiga ega. Shuning bilan birga, u fenolning xossalarini takrorlaydi (kuchsiz kislota). Kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadi. Pirrolga o'xshash xlorid kislota bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil rangga bo'yaydi (Erlix reaksiyasi).

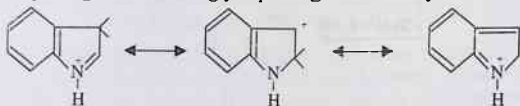
Kimyoviy xossalari

1. Indol kaliy yoki natriy bilan indol kaliy yoki indol natriyni hosil qiladi:



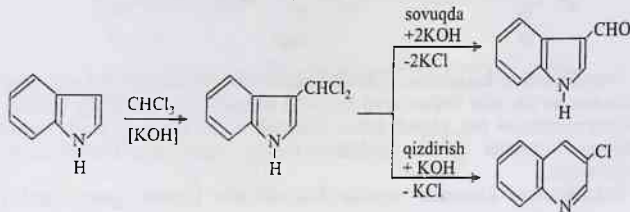
2. Elektrofil almashinish reaksiyalari vaqtida o'rinbosarlar asosan 3 - holatdagi vodorod bilan almashinadi. Agar 3 - holat band bo'lsa, u holda almashinish 2 - holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

3 - holatda almashinish oson borishiga sabab, uning barqarorlik rezonansi benzol halqasidagi tutashishning yo'qolishiga olib kelmaydi:

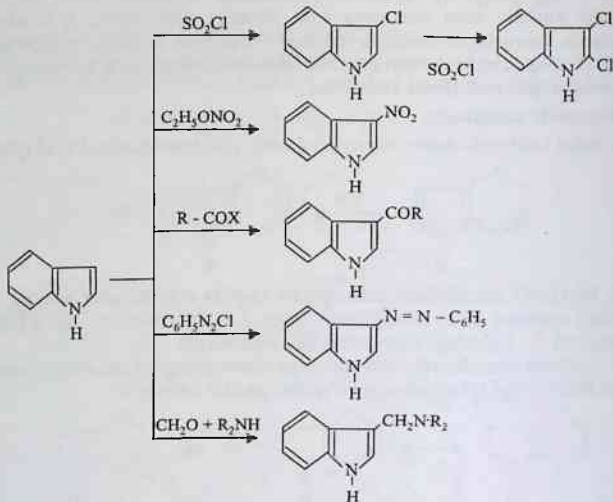


Indol platina katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarilganda 2,3-digidroindol hosil bo'ladi.

Indol xloroform bilan ishqor ishtirokida 3-indolkarbaldegid va 3-xlorxinolin aralashmasini hosil qiladi:



Indolni faqat sulfuril xlorid bilan galogenlash mumkin. U etilnitrit bilan nitrolanganda 3-nitroindol hosil bo'ladi. Indol sulfat anhidridning piridin bilan hosil qilgan kompleksi bilan sulfolanganda indol 3-sulfokislota hosil bo'ladi. Atsiklik azoqo'shish va boshqa reaksiyalar ham 3 - holatdagi vodorod hisobiga boradi. Quyida indol halqasidagi elektrofil almashinish reaksiyalariga ayrim misollar keltirilgan.



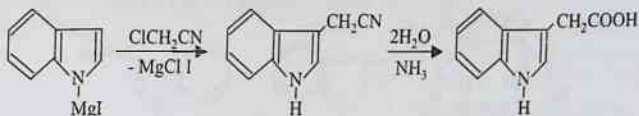
Indol ham pirrol kabi metallorganik birikmalar hosil qiladi:



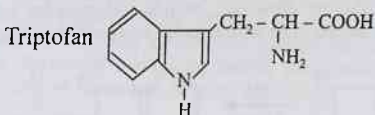
Indolilkarbon kislotalar. Indolilkarbon kislotalar muhim biologik faol birikmalar bo'lib, ular Fisher usuli bo'yicha ketono- yoki aldegidokislotalar fenilgidrazonlarini rux xloridi bilan qizdirish orqali hosil qilinadi. Indolilkarbon kislotalar qattiq moddalar bo'lib, indol hosilalariga oson parchalanadi.

Indolilkarbon kislotalar orasida 3-indolilsirka kislota (geteroauksin)

va triptofan (3-(3' - indol) - 2 - amino propion kislota) ning ahamiyati katta. Indolil sirka kislota indolilatsetonitrilni gidrolizlab olinishi mumkin:

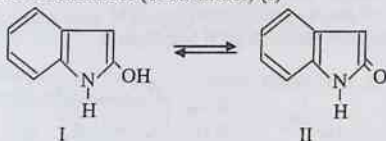


Indolil sirka kislota o'simliklarni o'sishiga yordam beruvchi garmon hisoblanadi:

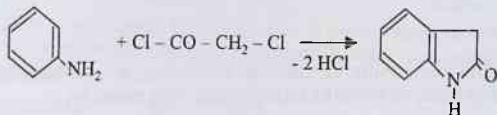


Triptofan almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar jumlasiga kiradi va ko'pchilik oqsillar tarkibida uchraydi. Oqsilning chirishi natijasida undan indolning barcha hosilalari hosil bo'ladi:

Oksiindollar. 2-oksiindol (α -oksiindol) (I)

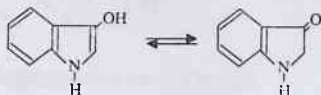


o-Aminofenilsirka kislota ning laktami (II) bilan tautomer shaklda mavjud bo'ladi. 2-oksiindol o-aminofenilsirka kislota ni mineral kislotalar bilan qo'shib qizdirish, izatinni qaytarish yoki anilinni xloratsetilxlorid bilan reaksiyasi yordamida olinishi mumkin:

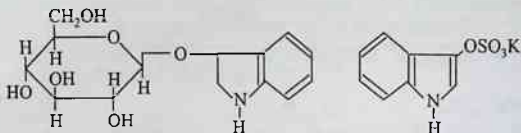


2-Oksiindol rux bilan qo'shib qizdirilganda indolni hosil qiladi.

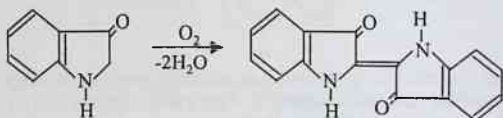
3-Oksiindol (β - indoksil).



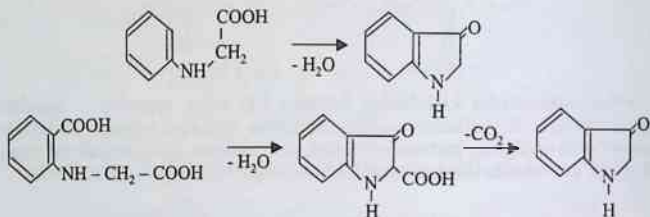
Indigotera turkumi o'simliklar tarkibida indikan ko'rinishida va odam peshobi tarkibida sulfat ko'rinishida uchraydi:



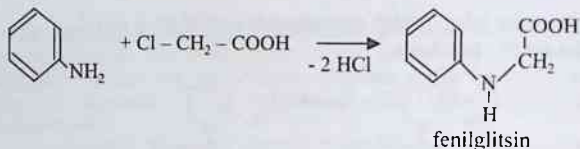
Indoksilning ishqoriy eritmalari havoda indigogacha oson oksidlanadi. Indoksil sanoatda indigo olish uchun yarim mahsulot hisoblanadi:

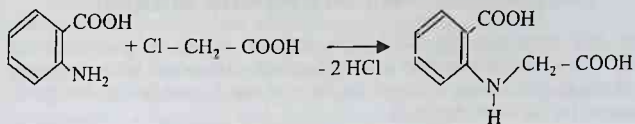


Indoksil va indigo olishning eng muhim usullaridan biri Geyman tomonidan taklif etilgan N-fenilglitsin (I) yoki N-(o-karboksifenil)glitsinni (II) ishkor bilan qo'shib qizdirish yo'li hisoblanadi:



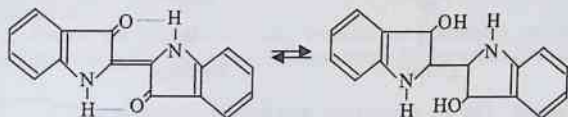
N-fenilglitsinni anilin va xlorsirka kislotaladan, N-(o-karboksifenil)glitsinni esa antranil va xlorsirka kislotalardan olish mumkin:





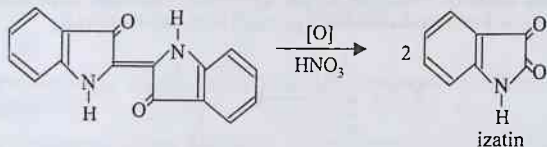
N-(o-karbokifenil)-glitsin

Indigo molekulasi bir tekislikda joylashgan va trans tuzilishga ega. Ko'k indigo 390°C da suyuqlanadi. U asosan erituvchilarda, kislota va ishqorlarda erimaydi. Indigoni bo'yagich sifatida ishlatish uchun u dastlab qaytariladi va oq indigoga aylantiriladi. Oq indigo bilan gazmol bo'yaladi. Bo'yalgan gazmol quritilish davomida undagi oq indigo oksidlanib ko'k indigoga aylanadi, bo'yashning bu turiga kub bo'yash deyiladi:



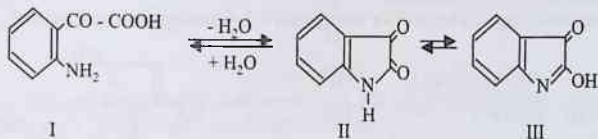
Sanoatda indigodan tashqari indigo karimin, tioindigo kabi bo'yagichlar keng ishlatiladi.

Indigo oksidlanganda izatinga aylanadi. Oksidlash azot yoki xrom kislotalari yordamida olib borilishi mumkin:



izatin

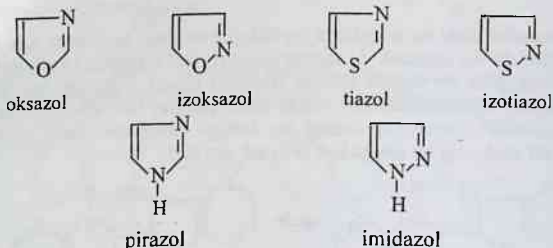
Izatin (II) to'q qizil rangli kristall modda. U o-aminofenilglioksil kislota (I) ning laktoni hisoblanadi. Ishqor qo'shib qizdirilganda o-aminofenilglioksil kislalani hosil qiladi:



Izatin asosan imid (III) shaklida mavjud bo'ladi.

Ko'p geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalar

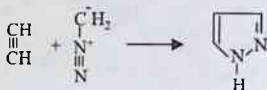
Bu sinf birikmalarinig tuzilishida ikki va undan ko'p geteroatom bo'ladi. Ularni umumiy nomda azollar deyiladi. Halqadagi bir geteroatom azot, ikkinchi geteroatom kislorod bo'lsa – oksazol; azot bo'lsa imidazol, oltingugurt bo'lsa tiazol deyiladi:



Pirazol. Pirazol hosilalarini nomlashda raqamlash iminoguruhdan boshlanib, ikkinchi azot tomon yo'naltiriladi.

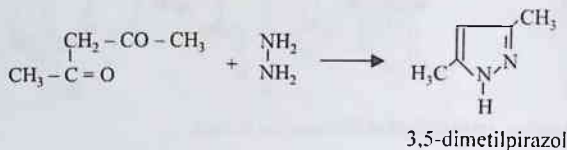


Olinish usullari. Pirazollar asosan ikki usulda: atsetilen birikmalariga diazometan biriktirib va diketonlarga gidrazin ta'sir ettirib olinadi.



Bu usul bilan professor A.G. Maxsumov va uning maktabi olimlari pirazolning 100 dan ortiq yangi hosilalarini sintez qilib oldilar va ularning fiziologik faolligini o'rgandilar.

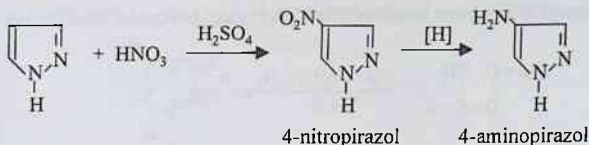
Atsetilatsetonga gidrazin ta'sir ettirilganda 3,5-dimetilpirazol hosil bo'ladi:



Pirazol 170°Cda suyuqlanadigan kristall modda. Uning hosilari doridarmonlar va bo'yagichlar ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

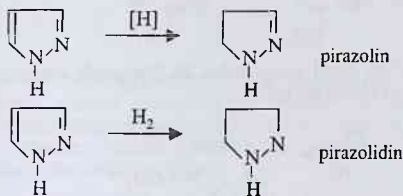
Kimyoviy xossalari. 1. Pirazol asos xossasiga ega. U oksidlovchilar, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli.

2. Pirazol pirroldan farq qilib, oson nitrolanadi va sulfolanadi. Bunda o'rinbosarlar 4-holatdagi vodorod bilan almashinadi:



4-Aminopirazol anilin kabi diazotirlash, diazoqo'shish kabi reaksiyalarga kirisha oladi.

3. Pirazol natriyning spirt bilan aralashmasi yordamida qaytarilganda pirozolinni hosil qiladi. Pirazol katalitik qaytarilganda pirazolidin hosil bo'ladi:



Pirazolinning asosli xossasi pirazolga qaraganda kuchli bo'lib, oson oksidlanadi.

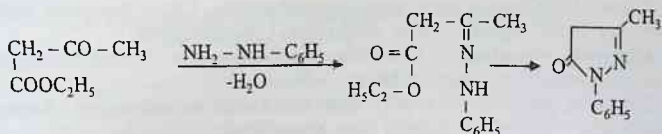
Pirazolon va uning hosilalari. Pirazolinning muhim hosilalaridan biri pirazolon hisoblanadi:



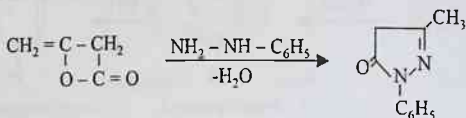
pirazolon

Pirazolonning hosilalari β -ketokislota efilariga almashingan gidrazinlar bilan ta'sir etib yoki gidrazin birlashtirib olinadi.

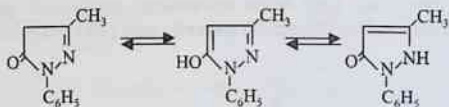
1883-yilda Knorr fenilgidrazinni atsetosirka efiri bilan ta'siri natijasida 1-fenil-3-metilpirazolon-5 hosil bo'lishini kashf etdi:



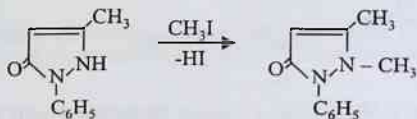
Diketenga fenilgidrazin birikkanda ham yuqoridagi birikmalar hosil bo'ladi:



1-Fenil-3-metilpirazolon-5 uch xil tautomer shaklda mavjud bo'lishi mumkin:

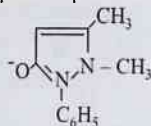


1-Fenil-3-metilpirazolon-5-ni metil yodid bilan alkillinganda antipirin (1-fenil-2,3-dimetil-pirazolon-5) hosil bo'ladi:

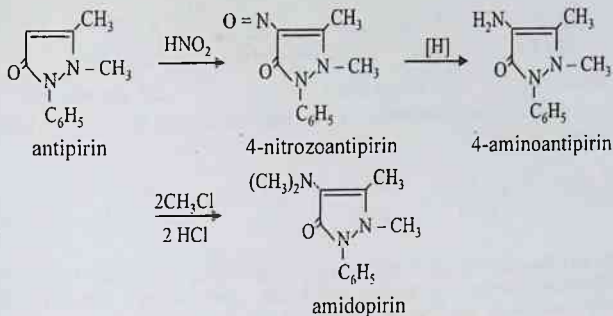


Bu reaksiya orqali tautomer shaklning mavjudligi isbotlanadi.

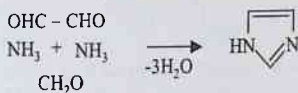
Antipirin – haroratni pasaytiruvchi vosita sifatida ma'lum. Achchiq ta'mga ega, suvda yaxshi eriydi. Antipirin biopolar ko'rinishida mavjud bo'ladi:



Amidopirin (piramidon) – 2,3-dimetilaminoantipirin haroratni pasaytirish bilan birga antinevralogik xususiyatga ega bo'lgan muhim dori. Uni hosil qilish uchun antipirin nitrit kislotaga yordamida 4-nitrozoantipiringa aylantiriladi. Hosil bo'lgan 4-nitrozoantipirinni dastlab qaytarib, so'ngra alkilab piramidon olinadi:

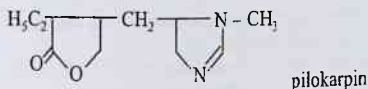
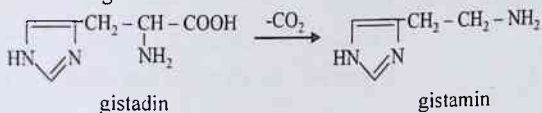


Imidazol. Imidazol – pirazolning izomeri bo‘lib, 90°C da suyuqlanadi. 256°Cda qaynaydi. Uni gliksal, ammiak va formaldegiddan olinadi:



Imidazolning hosilalari yuqoridagi usul orqali hosil qilinadi. Imidazolning asosli xossasi pirazolnikiga nisbatan deyarli besh marotaba kuchli (imidazolning asosli doimiyligi $1,2 \cdot 10^{-7}$, pirazolniki esa $3,4 \cdot 10^{-18}$).

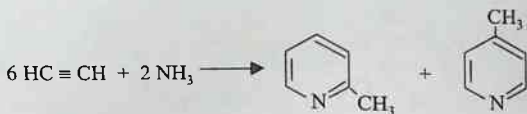
Imidazol halqasi gistidin, gistamin kabi aminokislotalar pilokarpin kabi alkaloidlar tarkibiga kiradi:



Tiazol. Tiazol 117°C da qaynaydigan suyuqlik, tabiatda erkin holda topilgan emas. Ammo tiazol halqasi ko‘pchilik tabiiy birikmalar tarkibida uchraydi.

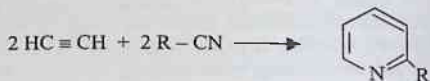
Dori-darmonning parchalanishi natijasida tiazol hosil bo‘ladi. Penitsillin tiazolidinning hosilasi hisoblanadi. Tiazolning hosilalari qator tibbiy dorilar guruhini tashkil etadi.

Tiazollarni tioamidlar va xlorketonlarning o‘zaro ta’siri natijasida hosil qilish mumkin:



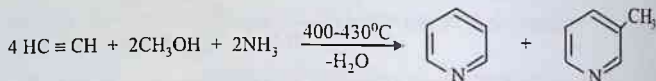
Bu reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. Yusupov, A.B. Qo'chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o'rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

4. Keyingi yillarda piridin va uning gomologlarini atsetilenga nitrillarni bosim ostida, kompleks katalizatorlar ishtirokida ta'sir ettirish orqali olish usuli yaratildi:

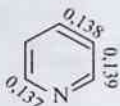


Reaksiya 2–25 (0,2–2,5 MPa) atmosfera bosim ostida kobalt siklopentadienli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80–90% ni tashkil etadi.

Yuqoridagi usullar ichida piridin va uning gomologlarini atsetilen va ammiakdan olish eng istiqbolli usullardan hisoblanadi. Bu usulning afzalligi shundaki, bunda dastlabki modda sifatida atsetilen va ammiak ishlatilsa, 2- va 4-metilpiridinlar, atsetilen, ammiak va metil spirti ishlatilsa piridin va 3-metilpiridin aralashmasi hosil bo'ladi:



Fizik xossalari. Piridin va uning yaqin gomologlari rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda eriydi, yoqimsiz hidga ega. Piridin molekulasining benzolga o'xshashligi ularning elektron difraksiyasini o'lchash bilan isbotlanadi. Piridin halqasi deyarli to'g'ri olti burchakni tashkil etadi, undagi bog'larning uzunligi benzoldagi C – C orasidagi bog'larning uzunligi bilan deyarli bir xildir:



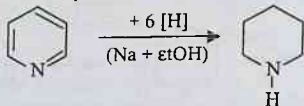
Benzol va piridinning ultrabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin. Benzol 179 nm (intensiv), 200 nm (o'rtacha) va 255 nm (kuchsiz), piridin

esa 170 nm (intensiv), 200 nm va 250 nm (o'rtacha va kuchsiz) ultrabinafsha nurlarni yutish chiziqlariga ega.

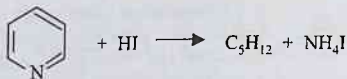
Kimyoviy xossalari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalari takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birikish reaksiyalari

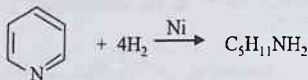
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirtedagi eritmasi bilan qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



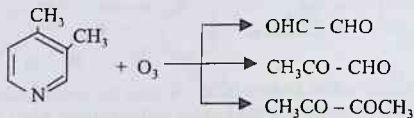
Benzol vodorod yodid bilan 280°C da metilsiklopentanni hosil qiladi. Bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol katalitik gidridlash (180°C) natijasida siklogeksanni, piridin esa amilaminni hosil qiladi. Piridin to'liq qaytarilganda halqa ochiladi:



2. Piridin benzolga qaraganda ozonolizga qiyin uchraydi. 3,4-Dimetilpiridin ozonolizga uchratilganda gliksal, metilgliksal va diatsetilni hosil qiladi:



II. Almashinish reaksiyalari

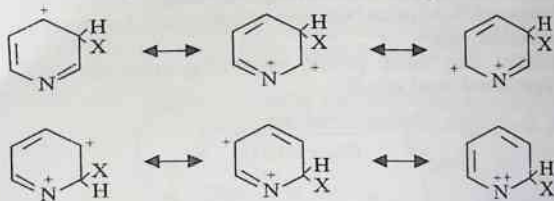
Piridin halqasi uchun elektrofil, nukleofil va radikal almashinish reaksiyalari xosdir.

A. Elektrofil almashinish reaksiyalari

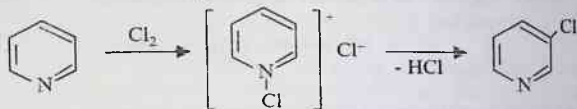
Piridin elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi.

Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiydir. Buning uchun elektrofil agentlar birinchi navbatda

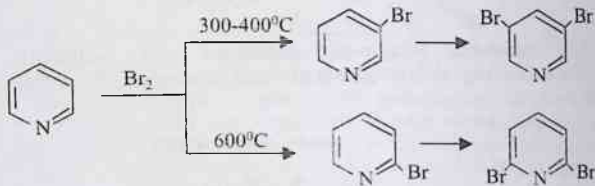
azot atomiga hujum qiladi, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil bo'ladi. Buning uchun β -holatda δ -kompleksni hosil bo'lish ehtimolligi katta, chunki buning natijasida azot atomida ikkinchi elektromusbat markaz vujudga kelib, molekula rezonans jihatdan barqarorlanadi:



1. Galogenlar past haroratda piridininga N-galogenid hosil qilib birikadi. N-galogenidlar qizdirilganda β -galogenpiridinlarni hosil qiladi:



300–400°C haroratda katalizatsiz almashinish 3- va 5-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi. 500°C da esa almashinish 2- va 6-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:



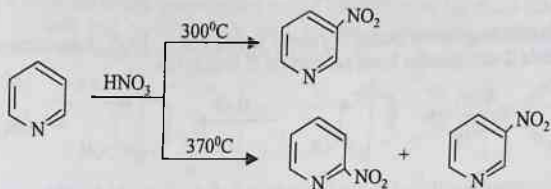
2. Piridin tutovchi sulfat kislota bilan 24 soat davomida 220–230°C da simob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislotani hosil qiladi.

Piridinni katalizatsiz 300°C da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislota hosil bo'ladi:



3. Piridinni nitrolash ham qiyinchilik bilan boradi. Kaliy nitratning azot

kislota bilan aralashmasi 100% li sulfat kislota ishtirokida 300°C da temir katalizatorligida piridinga ta'sir etilganda 22% unum bilan 3-nitropiridin hosil bo'ladi. 370°C da 2-nitropiridin ham hosil bo'ladi:

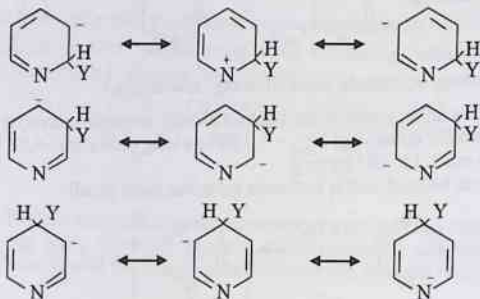


Past harotarlarda nitrolash bormaydi. 2- va 4-nitropiridinlarni olish uchun 2- va 4-aminopiridinlar vodorod peroksid bilan oksidlanadi. Bunda nitropiridinlarning hosil bo'lish unumi 75% ni tashkil etadi.

4. Piridinni Fridel-Krafts reaksiyasi yordamida alkilab bo'lmaydi.

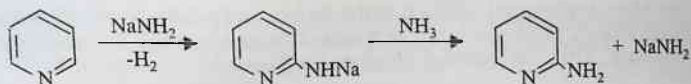
B. Nukleofil almashinish reaksiyalari

Piridin halqasida nukleofil almashinish reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil agentlar asosan 2-va 4-ho'latlarga hujum qiladi. Bu holatlarda π -kompleks oson hosil bo'ladi va uning rezonans barqarorlashuvi elektromanfiy azot atomidagi manfiy zaryadning hosil bo'lishiga bog'liq bo'lmaydi, ya'ni

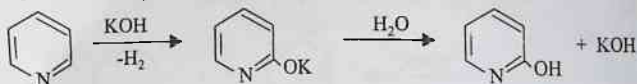


1. Piridin natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda 2-aminopiridin hosil bo'ladi (A.E. Chichibabin reaksiyasi).

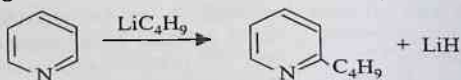
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



2. Piridin bug'larini quruq o'yuvchi kaliyga 250–300°C haroratda ta'sir ettirilganda 2-oksipiridin hosil bo'ladi (A.E.Chichibabin).



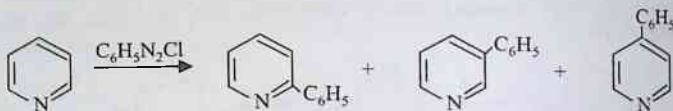
3. Piridinga butillitiy bilan ta'sir etilganda 2-butilpiridin hosil bo'ladi:



Bunda oraliq faol zarracha bo'lib karbanion xizmat qiladi.

V. Radikal almashinish reaksiyalari

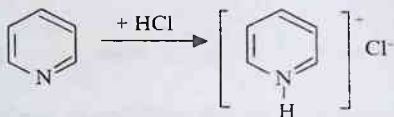
Piridinga 20–70°C da diazoniyl tuzining suvdagi eritmasi bilan ta'sir etilganda 2-, 3- va 4-fenilpiridinlar hosil bo'ladi:



G. Piridinning uchlamchi amin sifatidagi reaksiyalari

1. Piridin va uning gomologlari kuchsiz asoslik xossasini namoyon qiladi. Piridinning asoslik doimiyligi $K_{\text{asos}} = 1.7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4.0 \cdot 10^{-10}$ ga; piperidinniki esa $1.33 \cdot 10^{-3}$ ga teng).

Ular xlorid, bromid, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladi:

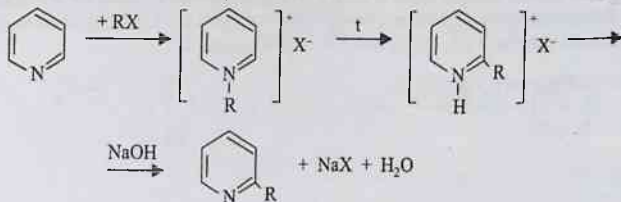


Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lgan tuz – pikratlarni hosil qiladi.

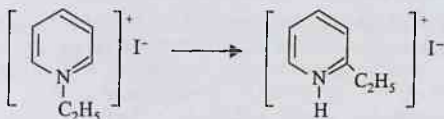
Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlaniladi.

Piridin va uning gomologlarini aniqlashda ularning platina, simob, oltinning xloridlari bilan hosil qiladigan qo'sh tuzlaridan ham foydalaniladi.

2. Piridin va uning gomologlari galoid alkillar bilan tuz hosil qila oladi. Hosil bo'lgan tuz qizdirilganda alkil guruhi α -holatdagi vodorod bilan almashinib, alkilash reaksiyasi sodir bo'ladi:

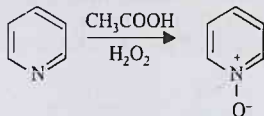


Piridinning galoid alkilatlarini qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagi vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

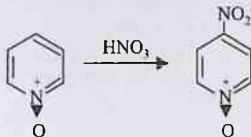


Bu reaksiya yordamida piridinning ayrim gomologlarini olish mumkin.

3. Piridining vodorod peroksidning sirkas kislodatdagi aralashmasi bilan ta'sir etilganda piridin N-oksidi hosil qiladi:



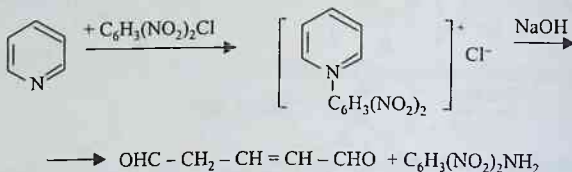
Piridin N-oksidi elektrofil almashinish reaksiyalariga piridining nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislodatdagi aralashmasi bilan 100°C da ta'sir etilganda 90% unum bilan 4-nitropiridin N-oksidi hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidiridi bilan $C_6H_5NSO_3$ tarkibli kompleks hosil qiladi. Bu kompleks furan, pirrol va boshqalarni sulfolashda ishlatiladi.

II. Piridin halqasining ochilishi.

Piridin halqasi benzolga qaraganda oson ochiladi. Yuqorida ko'rib o'tkanimizdek, uni katalitik qaytarish yoki unga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda piridin halqasi oson ochiladi. Piridinni 2,4-dinitroklorbenzol bilan qo'shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo'ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegidi va 2,4-dinitroanilinga parchalanadi:



Alohida vakillari va ularning ishlatilishi

Piridin – 42°C da suyuqlanadigan 115,3°Cda qaynaydigan zichligi 0,9772 g/sm³ bo'lgan kuchli yoqimsiz hidga ega bo'lgan suyuqlik. Suv bilan zichligi 1,00347 ga teng bo'lgan aralashma hosil qiladi. U 3 molekula suv bilan 92–93°C da qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

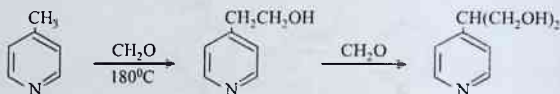
Piridin erituvchi sifatida ishlatiladi, u kimyo sanoatining qimmatli xomashyosi hisoblanadi.

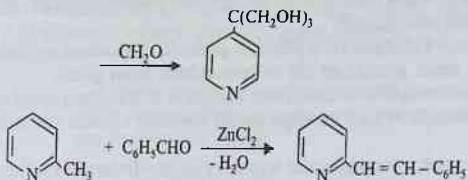
Piridin va uning metil gomologlari asosan toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olinadi.

1. 2-metilpiridinidagi metil-guruhining vodorodlari butillitiy ta'sirida litiy atomi bilan almashina oladi. Hosil bo'lgan pikolin litiy formaldegid yoki benzaldegid bilan reaksiyaga kirishib tegishli karbinollarni hosil qiladi:



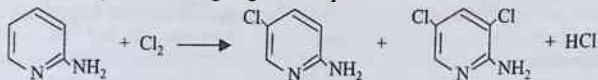
2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzaldegid bilan rux xloridi ishtirokida birika oladi. Reaksiya 180–200°C da boradi:



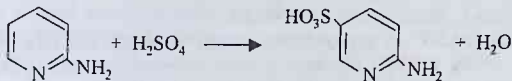


3. 2-Metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogenlanganda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va plastmassalar olishda qimmatli xomashyo hisoblanadi. Piridin hosilalari orasida aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

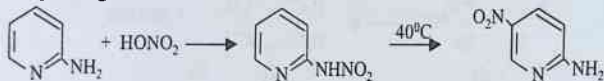
2-Aminopiridin xlrlash va bromlash reaksiyalariga oson kirisha oladi. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenaminopiridinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



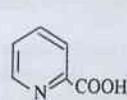
Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroratda reaksiyaga kirishadi. Unga 145°C da sulfat kislotasi bilan ta'sir etilganda 70-80% unum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislotasi hosil bo'ladi:



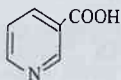
2-Aminopiridining nitrolovchi aralashmasi bilan 40°C da ta'sir etilganda dastlab nitroamin hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridining oson izomerlanadi:



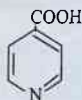
Piridin karbon kislotalar. Piridin monokarbon kislotalar uch izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



α-piridin
karbon kislotasi
pikolin kislotasi



β-piridin
karbon kislotasi
nikotin kislotasi



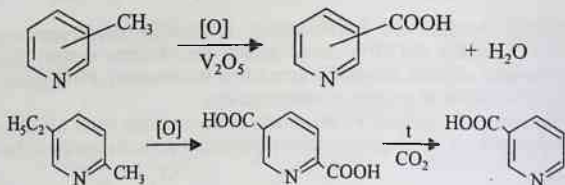
γ-piridin
karbon kislotasi
izonikotin kislotasi

Bu kislotalar qattiq moddalar bo'lib, amfoter xususiyatga ega. α -kislotalar juda oson dekarboksillanadi.

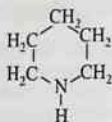
Piridin qator kislotalar ko'p jihatdan aromatik kislotalarga o'xshash. Ular xlorangidrid, amid, murakkab efir va boshqalarni hosil qiladi.

Bular orasida nikotin va izonikotin kislotalar katta ahamiyatga ega bo'lib, ular darmondori (P, PP), sil kasaliga qarshi vositalar olishda xomashyo bo'lib ishlatiladi.

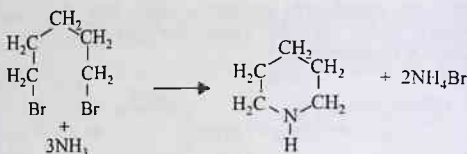
Piridin monokarbon kislotalar tegishli alkilpiridinlarni oksidlab olinadi:



Piperidin



Piperidin 105,0°C da qaynaydigan, rangsiz suyuqlik, suv bilan yaxshi aralashadi. Uning tuzilishi piridinga 6 atom vodorod birlashtirish yoki 1,5-dibrompentan va ammiakdan hosil bo'lishi orqali isbotlangan:

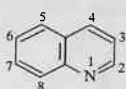


Piperidin sanoatda piridinni katalitik qaytarish orqali olinadi.

Piperidin molekulasi xuddi siklogeksan kabi «kreslo»ga o'xshash tuzilishga ega.

Piperidin alifatik aminlarning xossalarini qaytaradi. Uning asoslik xossasi piridinnikiga nisbatan katta bo'lib, dietilanilinnikiga yaqin. Ikkilamchi alifatik aminlarga o'xshab, imin guruhi vodorodi turli qoldiqlarga (alkil-, atsil-, nitroza) almasha oladi. Oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Piperidin hosilalari tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladi.

Xinolin. Xinolinga α , β - benzopiridin yoki naftalin halqasidagi α - holatdagi CH-guruhini azotga almashinishdan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin.



Xinolinning ayrim hosilalari tasodifiy nom bilan ataladi, ya'ni 2-metilxinolini, odatda, xinaldin, 4-metilxinolini esa lepidin deb ataladi.

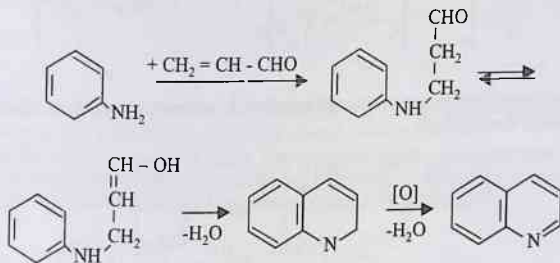
Xinolini birinchi marta 1834-yili Runge toshko'mir qatroni tarkibidan ajratib olgan. Ko'pchilik xinolin hosilalari neft tarkibidan ajratib olingan.

Xinolin halqasi xinini alkaloidlarining asosiy qismini tashkil etadi.

Xinolin asoslari o'ziga xos hidli, rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda piridin asoslariga nisbatan kam eriydi, suv bug'i bilan birga uchadi.

Xinolin va uning hosilalarining olinish usullari. Xinolinning tuzilishi qator sintezlar asosida tasdiqlangan. Xinolin asoslarini olishning eng muhim usullaridan biri Skraup usuli hisoblanadi. Bu reaksiya glitserinni anilin bilan konsentrlangan sulfat kislotasi ishtirokida qizdirishga asoslangan. Hosil bo'lgan oraliq modda nitrobenzol yoki vanadiy kislotasi ishtirokida oksidlanib xinolinga aylanadi.

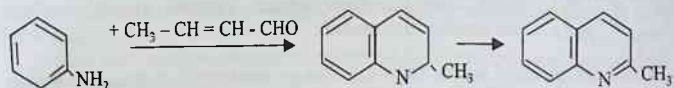
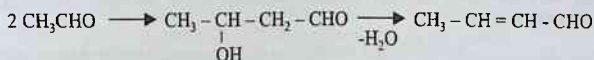
Glitserin sulfat kislotasi ishtirokida degidratlanib akroleinga aylanadi. Akrolein anilin bilan anilinpropion aldegidini hosil qiladi. Hosil bo'lgan anilin propion aldegid suvni yo'qotib, digidroxinolinga aylanadi. Digidroxinolin oksidlanib xinolin hosil bo'ladi:



Akroleinning anilinning gomologlari yoki uning galogensulfo- va boshqa guruh saqlagan hosilalari bilan reaksiyasi natijasida turli xinolin birikmalarini olish mumkin.

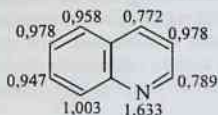
Skraup reaksiyasining kashf etilishiga Debner va Millen tomonidan taklif etilgan xinaldin sintezi asos bo'lgan. Bunda aromatik amin, aldegid

va xlorid kislotasi birgalikda qizdiriladi. Agar bunda sirka aldegid ishlatilsa 2-metilxinolin (xinaldin) hosil bo'ladi:

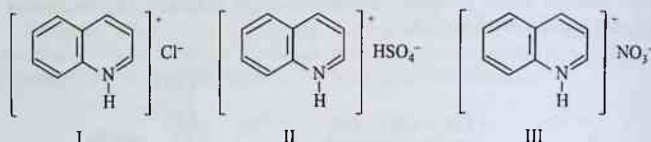


Fizik xossalari. Xinolin suvda yomon eriydigan, 338°C da qaynaydigan, yoqimsiz hidli suyuqlik.

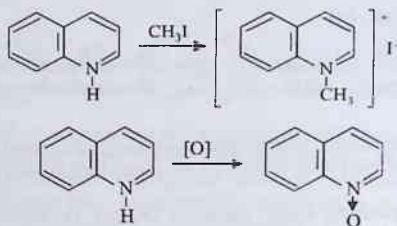
Kimyoviy xossalari. Xinolin fizik va kimyoviy xossalari bilan piridinga o'xshaydi. Xinolin halqasida elektronlar quyidagi tartibda taqsimlangan:



Piridin kabi xinolin ham gidrokslorid (I), sulfat (II) va nitrat (III), pikrat hosil qiladi:

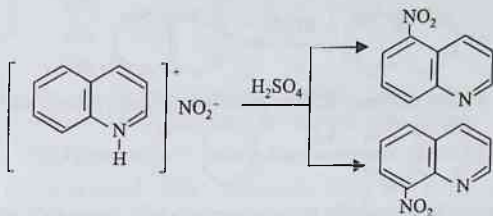


Xinolin uchlamchi aminlar kabi to'rtlamchi ammoniy tuzlari, N-oksidi va boshqalarni hosil qiladi:

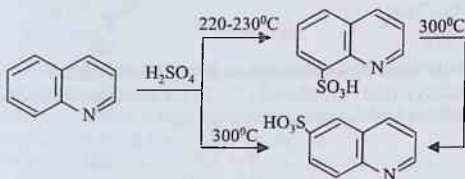


Xinolin va uning hosilalari benzol hamda piridin uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirisha oladi. Bunda ikkinchi halqa o'rinbosar vazifasini o'taydi. Bunda hujum asosan 5 va 8 holatlarga yo'naladi.

Xinolin nitritning sulfat kislotadagi aralashmasi bir soat mobaynida qizdirilmasdan qoldirilganda 5 va 8 nitroxinolin aralashmasi hosil bo'ladi:

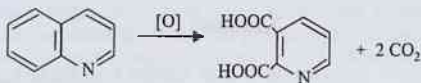


Sulfolashda ham reaksiya xinolindagi benzol halqasi hisobiga boradi. Konsentrlangan sulfat kislotada ta'sirida $220 - 230^\circ\text{C}$ da 8-xinolin sulfokislota, 300°C da 6-xinolinsulfokislota hosil bo'ladi. 8-xinolin sulfokislota 300°C da 6-xinolinsulfokislota izomerlanadi:



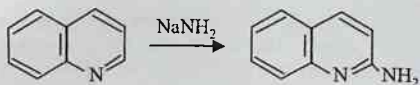
Xinolin atsillash reaksiyasiga kirishmaydi. Agar 8-holatda elektrodonor o'rinbosar bo'lsa atsillash 5-holatdagi vodorod hisobiga boradi.

Xinolin ishqoriy muhitda kaliy permanganat bilan oksidlanganda 2,3-piridinkarbon (xinolin) kislotani hosil qiladi. Agar benzol halqasida nitroguruh bo'lganda ham piridin halqasi oksidlanmay saqlanib qoladi:

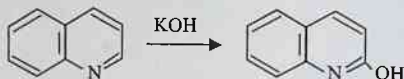


Nukleofil agentlar bilan xinolindagi piridin halqasi reaksiyaga kirishadi.

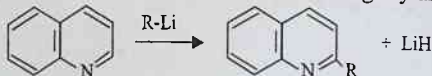
1. Xinolinga natriy amidi bilan ta'sir etilganda almashinish piridindagi kabi α -holatdagi vodorod hisobiga boradi:



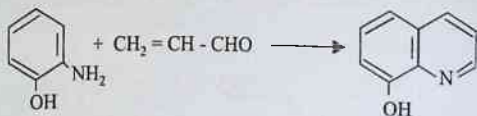
2. O'yuvchi kaliy bilan 250–260°C da qizdirilganda karbostiril deb ataluvchi α -oksixinolin hosil bo'ladi:



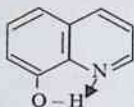
3. Litiy alkillar xinolinni alkillar α -alkilxinolinlarga aylantiradi:



Xinolinning ko'p hosilalari dori-darmonlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. Xinolin hosilalari orasida 8-oksixinolin (oksil)ning ahamiyati katta. U Skraup reaksiyasi yordamida o-aminofenol va akroleindan olinadi:

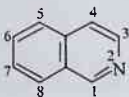


8-Oksixinolin ichki molekular vodorod bog' hosil qiladi. Shuning uchun u past suyuqlanish (75–76°C) haroratga va suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qilish xususiyatiga ega:



8-Oksixinolin bir qator metallar bilan suvda erimaydigan komplekslar «xelatlar» ni hosil qiladi. Shuning uchun 8-oksixinolin ko'pchilik metallarni aniqlashda ishlatiladi.

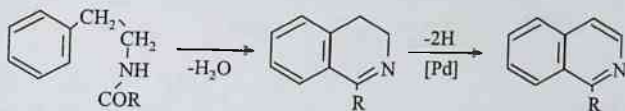
Izoxinolin



Izoxinolin ham xinolin kabi jipslashgan piridin va benzol halqalaridan tashkil topgan.

Izoxinolin naftalin halqasining β -holatidagi –CH-guruhi azot atomi bilan almashinishidan hosil bo'lgan birikma deb qarash mumkin.

Izoxinolin - β -feniletilamining atsil hosilalarini fosfor (V)-oksid bilan qizdirib olish mumkin. Bu Bishler-Napirolskiy reaksiyasi deyiladi.



Izoxinolin oksidlanganda benzol va piridin halqalari ham oksidlanadi. Bunda sinxomeron va ftal kislotalari aralashmasi hosil bo'ladi.

Ikki geteroatomli olti a'zoli geterotsiklik birikmalar

Bu sinf birikmalari orasida tuzilishida ikkita azot tutgan geterosikllar katta ahamiyatga ega. Ular diazinlar deb ataladi va uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



piridazin



pirimidin



pirazin

Piridazinlar tabiatda uchramaydi. Piridazinlar halqasi bo'lgan birikmalar katta amaliy ahamiyatga ega.

Pirazin hosilalaridan ayrimlari, masalan, aspergil kislota tabiatda uchraydi. Pirazin asosida juda ko'p tibbiy dori-darmonlar olingan.

Pirimidin hosilalari ko'pchilik biologik jarayonlarda juda katta vazifani bajaradi. Ular nuklein kislotalar, darmondorilar, kazeinlarning tarkibiga kiradi. Pirimidin halqasi tabiatda keng tarqalgan. Purinlar, masalan, siydik kislota va boshqalar tarkibi asosini hosil qiladi. Shuning uchun biz pirimidin haqida to'xtalib o'tamiz.

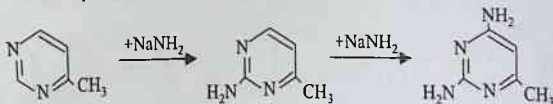
Pirimidin. Pirimidin asosan barbitur kislotadan olinadi. Barbitur kislota ikki xil tautomer shakl-keton va yenol ko'rinishlarida mavjud bo'ladi. Uning yenol shakliga fosfor xlor oksidi bilan ta'sir etilsa trixlorpirimidin hosil bo'ladi. Trixlorpirimidin qaytarilganda pirimidinga aylanadi.

Pirimidin – rangsiz kristall modda bo'lib, 21°C da suyuqlanadi. 124°C da qaynaydi. Suvda yaxshi eriydi.

Pirimidin o'z xossalari bilan piridinga o'xshaydi, benzoldan esa katta farq qiladi. 2,4,6-holatlarda elektron bulutining zichligi kam. Nukleofil reagentlar asosan 2,4,6-holatlariga, elektrofil reagentlar esa 5-holatga hujum qiladi.

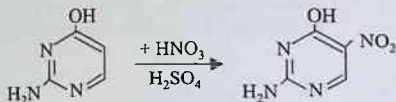
Bunda shu holatlarda energiya jihatdan barqaror bo'lgan δ -komplekslar (karboanion va karbokationlar) hosil bo'ladi.

6-Metilpirimidinga natriy amidi bilan ta'sir etilganda 2-amino- va 2,4-diamino-6-metilpirimidin hosil bo'ladi:

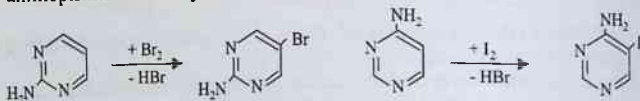


Elektrofil reagentlar pirimidin bilan faqat uning molekulasida elektronodonor guruhlar ($-NH_2$; $-OH$; $-SH$) bo'lgandagina ta'sir etadi.

Nitrolash reaksiyasini olib borish uchun pirimidin halqasida 2 ta elektronodonor guruh bo'lishi shart. 2-amino-4-oksipirimidinni $50^\circ C$ da nitrolanganda 2-amino-4-oksi-5-nitropirimidin hosil bo'ladi:

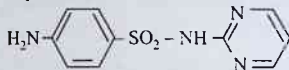


Galogenlash reaksiyasi pirimidin halqasida bitta elektrodonor guruh bo'lganda ham oson boradi. 2-aminopirimidinni xlorlash va bromlash; 4-aminopirimidinni esa yodlash mumkin:



Pirimidin hosilalari azoqo'shish reaksiyalariga kirishadi.

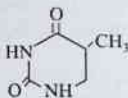
Pirimidin hosilalari. Trixlorpirimidinga ammiak ta'sir ettirib qaytarilganda 2-aminopirimidin hosil bo'ladi. 2-aminopirimidin asosan muhim tibbiy dori sulfanilamidopirimidin (sulfadiazin) olinadi:



Nuklein kislotalar gidrolizga uchraganda pirimidin hosilalari uratsil, timin va sitozin hosil bo'ladi:



uratsil

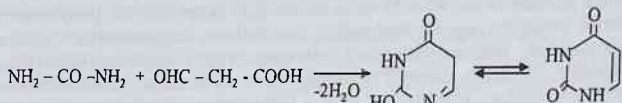
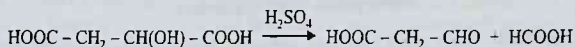


timin

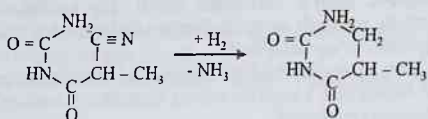


sitozin

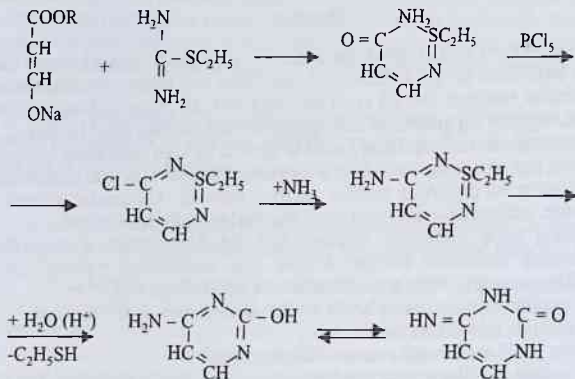
Mochevinaga olma kislota bilan konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida ta'sir ettirib uratsil olinadi. Bunda oraliq mahsulot sifatida formil sirka kislota hosil bo'ladi:



Timin metilsianometilmochevinani platina ishtirokida vodorod bilan qaytarib olinadi:



Sitazinni formil sirka efrining natriyli tuzini β -etil-izotiomochevina bilan ta'sir ettirib olish mumkin:



XII bob

Bioorganik kimyo asoslari

Bioorganik kimyo XX asrning ikkinchi yarimlarida organik kimyo fanidan alohida bo'lim sifatida ajrala boshladi. U hayot faoliyati jarayonlarida ishtirok etadigan organik birikmalar, metabolizm; biopolimerlar (oqsillar, polisaxaridlar, nuklein kislotalar), bioregulatorlar (fermentlar, garmonlar, vitaminlar va h.k.); sintetik biologik aktiv birikmalar (dori-darmonlar, o'stirish vositalari, gerbidsidlar va h.k.) larni o'rganadi. Tabiiy va sintetik biologik aktiv birikmalar, ularning tuzilishi bilan biologik faolligi o'rtasidagi bog'liqlik, ularning tana ichidagi va tashqarisidagi kimyoviy o'zgarishlarni o'rganish bioorganik kimyo vazifasiga kiradi. Bu vazifalar – organik birikmalarni ajratish, tozalash va tuzilishlarini tekshirishning hozirgi zamon usullari yaratilgandan so'ng hal qilindi.

Bioorganik kimyo yutuqlari biologik va fiziologiya fanlarining rivojlanishi bilan bog'liqdir. Bioorganik kimyo biokimyo, biofizika va boshqa fanlar bilan bevosita bog'liqlikda rivojlanadi.

Quyida biz bioorganik kimyoning eng muhim bo'limlari – oqsillar, uglevodlar, nuklein kislotalar, lipidlar, terpenlar haqida so'z yuritamiz.

Oqsillar

1. Oqsillar. Oqsillar yoki proteinlar – murakkab, yuqori molekular 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 katta molekular massaga ega. Masalan, inson qoni zardobi albuminining molekular massasi 61500, qon zardobidagi γ -globulinining molekular massasi 153000, gemotsianniki esa 6600000 ga teng.

Ko'pchilik oqsillar qattiq holda tabiiy shaklni (jun, ipak) saqlaydi yoki kukun shaklida mavjud bo'ladi.

Ayrim oqsillarni kristall shaklda olish mumkin.

Ko'pchilik oqsillar suvda, suyultirilgan kislota eritmalarida eriydi. Deyarli barcha oqsillar ishqorlarda eriydi. Hamma oqsillar organik erituvchilarda erimaydi. Oqsil eritmaları kolloid xususiyatiga ega bo'lib, dializ usulida tozalanadi. Oqsillar eritmalarida suvda eruvchi organik erituvchilar (spirt, atseton

va boshqalar), tuz eritmalari, kislotalar yordamida cho'ktiriladi. Cho'ktirish vaqtida ko'pchilik oqsillar zanjirining konformatsiyasi o'zgaradi va erimaydigan holatga o'tadi. Bu jarayonga oqsilning denaturatsiyalanishi deyiladi.

Ko'pchilik oqsillar qizdirilganda ham denaturatsiyaga uchraydi. 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 nuqta (pHi) ning holati oqsilning tarkibiga kiruvchi aminokislotalarning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Bu qiymat jelatinada 4,2; kazeinda 4,6; tuxum albuminida 4,5; gemoglobinda 6,8; bug'doy gliadinida 9,8; klupeinda 12,5 ga teng.

Oqsillarni kislota -asosliklaridagi farqdan foydalanib ularni elektroforez usuli bilan ajratiladi.

Barcha oqsillar optik faollikka ega. Ko'pchilik oqsillar yorug'likning 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 (fenilalanin, tirozin, gistidin, triptofan)lar aniqlanadi. Ammiak ta'sirida zarg'aldoq rangning hosil bo'lishi fenol gidroksilning ionlanishi va anion bilan halqadagi π -elektronlar o'zaro ta'sirlanishining kuchayishi bilan tushuntiriladi.

2. Biuret reaksiyasi. Oqsil eritmasiga suyultirilgan mis sulfat va natriy gidroksid eritmalari ta'sir ettirilsa, binafsha rang paydo bo'ladi. Bu reaksiya peptid
$$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$$
 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 halal beradi.

3. Oltingugurt saqlovchi α -aminokislotalarga sifat reaksiyasi. Tarkibida oltingugurt saqlagan α -aminokislotalar sistein, sistin, metionin bor oqsillar eritmasini ortiqcha natriy gidroksidi eritmasi bilan qaynatilib, so'ngra 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 uziladi va natriy sulfid hosil qiladi. Natriy sulfid qo'rg'oshin atsetat bilan reaksiyaga kirishib, qo'rg'oshin sulfidning qora cho'kmasini hosil qiladi:



4. Erlix reaksiyasi. Triptofanni aniqlash uchun uning eritmasiga sulfat kislotasi ishtirokida para-dimetilaminobenzaldehid qo'shiladi. Bunda eritma qizil-binafsha rangga bo'yaladi. Boshqa α - aminokislotalar bu reaksiyani bermaydi. Bu 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'linadi. Proteinlar gidrolizlanganda faqat aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Proteidlar gidrolizlanganda esa aminokislotalar bilan birga fosfor kislotasi, glukoza, geterosiklik birikmalar va boshqalar hosil bo'ladi.

Proteinlar eruvchanligi va izoelektrik nuqtaning holatiga qarab quyidagi guruhlarga bo'linadi.

Albuminlar. Suvda eriydi, qizdirilganda iviydi. Tuzlarning to'yingan eritmalari ta'sirida cho'kadi. Nisbatan katta bo'lmagan molekular massaga ega. Gidrolizlanganda katta miqdorda glikol hosil bo'ladi. Tuxum, qon, sut oqsillari tarkibida uchraydi.

Globulinlar. Suvda erimaydi. Tuzlarning suyultirilgan eritmalarida eriydi. To'yingan eritmalari ta'sirida chiqadi. Qizdirilganda iviydi. Tuxum, sut, qon, o'simlik urug'lari tarkibida uchraydi.

Protaminlar. Kuchli asosli xususiyatga ega bo'lib, tarkibida oltingugurt bo'lmaydi. Oddiy aminokislotalardan tarkib topgan va kichik molekular massaga ega. Baliq ikrasi, jinsiy garmonlar tarkibida uchraydi.

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

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

Proteidlar. Proteidlar oqsilsiz qismning tarkibiga ko'ra quyidagi guruhlarga bo'linadi.

Nukleoproteidlar. Gidrolizlanganda oddiy oqsillar, asosan gistonlar va protaminlar bilan nuklein kislotalar hosil bo'ladi. Nuklein kislotalar o'z navbatida uglevodlar, fosfor kislotasi va geterotsiklik birikmalarga gidrolizlanadi. Nukleoproteidlar ishqorlarda eriydi, kislotalarda erimaydi. Ular protoplazmalar, to'qimalar va viruslar tarkibiga kiradi.

Fosfoproteidlar. Gidrolizlanganda oddiy oqsillar bilan fosfor kislotasi

hosil bo'ladi, kuchli kislotalik xususiyatiga ega. Kislotalar ta'sirida iviydi. Ularga sut kazeini taalluqlidir.

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

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

Oqsillarning tuzilishi. Oqsillar kislotani yoki ishqorlarning suyultirilgan eritmalarini bilan qizdirilganda gidrolizga uchraydi. Buning natijasida α -aminokislotalar aralashmasi hosil bo'ladi. Ayrim aminokislotalar bunda o'zgarib ketadi.

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

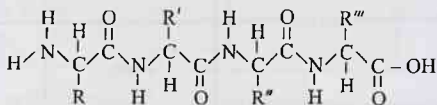
Hozirgi vaqtda ko'plab murakkab bo'lmagan oqsillardagi aminokislotalar tarkibini aniqlaydigan usullar mavjud. Bular orasida xromatografiya alohida ahamiyat kasb etadi.

Oqsillar tarkibiga 25 ga yaqin turli aminokislotalar kiradi. Bu aminokislotalardan 8 tasi almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar deb atalib, ularni inson tayyor holda iste'mol qiladi. Agar, shu 8 ta aminokislotalardan birortasi inson iste'mol qilayotgan ovqat tarkibida yetarli darajada bo'lmasa, bu turli kasalliklarni kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Oqsillar gidrolizlanganda tabiiy aminokislotalar (ularning soni 22 ta) ning barchasi hosil bo'ladi. Turli oqsillardagi aminokislotalarning miqdori turlicha bo'ladi.

Suvda eriydigan oqsillar monodispers tuzilishga ega. Chunki ular aniq aminokislotalar tarkibiga ega va bu aminokislotalar ma'lum tartib bilan bog'lanishi orqali hosil bo'lgan.

Oqsil molekulasida aminokislotalar qoldiqlari chiziqli peptid bog' bilan bog'langan. Oqsillarni aminokislotalar qoldig'idan peptid bog' hosil qilib tuzilganligi haqida 1907-yilda E. Fisher va Gofeystorlar fikr bildirganlar. Bir aminokislotadagi karbosiklik guruh qo'shni aminokislotaning aminoguruhi bilan ta'sirlanib, amid hosil qiladi. Alohida peptid qismlari bir-birlarida -NH - CO - CHR - dagi yon zanjirdagi guruh (R) lar bilan farq qiladi:

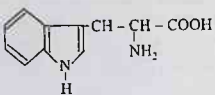



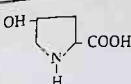
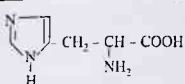
100 gacha aminokislota qoldig'i saqlagan birikmalar peptidlar, 100 tadan ortiq aminokislota qoldig'i saqlagan birikmalar oqsillar deb ataladi.

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

19-jadval

Oqsillarda topilgan α -aminokislotalar

Aminokislotalarning formulasi	Nomi	Qisqartirilgan nomi
H_2N-CH_2-COOH	glitsin	Gly
$CH_3-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	alanin	Ala
$(CH_3)_2\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-CH-COOH$	valin*	Val
$(CH_3)_2CH-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	leytsin*	Leu
$CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	izoleytsin*	Ile
$C_6H_5-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH_2}-CH-COOH$	fenilalanin*	Phe
$H_2N-CO-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH_2}-CH-COOH$	asparagin	Asn
$H_2N-CO-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH_2}-CH_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	glutamin	Gln
	triptofan*	Trp
	prolin	Prv

$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	serin	Ser
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	trionin	Phr
$\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	tirozin	Tyr
	oksirolin	Opr
$\begin{array}{c} \text{HS-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	sistein*	Cyr
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{S-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{S-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	sistin	Cyr-Cyr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	metionin	Met
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	aspargin kislota	Asp
$\begin{array}{c} \text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	glutalin kislota	Gra
$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	lizin	Lys
$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-C-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	arginin	Arg
	gistidin	His

Izoh. Yulduzcha bilan almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar belgilangan.

Buqa va inson insulinida aminokislotalarning ketma-ket birikish tartibi

	Buqa insulini		Inson insulini
	Phe		Gly Phe
Gly	Val		Iev Val
Iev	Asn		Val Asn
Val	Gln		Glu Gln
5 Gln	Hia		5 Gln 5 His
┌ Cys	Cus		┌ Cys Hen
├ S	Cys-S-S-Cys		├ S Cys-S-S-Cys
└ Ala	Gly		└ Ths Gly
┌ Ser	Ser		┌ Ser Ser
├ S	Val 10 His		├ S 10 Ile 10 His
└ Cys	Len		└ Cys Heu
Ser	Val		Ser Val
Heu	Glu		Heu Glu
Tyr	Ala		Tyr Ala
15 Gln	15 Leu		15 Gln 15 Leu
Leu	Tyr		Leu
Glu			20 Glu Tyr
Asn	Leu		Tyr Len
Tyr	Val		Asn
20 Cys-S-S-Cys			20 Cys-S-S-Cys
Iev	20 Gly		Asn Val
	Glu		Gly
	Arg		Glu
	Gly		Arg
	Phe		Gly
	25 Phe		Phe
	Tyr		25 Phe
	Thr		Tyr
	Pro		Thr
	Hys		Pro
	30 Ala		30 Hys
			Thr

Murakkab oqsillar yoki polipeptidlardagi aminokislotalarning bog'lanish tartibini aniqlashda ular avval qisman gidrolizga uchratiladi 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.

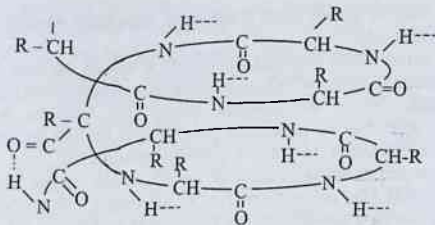
Uglevodlardan farq qilib, oqsillarning birlamchi tuzilishi har qaysi organizm uchun o'ziga xos tuzilishga ega bo'ladi. Masalan, insulin gormoni 51 ta α -aminokislota qoldig'idan 2 ta zanjir hosil qilgan va disulfid ko'prigi hosil qilib tuzilgan bo'lib, turli jonzotlarda turlicha tarkibga ega bo'ladi.

Oqsillarning ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi tuzilishi. Hozirgi vaqtda oqsil molekullarini bir yoki bir necha peptid zanjirlaridan tashkil topganligi aniqlangan. Oqsil molekulasini peptid bog'lar orqali tuzilganligiga uning birlamchi tuzilishi deyiladi. Oqsil molekullarida peptid zanjirlar yoki

vodorod bog'lar $\text{>C=O} \cdots \text{NH}$ yoki disulfid bog'lar -S-S- orqali bog'langan bo'ladi. Oqsil molekulasining polipeptid zanjirida α -aminokislota qoldiqlari ma'lum tartibda joylashadi. Bu oqsil moddalar molekulasini tuzilishining birinchi tartibi yoki oqsillarning birlamchi tuzilishi deb ataladi.

Oqsil molekulasining birlamchi tuzilishi ularning hamma xossalarini tushuntirib bera olmaydi. Polipeptid zanjirining 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 SO va NH guruhlar orasida vodorod bog'lanishining

$\text{>C=O} \cdots \text{NH}$ hosil bo'lishi bilan aniqlanadi.



Oqsil molekulasining ikkilamchi tuzilishi.

Polipeptid zanjirda spiral holatda o'ralgan aminokislota radikallari spiralning tashqi tomoniga yo'nalgan bo'ladi. Bu esa uchlamchi tuzilishning hosil bo'lishi uchun ahamiyatli. Oqsil molekulasidagi ayrim ferment (bo'lak) larning o'zaro ta'sirlashuviga uning uchlamchi tuzilishi deyiladi. Hamma vaqt ham barcha polipeptid zanjirlar spiralsimonlashmagan. Turli oqsillar har xil darajada spirallanganligi bilan ifodalanadi. Oqsillarda spirallanish darajasi 11 dan 100 %gacha bo'lishi aniqlangan.

Ba'zi bir oqsillar, masalan, soch keratini cho'zilgan α -spirallar shakli chiziqsimon shaklga yaqinlashadi. Qo'shni molekulalar orasida molekulalararo vodorod bog'lanishlar vujudga keladi. Oqsillarning bunday ikkilamchi tuzilishi β -tuzilish deb ataladi.

Ba'zi bir murakkab oqsillar molekulasida ularning uchlamchi va hatto to'rtlamchi tuzilishi ham mavjud bo'ladi. Uchlamchi tuzilish polipeptid zanjiriga birikkan funksional guruhlarining o'zaro ta'siri natijasida saqlanib turadi. Masalan, karboksil $-\text{COOH}$ -guruhlar bilan amino $-\text{NH}_2$ -guruhlar tuz ko'prigini, oltingugurt atomlari disulfid $-\text{S}-\text{S}-$ ko'priklarni hosil qiladi. Gidroksil $-\text{OH}$ - va karboksil $-\text{COOH}$ -guruhlar murakkab efir ko'priklarini hosil qiladi. Ya'ni, polipeptid zanjirdagi funksional guruhlar o'zaro ta'sirlanib, fazoda ma'lum shaklni egallaydi, oqsilning uchlamchi tuzilishini hosil qiladi. 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, agar, har bir bosqichda peptid hosil bo'lish unumi dastlabki mahsulotga hisoblanganda $0,9^{20} \cdot 100 = 12\%$ ni tashkil etadi.

Oddiy polipeptidlar kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi, spirtda esa deyarli erimaydi. Ular uchun biuret reaksiyasi xosdir. Polipeptidlar oqsillar kabi inson, hayvon va o'simliklar hayot faoliyatida muhim rol o'ynaydi. Ular oqsillarning bosqichli gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Polipeptidlarning sintezi turli usullar bilan amalga oshirilishi mumkin. Bu usullardan eng oddiyalarini 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. Amino- 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 (SN-) guruh saqlovchi aminokislotalar uchun esa bu guruhni himoyalash talab etiladi. Himoyalovchi guruhlar sintez sharoitida barqaror bo'lishlari, ularni kiritilishi aminokislotalarda ratsemat hosil qilmasligi kerak. Aminoguruhlarini himoyalash uchun quyidagi guruhlardan foydalaniladi.

Karbobenzooksil guruh – $C_6H_5CH_2OCO-$. Bu guruh karbobenzooksilxlorid – $C_6H_5CH_2OCOCl$ yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash yoki ammoniy bromidning suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

n-Toluolsulfanil (tozil) $n-CH_3 - C_6H_4 - SO_2-$ guruhi. Bu guruh n-toluolsulfoxlorid ($n-CH_3 - C_6H_4 - SO_2 - Cl$) yordamida kiritiladi va vodorod yodid hamda fosfoniy yodid aralashmasi yordamida ajratiladi.

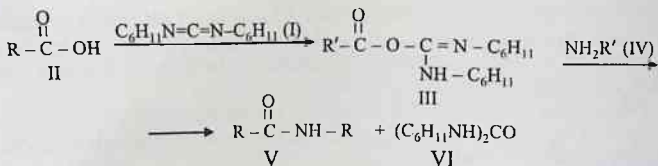
Trifenilmetil (C_6H_5)₃C – guruhi trifenilxlorometan (C_6H_5)₃CCl yordamida kiritiladi va katalitik gidrogenlash orqali ajratib olinadi.

Uchlamchi butoksikarbonil (CH_3)₃C–O–CO– guruhi, karbouchlamchi butilazid (CH_3)₃C–O–CO–N₂ – yordamida kiritiladi va vodorod bromidning sirka kislotadagi eritmasi yordamida ajratib olinadi.

Karboksiguruhini himoyalash uchun asosan ular metil-uchlamchibutil, etil-, benzil efirlariga, amidlar, gidrazidlarga aylantiriladi.

Sulfogidril guruhini himoyalashning eng qulay usuli uning vodorodini benzil guruhiga aylantirish hisoblanadi, bu guruh natriy metalining suyuq ammiakdagi eritmasi yordamida juda oson ajratib olinadi.

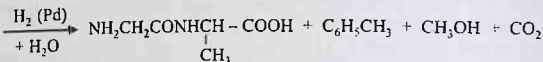
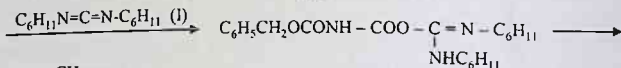
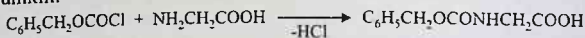
Ikkinchi va uchinchi bosqichlar. Yuqori polipeptid va oqsillar sintezida juda ko'p usullardan foydalaniladi. Bu usullar orasida karbodiimid usuli eng qulay usul hisoblanadi. Disiklogeksil – karbodiimid (I) komponentning konsentrlangan eritmasiga qo'shiladi. Aminoguruhi himoyalangan aminokislota (II) bilan ta'sir etish natijasida o-atsillangan ditsiklogeksilmochevina (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 disiklogeksilmochevina (VI) peptid tarkibidan oson ajratib olinadi:



Bu yerda R-aminokislota radikalini.

Aminoguruh karboksixlorid - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOC}\text{l}$ 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 muvaffaqiyatlarga erishildi. 1954-yildan boshlab murakkab polipeptidlarni o'zida saqlagan qator garmonlar sintez qilina boshlandi. 8 ta aminokislota qoldig'idan tashkil topgan garmon oksitotsin, 30 ta aminokislota qordig'idan tashkil topgan insulin garmoni va boshqalar sintez usulida hosil qilindi.

O'simliklar organizmida oqsillar anorganik birikmalardan enzimlar yordamida; hayvon va insonlar organizmida esa aminokislotalardan sintez qilinadi.

Inson yoki hayvon organizmlari almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalarni yetarli miqdorda qabul qilmasligi turli kasalliklar kelib chiqishiga sabab bo'ladi.

Fermentlar

Fermentlar hujayrada organik birikmalarning sintezi va parchalanishida maxsus biokatalizatorlar vazifasini bajaradi. Fermentlar katalizatorlar sifatida juda katta faollikni namoyon qiladi. Ular tashqi ta'sirga o'ta sezgir bo'ladi.

Hujayradagi har bir molekulasini substratning bir necha million molekulasini o'zgarishga uchrata oladi.

Fermentlar o'zlarining kimyoviy tabiatlariga ko'ra oddiy yoki murakkab oqsillardan tashkil topgan. Ularning kofaktoriya'ni oqsil bo'lmagan qismini metall ionlari yoki organik birikmalar tashkil etadi.

Fermentlarning faolligi ular bilan bevosita bog'lanmagan – kofermentlarga bog'liq bo'ladi. Kofermentlar sifatida inson organizmi ovqat orqali qabul qiladigan darmondorilar (riboflavin, tianin, pantaten kislotasi, nikotinamid kabilar xizmat qiladi). Fermentlar harakatiga halaqit qiluvchi moddalar ham ma'lum bo'lib, bular fermentativ zaharlar yoki ingibitor deb ataladi.

Fermentlar ioni ular ta'sirida o'zgaruvchi substratga aza- qo'shimchasi qo'shish orqali keltirib chiqariladi (pepsidaza, karboksilaza, metaza, amilaza va boshqalar). Fermentlarni nomlashda empirik va sistematik nomenklaturadan ham foydalaniladi.

Fermentlarni o'rganish biologiya, fiziologiya va biokimiyadan tashqari kimyo sanoati uchun ham katta ahamiyatga ega. Juda ko'p fermentlar hujayradan tashqarida ham faollik ko'rsatadi. Ular yordamida sanoat miqyosida etil va butil spirtlari, sirka, sut, limon kislotalar, sorbit, darmondorilar va boshqalar ishlab chiqariladi. Fermentlar ishtirokida boruvchi jarayonlar nonvoychilik va qandolatchilik sanoatida, vino va pivo tayyorlashda, teri oshlashda va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi.

Darmondorilar. Kofermentlar

Turli tuzilishga ega bo'lgan, juda oz miqdorda hujayralarda kechadigan jarayonlarni boshqaradigan, inson hayot faoliyatining normal kechishida ishtirok etadigan birikmalar jumlasiga darmondori (vitamin)lar kiradi. Ularni inson organizmi oziq-ovqatlar orqali qabul qiladi. Undan tashqari, ular organizmda turli moddalardan sintez qilinishi mumkin.

Darmondorilar ikki guruhga – suvda eruvchi va moyda eruvchi darmondorilarga bo'linadi. Suvda eruvchilarga B₁, B₂, B₃, PP, C moyda eruvchilarga A, D, E darmondorilari misol bo'ladi. Moyda eruvchi darmondorilar uchun umumiy tuzilish mavjud bo'lib, ular asosan izoprenoidlar turkumiga mansubdir. Izoprenoid tuzilishi ayniqsa A, E, K kabi darmondorilar molekulasida yorqin ifoda topgan.

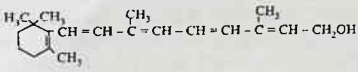
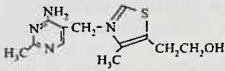
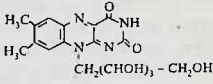
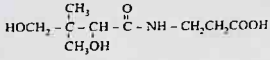
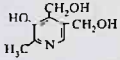
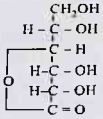
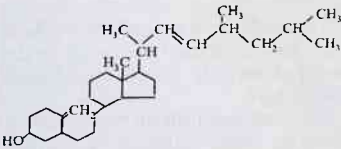
D darmondorisi steroidlar turkumiga mansub. A darmondori hayvon hujayrasida mavjud bo'ladi. O'simliklarda A darmondorisi bo'lmaydi, lekin ularda pigmentlar α - va β -karotinlar mavjud bo'ladi. Ularni oksidlanib parchalanishi natijasida A darmondori hosil bo'ladi.

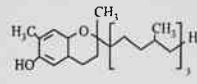
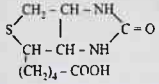
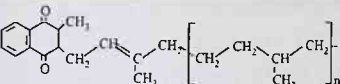

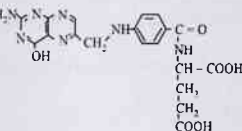
Hayvon organizmi o'ziga kerakli bo'lgan darmondorilarni sintez qilish qobiliyatiga ega. Agar organizm darmondori sintez qilishga qobiliyatli bo'lmasa, u holda darmondorisi ovqat orqali qabul qilinishi shart. Masalan,

inson, maymun, dengiz cho'chqasi organizmlari C darmondorisini sintez qilish xususiyatiga ega emas. Shuning uchun C darmondorisi ovqatda bo'lishi zarur.

20-jadval

Muhim darmondorilar

Tuzilish formulasi	Nomi	Biologik ta'siri
 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	Retenol A ₁ darmondorisi	Ko'rish jarayonida ishtirok etadi. Bu darmondoring yetishmasligi ko'r bo'lishga va ozib ketishga olib keladi
	Tiamin B ₁ darmondorisi	Karboksilaza kofermenti hisoblanadi. Uning yetishmasligi polinevrit xastaligini keltirib chiqaradi
 $\text{CH}_2(\text{CHOH})_3 - \text{CH}_2\text{OH}$	Riboflavin B ₂ darmondorisi	Flavin fermentlarining kofermenti. Degidrogenlash jarayonlarida ishtirok etadi. Ko'rish mexanizmidagi qatnashadi
 $\text{HOCH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH} - \overset{\text{O}}{\text{C}} - \text{NH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Pantoten B ₃ darmondorisi	Organizmida asialash jarayonlarida ishtirok etuvchi fermentlarning asosiy qismini tashkil etadi.
	Piridoksin D ₆ darmondorisi	Aminokislota almashinish fermentlari uchun koferment
	Askorbin kislota C darmondorisi	Tirik hujayrada boruvchi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining katalizatori. Organizmida yetishmasligi singa xastaligiga olib keladi
	Kaltsiy ferol. D ₂ darmondorisi	Organizmada, kaltsiy va fosfor almashinish jarayonlariga yordam beradi. Yetishmasligi raxit xastaligini keltirib chiqaradi.

	<p>Tokoferol, E darmondori</p>	<p>Tabiiy antioksidlovchi. Kuchli to'yinmagan yog' kislotalar oksidlanishining oldini oladi. Yetishmasligi ko'payish funksiyasi buzilishiga sabab bo'ladi.</p>
	<p>Biotin, H darmondori</p>	<p>Hujayralarning bo'linishida qatnashuvchi fermentlar tarkibiga kiradi. Yetishmasligidan o'sish sekinlanishi, soch to'kilishiga sabab bo'ladi.</p>
	<p>Filloxinon, K₁ darmondori</p>	<p>Protrombin sintezi katalizator. Qon quyilishini boshqaradi.</p>
	<p>Nikotin kislota amidi, PP darmondori</p>	<p>Organizmدا kechadigan gidrirlash jarayonlarini boshqaradi. Yetishmasligi pellarga xastaligiga olib keladi.</p>
	<p>Foli kislota</p>	<p>Purin- va piramidin asoslarining sintezida qatnashadi. Yetishmasligi o'sishni buzilishi va kam qonlikka sabab bo'ladi.</p>

Hozirgi vaqtda har qaysi darmondori turli organizmlarda bir xil vazifani bajarishi isbotlangan.

Har qaysi darmondori organizmدا kechadigan kimyoviy jarayonlar uchun katalizator vazifasini bajaruvchi fermentlar faoliyatiga yordam beradi. Masalan, B₁ darmondori dekarboksillovchi fermentlar, B₅ darmondori atsillovchi, C darmondori oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etuvchi fermentlar faoliyatiga yordam beradi.

A, B, C, PP va boshqa darmondorilar hozirgi vaqtda sanoat miqyosida sintetik usullarda olinmoqda yoki tabiiy xomashyolardan konsentratlar ko'rinishida ajratib olinmoqda. Ular tibbiyotda darmondori yetishmasligi tufayli kelib chiqadigan turli kasalliklarni davolashda ishlatiladi. Masalan, A darmondori ko'rish qobiliyatini susayishida, B₁ darmondori beri-beri kasalligida, C darmondori singa xastaligini davolashda, chorchachilikda mahsuldorlikni oshirishda ishlatiladi. 20-jadvalda muhim darmondorilarning tuzilishi, nomi va qo'llanilish sohalari keltirilgan.

XIII bob

UGLEVODLAR

Tabiatda organik birikmalarning shunday katta bir guruhi mavjudki, ularning tarkibida uglerod atomi bilan suv ma'lum bir nisbatda bo'ladi, ya'ni $C_n(H_2O)_m$. Bular oksialdegidlar yoki oksiketonlarga o'z xususiyatlari bilan yaqin turadi.

Uglevodlar 2 katta guruhga bo'linadi: 1) monosaharidlar (monozlar) va 2) polisaharidlar (poliozlar). Polisaxaridlar o'z navbatida ikkiga – shakarsimon (oligosaxaridlar) va shakarga o'xshamagan polisaharidlarga bo'linadi.

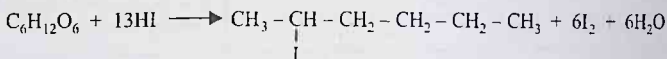
Monosaxaridlar (monozlar)

Monozlar uglevodlarning eng oddiy vakillari hisoblanadi. Tabiatda ikki xil monozlar keng tarqalgan: pentozalar – $C_5H_{10}O_5$ va geksozalar – $C_6H_{12}O_6$. Monozlar oksialdegid (aldozalar) va oksiketonlar (ketozalar) ko'rinishida mavjud bo'ladi.

Geksozalarning tabiatda ikki turi – glukoza va fruktoza keng tarqalgan. Glukoza oksialdegid, fruktoza esa oksiketon hisoblanadi.

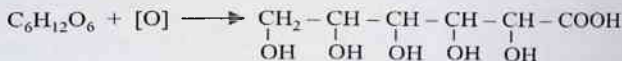
Monozlarning tuzilishi. Glukoza va fruktoza tuzilishini quyidagi reaksiyalar yordamida isbotlangan:

1. Glukoza va fruktoza vodorod yodid bilan qaytarilganda 2-yodgeksan hosil bo'ladi:



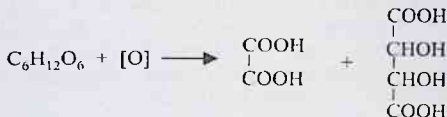
Bu glukoza va fruktoza molekulasining to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilganligini ko'rsatadi.

2. Glukoza oksidlanganda glukon kislotani hosil qiladi:



Bu reaksiya glukozaning tuzilishida aldegid guruhining borligini isbotlaydi.

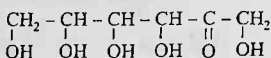
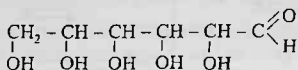
Fruktoza oksidlanganda vino va shavel kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



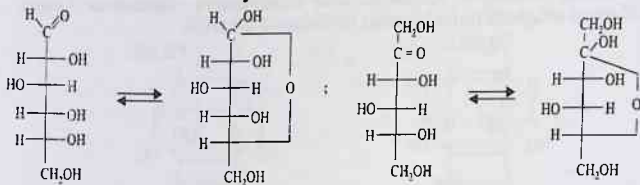
Bu fruktozaning tuzilishida keton guruhi borligini isbotlaydi.

Glukoza va fruktoza 5 molekula sirka anhidridi bilan ta'sir etib pentatsetil fruktozani va pentatsetil glukozani hosil qiladi.

Bu ularning molekulasida 5 ta gidroksil guruhi borligidan dalolat beradi. Yuqoridagilarga asoslanib, glukoza va fruktoza uchun quyidagi tuzilish formulalarini yozish mumkin:



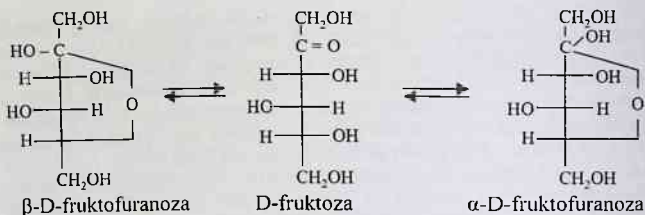
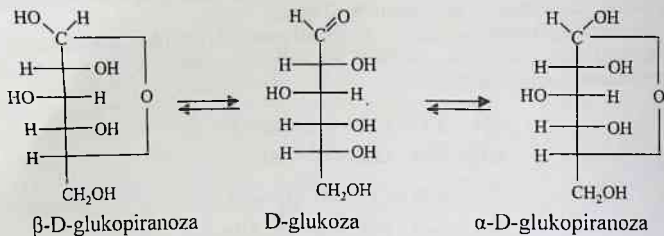
Yuqoridagi formulalarga ko'ra, glukoza va fruktoza aldegid hamda ketonlar xossalarini takrorlashlari kerak edi, lekin ular aldegid ketonlar uchun xos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarga kirishmaydi. Masalan, glukoza va fruktoza NaHSO_3 , fuksinsulfit kislota bilan reaksiyaga kirishmaydi. Glukoza va fruktozadagi 5 ta $-\text{OH}$ guruhi bir xil xususiyatga ega bo'lishi kerak edi. Lekin ulardagi bitta $-\text{OH}$ guruhi qolgan 4 tasidan farq qiladi. Glukozaga CH_3I va Ag_2O ta'sir ettirilganda pentametilglukoza hosil bo'lsa, CH_3OH va HCl ta'sir ettirilganda monometilglukoza hosil bo'ladi. Glukoza va fruktoza alkillinganda ulardagi aldegid va ketonlarga xos xususiyatlar yo'qoladi. Yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslanib glukoza va fruktoza molekularini yarim atsetallar ko'rinishida yozish mumkin bo'ladi:



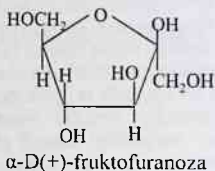
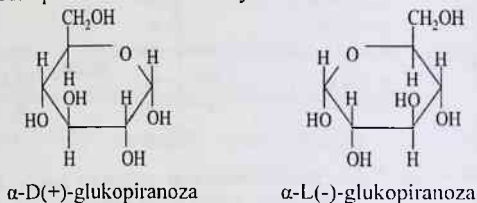
Yarimatsetallar α -, β -, γ - va δ -holatlardagi gidroksil guruhi hisobiga hosil bo'lishlari mumkin. δ -holatdagi gidroksillar hisobiga hosil bo'lgan yarimatsetallar barqaror bo'ladi. Karbonil guruhidagi kislorod va 5-uglerod atomidagi gidroksil vodorodi hisobiga hosil bo'lgan gidroksil guruhi glukozid gidroksili deyiladi. Agar glukozaning ochiq zanjirli tuzilishida 4 ta simmetrik uglerod atomi bo'lib, u 16 ta optik izomer hosil qila olsa, yarimatsetal shaklida 5 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lib, u 32 ta optik izomer hosil qila oladi.

6-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma piran, 5-a'zoli kislorodli geterotsiklik birikma furan deb atalganligi sababli glukoza va fruktozadan hosil bo'lgan siklik yarimatsetallarni nomlashda ularni piran yoki furanning

hosilalari deb qaraladi. Glukozid gidroksili yuqoridagi tetraedring o'ng tomonida bo'lsa α , chap tomonida bo'lsa β harflari bilan ko'rsatiladi:

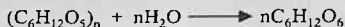
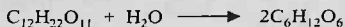


D va L harflari bu yerda konfiguratsiyani belgilaydi. «+» va «-» ishoralari esa burishni ifodalaydi. Monosaxaridlar molekulasini ifodalashda Xeurs taklif etgan istiqbolli formulalardan foydalanish mumkin:

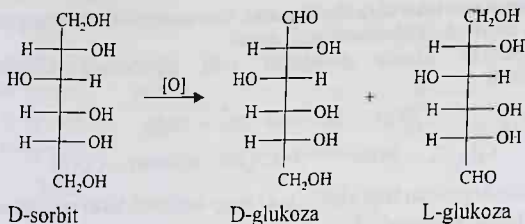


Monosaxaridlarning olinish usullari. Monosaxaridlar asosan tabiiy xomashyolardan olinadi.

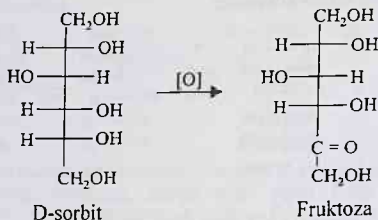
1. Di- va polisaxaridlar gidrolizlanganda monosaxaridlar hosil bo'ladi:



2. Ko'p atomli spirtlarni oksidlaganda monosaxaridlar hosil bo'ladi. Masalan, D-sorbit oksidlanganda qaysi CH_2OH – ni oksidlanishiga qarab D-glukoza yoki L-glukoza hosil bo'ladi:



D-sorbitni enzimlar ishtirokida oksidlanganda ketosorboza hosil bo'ladi:

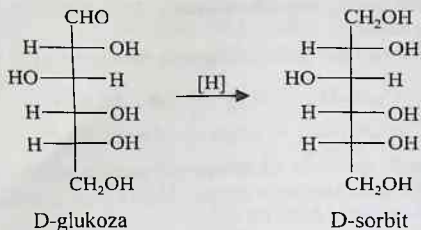


Bulardan tashqari, monosaxaridlarni oksinitril sintezi yordamida hosil qilish mumkin. Buni biz monosaxaridlarning kimyoviy xossalarida ko'rib o'tamiz.

Fizik xossalari. Monosaxaridlar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi shirin ta'mga ega. Optik jihatdan faol.

Kimyoviy xossalari. Monosaxaridlar spirtlarni, karbonilli birikmalarni va yarimatsetallarning xossalarini takrorlaydi.

1. Monosaxaridlarning qaytarilishi. Monosaxaridlar vodorod, lityum aluminid, natriy bor gidrid ta'sirida qaytarilganda ko'p atomli spirtga aylanadi.



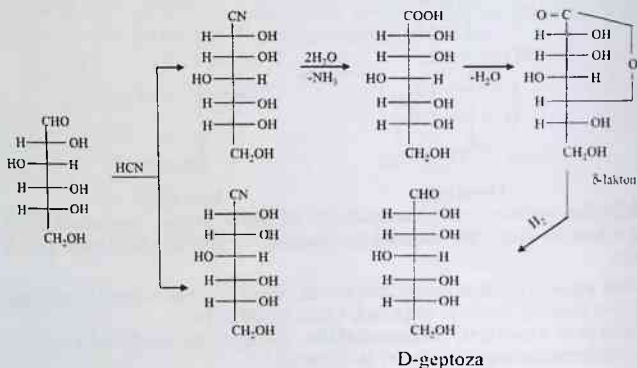
2. Monosaxaridlarning oksidlanishi. Monosaxaridlar oksidlanganda bir yoki ikki asosli oksikislotalarni hosil qiladi.

Oksidlovchi sifatida gipoxlorid yoki gipobromid kislotalardan foydalaniladi:

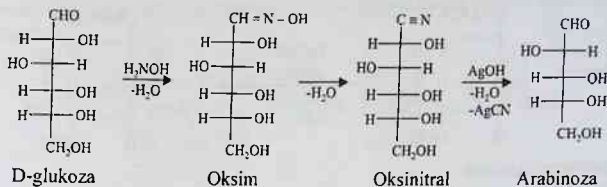


Ajralib chiqadigan HBr kaltsiy yoki bariy karbonat bilan neytrallanadi.

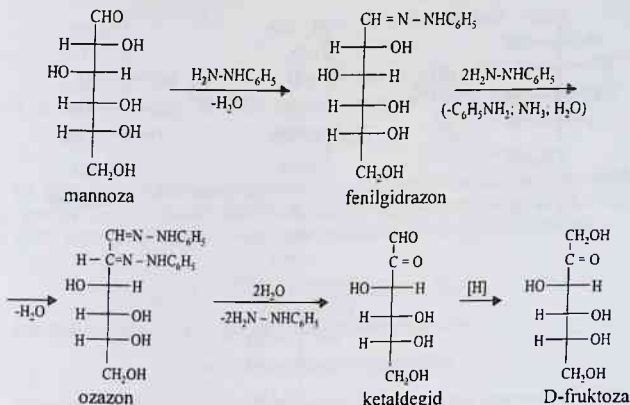
3. Oksinitril sintezi. Bu reaksiya yordamida quyi monosaxaridlardan yuqori monosaxaridlar hosil qilish mumkin. Buni glukozadan D-geptoza hosil qilish misolida ko'rib chiqamiz:



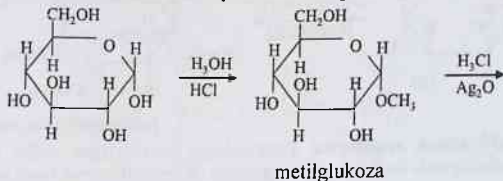
4. Gidroksilamining ta'siri. Bu reaksiya yordamida yuqori monosaxaridlardan quyi monosaxaridlarga o'tish mumkin bo'ladi:



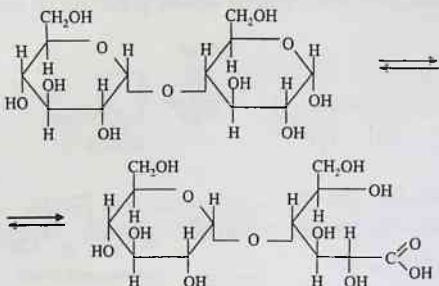
5. Fenilgidrazin ta'siri. Bu reaksiya yordamida aldozalardan ketozalarni hosil qilish mumkin:



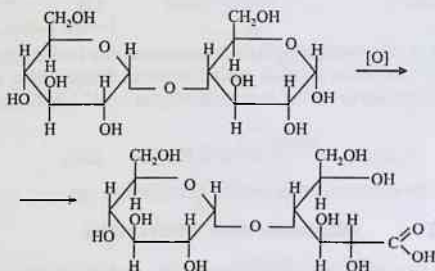
6. Alkillash reaksiyasi. Monosaxaridlar alkillinganda ular yarimatsetallar shaklida reaksiyaga kirishadi, ularga metil spirti bilan xlorid kislota aralashmasi ta'sir ettirilganda alkilling glukozid gidroksili hisobiga boradi. Metil xlorid bilan kumush oksidi aralashmasi ta'sir ettirilganda esa qolgan 4 ta gidroksil guruhi alkillingadi va pentametil-D-glukozani hosil qiladi:



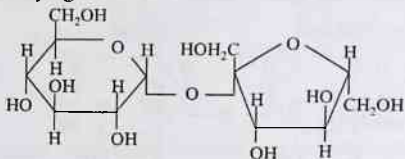
Qaytariladigan disaxaridlarga mal'toza misol bo'ladi (solod shakari):



Maltoza tautomeriyaga uchray oladi. Chunki efir bog' hosil bo'lishida faqat bitta glukozid gidroksili ishtirok etadi. U ochiq aldegid guruhini saqlaydi. Shuning uchun karbonil guruhi uchun xos bo'lgan reaksiyalarning barchasiga kirisha oladi:



Disaxaridlar orasida saxaroza (qand lavlagi shakari, shakar qamish shakari) tabiatda keng tarqalgan. U qand lavlagidan (quruq lavlagi tarkibida 28% gacha saxaroza bor), shakar-qamishdan olinadi. Saxaroza fruktoza bilan glukozadagi glukozid gidroksillari hisobiga suv chiqib ketishi natijasida hosil bo'lgan qaytarilmaydigan disaxarid:



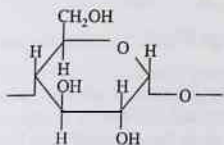
Saxaroza gidrolizlanganda glukoza va fruktoza hosil bo'ladi.

O'ngga buruvchi saxaroza gidrolizlanganda burish burchagini o'zgartiradi va chapga buruvchi fruktoza va o'ngga buruvchi glukoza aralashmasi hosil bo'ladi. Bu hodisaga inversiya deyiladi. Hosil bo'lgan aralashmani esa sun'iy asal yoki invert shakar deyiladi. Inversiya katalizatori bo'lib, fermentlar va kislotalar xizmat qiladi.

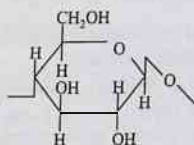
Shakarga o'xshamagan polisaxaridlar

Shakarga o'xshamagan disaxaridlardan kraxmal va selluloza tabiatda keng tarqalgan. Ular glukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Polisaxaridlarning molekulasida hosil bo'lishida glukoza va uglevodlardagi gidroksil guruhlari ishtirok etadi. Ayrim hollarda oltinchi gidroksil ham qatnashishi mumkin.

Kraxmal va selluloza ($C_6H_{10}O_5$) yoki $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ umumiy formula bilan ifodalanadi:



Kraxmal elementlar zvenosining tuzilishi

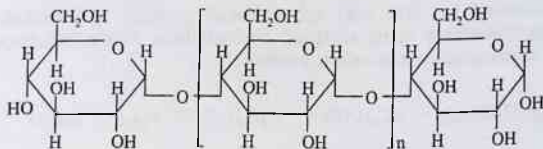


Selluloza zvenosining tuzilishi

Kraxmal o'simliklar (kartoshka, don mahsulotlari va boshqalar) da yig'ilgan. Texnikada kartoshka, bug'doy va jo'xoridan olinadi. Oq kukun modda. Qaytaruvchanlik xususiyatiga ega emas. Kraxmal gidrolizlanganda eriydigan kraxmal dekstrinlar, mal'toza hosil bo'ladi. Katalizator sifatida solod fermenti ishlatilsa mal'toza, sulfat kislota ishlatilsa glukozaga gidrolizlanadi.

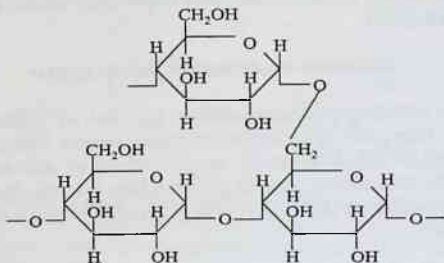
Kraxmal ikkita polisaxarid – amiloza (20 – 30%) va amilopektin (70 – 80%) dan tashkil topgan.

Amiloza 1,4-bog' bilan bog'langan bir necha yuz glukoza qoldig'idan tashkil topgan va tarmoqlangan emas:



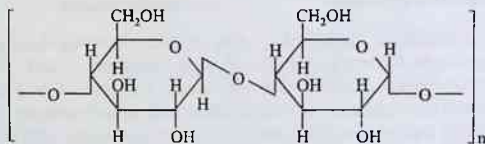
Amilopektin yuksak darajada tarmoqlangan molekula bo'lib, 20 dan 25 tacha α -1,4-bog' bilan bog'langan glukoza qoldig'idan tashkil topgan, ayrim zanjirlari α -1,6-bog'lar bilan bog'langan.

Amilopektin molekulasining tuzilishi:



Kraxmal oziq-ovqat mahsulotlari tarkibiga kiradi. Yelimlar tayyorlashda, glukoza olishda ishlatiladi.

Selluloza. Selluloza tabiatda keng tarqalgan. O'simlik to'qimalari sellulozadan tashkil topgan. Paxta, filtr qog'oz tarkibida 96% gacha selluloza bo'ladi. Yog'ochning asosiy qismini selluloza va lignin tashkil etadi:

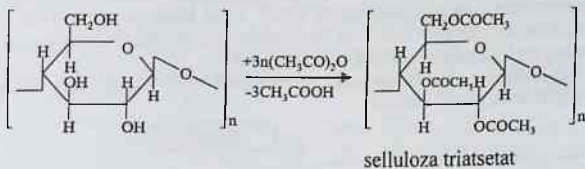
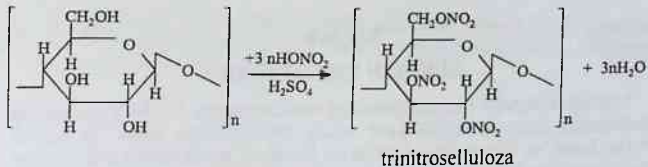


Selluloza gidrolizlanganda oraliq mahsulot orqali glukoza hosil bo'ladi.

Selluloza Shveytser reaktivi (mis oksidining ammiakdagi eritmasi)da, rux xloridning to'yinmagan eritmasida, konsentrlangan sulfat kislotada eriydi.

Sellulozadagi bir, ikki yoki uch gidroksil guruhini turli funksional guruhlarga almashtirib uning efirlarini, nitroselluloza, atsetat selluloza va selluloza ksantogenatini hosil qilish mumkin:





Trinitroselluloza tutunsiz porox tayyorlashda, dinitro- va nitro sellulozalar (koloksilin) esa nitrolaklar tayyorlashda, koloksilin bilan kanfora aralashmasi (1/3 nisbatda) selluloid deb atalib, kinolentalar, qo'g'irchoqlar tayyorlashda ishlatiladi. Shuning uchun selluloza xalq xo'jaligida katta ahamiyatga egadir.

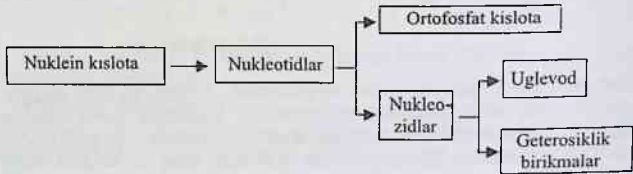
XIV bob

NUKLEIN KISLOTALAR

Nuklein kislotalar irsiy belgilarning nasldan-naslga o'tishida va oqsillar biosintezida katta ahamiyat kasb etadi. 1950-yillarga qadar ko'pchilik olimlar inson va hayvon organizmlarida boruvchi reaksiyalar tezligini, nasl belgilarining nasldan-naslga o'tishida (genetik axborot) asosiy rolni oqsillar emas, balki nuklein kislotalar bajarishi isbotlandi.

Nuklein kislotalar oqsillar kabi yuqori molekularli birikmalar bo'lib, ularning molekulasini aminokislotalardan emas, balki boshqa monomerlar – nukleotidlardan tuzilgan bo'ladi. Ular oqsillardan o'zlarining fizik-kimyoviy xususiyatlari va biologik ta'sirlari bilan farq qiladi.

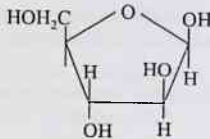
Nuklein kislotalar gidrolizlanganda uglevod, fosfor kislota va geterosiklik birikma (aglikonlar) hosil bo'ladi:



Nukleotidlardagi uglevodning tabiatiga ko'ra barcha nuklein kislotalar kimyoviy jihatdan farq qiladigan ikki turga – dezoksiribonuklein kislota (DNK) va ribonuklein kislotalarga bo'linadi. Barcha tirik organizmlarda nuklein kislotalarning ikki turi albatta ishtirok etadi. Faqat viruslardagina bir xil nuklein kislota bo'lishi mumkin.

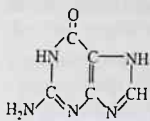
Dezoksiribonuklein kislotalar (DNK)

DNKlar dezoksiribonukleidlarning monomerlaridan tashkil topgan. DNKlarda uglevod komponenti sifatida β -fruktoza shaklidagi 2-dezoksi-D-riboza mavjud bo'ladi:



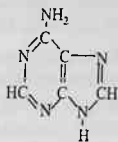
Dezoksiribonukleidlarda C_2 dagi glukozid gidroksipurin yoki pirimidin asoslari bilan, C_3 (yoki C_4)dagi gidroksillar esa fosfat kislota qoldig'i bilan efir hosil qilgan bo'ladi.

Juda ko'pchilik DNK nukleotidlarda aglikonlar sifatida ko'p tarqalgan geterotsiklik asoslar: purin hosilalari – adenin va guanin va pirimidin hosilalari – sitozin va timin ishtirok etadi.

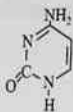


guanin

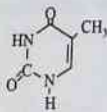
Purin asoslari



adenin



sitizin



timin

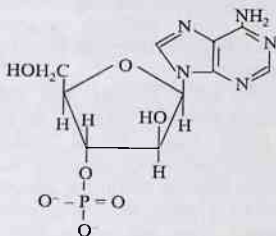
Piridin asoslari

Barcha hollarda tabiiy DNKlarda azotli asoslar dezoksiriboza qoldig'idagi glukozid gidroksili purin halqasidagi 9-holatdagi yoki pirimidin halqasidagi 3-holatdagi azot bilan bog'langan.

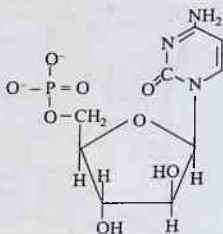
Yuqoridagi ko'rsatilgan asoslar va dezoksiriboza qoldiqlaridan tuzilgan birkamalar dezoksiribonuklezidlar yoki dezoksiribozidlar (adenilli, guanilli, dezoksiribonuklezid va h.k.) deb ataladi.

Dezoksiribonukletidlar tarkibidagi dezoksiribozakomponentining uchinchi yoki beshinchi gidroksilidagi fosfat kislotasi qoldig'i saqlagan birkamalarga dezoksiribonukletidlar yoki dezoksiribotidlar deyiladi. Agar fosfat kislotadagi ikkita vodorod hech nima bilan almashmagan bo'lsa, tegishli dezoksiribonukletidlarni dezoksiadenil kislotasi, dezoksiguanil kislotasi va h.k. deb ataladi.

Fosfat guruhining holatiga qarab monofosfatlar: 3-dezoksiadenil, 5-dezoksiadenil, 5-dezoksiguanil kislotasi va boshqalarga bo'linadi:



dezoksiadelozin-3-monofosfat

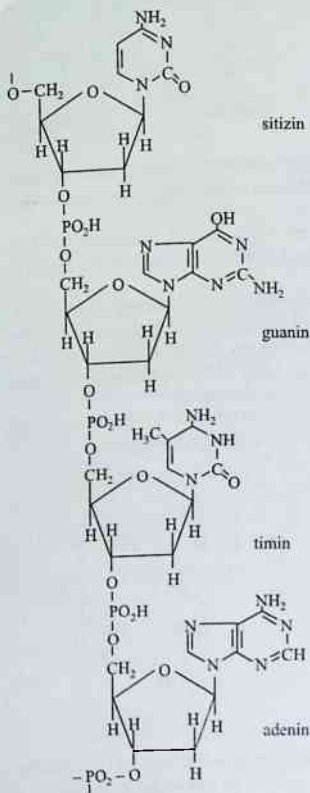


Dezoksitsitin-5-monofosfat

Dezoksiribonukletidlar bir-birlaridan o'zlarining azotli fragment (qoldiq)lari bilan farq qiladi. Har qaysi tabiiy DNK tarkibiga 4–5 xil nukleotidlar kiradi.

DNK zanjiridagi dezoksiribonukletidlar o'zaro fosfat ko'prigi orqali bog'langan. Fosfat guruhi (chekka guruhlardan tashqari) ikki tomonlama efir hosil qiladi. DNK zanjirining bir qismini ifodalash rasmda keltirilgan.

DNKning ikkilamchi tuzilishi bu uning molekulasidagi polinukleotid zanjirlarning fazoviy tuzilishidir. DNKning ikkilamchi tuzilishini 1953-yili J. Uotson va F. Krik taklif etdilar. Bunga asosan DNK molekulasi ikkita spiralsimon burilgan juda uzun polidezoksiribonukleotid zanjirlardan iborat. Bu spiralsimon zanjirlar umumiy o'q atrofida to'g'ri o'ralgan bo'ladi.



DNK zanjirining bir qismi

Har ikkala zanjirning geterohalqasi asoslari spiralning ichki qismiga joylashgan bo'lib, ular vodorod bog'lanishlar yordamida bir spiralni ikkinchi spiral oldida ushlab turadi.

Turli organizmlardagi tabiiy DNKlarni o'rganish, ular biologik va kimyoviy jihatdan bir xil emasliklarini va har bir alohida organizm uchun alohida, o'ziga xos DNK mavjudligini ko'rsatadi.

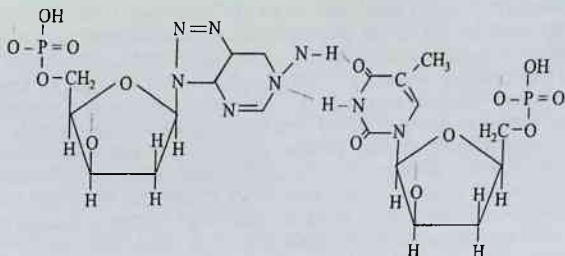
DNK dezoksiribonukleotidlarning nisbati turli organizmlarda turlicha bo'ladi.

DNK molekulasidagi nukleotidlarning qat'iy izchillik bilan ma'lum ketma-ketlikda bog'lanishi ularning birlamchi tuzilishini belgilaydi.

DNK monomolekular polimer zanjirining tuzilishi ularning kimyoviy jihatdan o'ziga xosligiga qaramay, barcha tirik jonzorlar uchun bir xil va umumiydir.

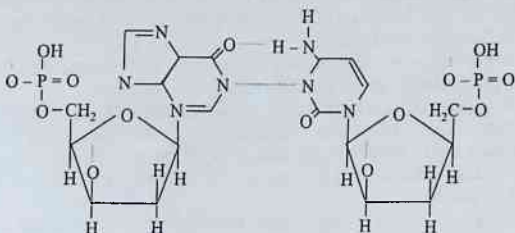
Barcha tabiiy DNKlar juda katta molekular massali birikmalar bo'lib, bir necha ming, hattoki million nukleotidlardan tashkil topgan bo'ladi.

Bunda birinchi zanjirning adeninli qoldiqlari ikkinchi zanjirning timinli qoldiqlari bilan bog'langan bo'lsa, birinchi zanjirning guaninli qoldiqlari boshqasining sitozinli qoldiqlari bilan vodorod bog'lanishlar orqali bog'langan bo'ladi.



Guanin qoldig'i

Sitizin qoldig'i



I Nukleotid zanjiri

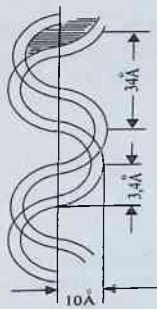
II Nukleotid zanjiri

Nuklein asoslarining komplementar juftlari

Birinci zanjirning purinli asoslariga hamma vaqt ikkinchi zanjirning pirimidinli asoslari mos keladi va aksincha, pirimidinli va purinli asoslarning aynan shunday juftlashishi DNK qo'sh spirallarining zanjir uzunligi bo'ylab bir xil diametr (1,8-2,0 nm) ga ega bo'lishini hamda mustahkamligini ta'minlaydi.

Adenin-timin va guanin-sitizin kabi asoslar jufti komplementar (o'zaro bir-birini to'ldiruvchi) asoslar deyiladi. Komplementar asoslarni saralab olish DNK va RNKlarning biosintezida hamma vaqt sodir bo'ladi.

Adenin bilan timin orasida ikkita vodород bog'lanish bo'lsa, guanin bilan sitozin orasida uchta vodород bog'lanish bor. Shuning uchun guanin – sitozin jufti birmuncha mustahkam va ixchamroq: uning geometrik o'lchami 1,08 nm, vaholanki adenin va timin juftining o'lchami 1,11 nm ga teng.



DNK molekulasining qo'sh spirali

Rasmda DNK qo'sh spiraling ko'rinishi keltirilgan. Unda o'q bo'ylab bir o'ram uzunligi 3,4 nm ga tengligi hamda bir o'ram uzunligida o'n juft komplementar asoslar joylashganligi ko'rsatilgan. Spiral bo'ylab joylashgan asoslar jufti orasidagi masofa 0,34 nm ga, spiral radiusi esa 1 nm ga teng.

Zanjirning komponentarligi DNK muhim funksiyalari – irsiy belgilarni saqlash va nasldan-naslga o'tkazishning kimyoviy asosini tashkil etadi.

Hujayra bo'linganda DNK ning qo'sh spirali yozilib (chuvalab) ikkita zanjirga bo'linadi. Har bir alohida zanjirda, matritsadagi kabi, komplementarlik nuqtayi nazarini hisobga olgan holda DNK zanjirining biosintezi boradi. Yangidan hosil bo'lgan zanjir dastlabki matritsaga aynan o'xshash emas, balki unga komplementardir. Natijada, DNKning yangi ikkita qo'sh spirali vujudga keladi, bu qo'sh spirallarning har biri bitta «eski» va bitta «yangi» sintezlangan zanjirlardan iborat. Ikkita bir xil qo'sh spiralli molekulaning hosil bo'lishiga olib keladigan DNK molekulasidan aniq nusxa ko'chirish jarayoni replikasiya deb ataladi.

Tirik organizmlarda DNK alohida tuzilishga ega. Bu tuzilish hujayra moddolari yadrosining asosi – xromatinni tashkil etadi.

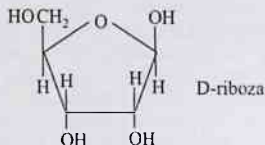
Ular xromoson ko'rinishida bo'lib, yuksak taraqqiy etgan organizmlarda hujayra yadrosida, ko'pchilik bakteriya va boshqa organizmlarda protoplazmada nukleotidlar ko'rinishida mavjud bo'ladi. Hromosoma DNK va oqsil molekulasidan tashkil topgan bitta ulkan kompleksga kiruvchi murakkab moddalardir.

DNKning hujayradagi biologik funksiyasi oqsillar sintezi vaqtida ularning tarkibini va irsiy belgilarini nasldan-naslga o'tishini boshqarishdan iborat.

DNKning roli birinchi marotaba bakteriyalar bilan o'tkazilgan tajribalarda isbotlangan.

Ribonuklein kislotalar (RNK)

RNKning monomeri bo'lib ribonukleotid xizmat qiladi. Barcha tabiiy RNKlar ribonukleotidlardagi uglevod komponenti sifatida β -furanazo shakldagi D-ribozani saqlaydi:



Ribonukleotidlarning qolgan tuzilishi dezoksiribozonukleotilarniki bilan deyarli bir xil. RNKdagi azot saqlovchi komponentlar har qaysi RNK uchun bir xil bo'lib, ular adeonin, guanin, uratsil, sitozin ko'rinishida bo'ladi. Ayrim bakteriyalarda uchraydigan RNKlarda metillangan purin va pirimidin hosilalari ham uchrashi aniqlangan.

Eruvchi RNK zanjiri qismini tuzilishi quyida keltirilgan

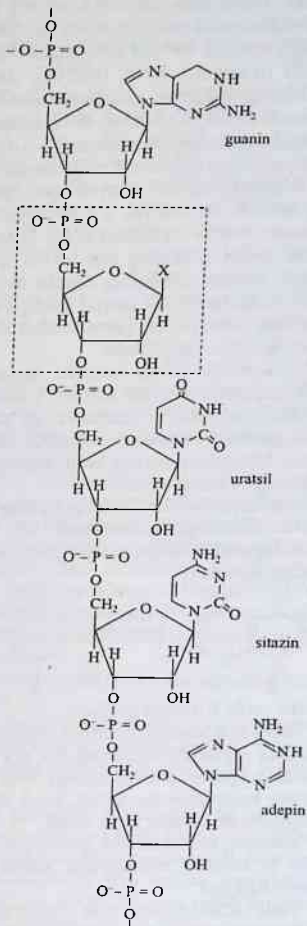
Dezoksiribozonukleotilar kabi RNKda ham azotli asoslar ribozadagi glukozid gidroksili bilan bog'langandir. Bog'lanish purin halqasidagi 9-holatdagi yoki pirimidin halqasidagi 3-holatdagi azot hisobiga hosil bo'ladi. Bunda tegishli ribonukleozid yoki ribozid hosil bo'ladi.

Fosfat kislotasi ribozadagi bo'sh gidroksil bilan eterifikatsiyalanib, tegishli nukleotidni hosil qiladi.

Fosfat kislotasi qoldig'ining joylashuviga qarab tegishli ribonukleozidlarning 2,3' va 5 monofosfatlari hosil bo'lishi mumkin. 3' va 5-ribonukleotidlarni tabiiy RNKlarning monomerlari deb qarash mumkin.

RNK va DNKdagi nukleotidlar orasidagi bog'lanish o'xshash va bir xildir. RNK zanjiri DNKniki kabi bo'lib, tarmoqlangan emas. Hamma hollarda bosh zanjiridagi nukleotidlar orasidagi bog'lanish fosfat ko'prigi orqali ribosa komponentining uchinchi va beshinchi gidroksili hisobiga hosil bo'ladi.

Turli organizmlardagi RNKlar biologik va kimyoviy jihatdan bir xil emas. Turli organizmlar hujayralaridagi RNKlarda nukleotidlar nisbati har xil bo'ladi.



RNK zanjiri eruvchi qismining tuzilishi

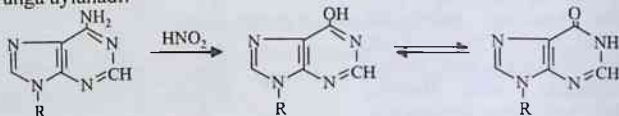
Har xil tirik jonzotda turli kimyoviy va biologik xususiyatga ega bo'lgan RNK makromolekulasi yig'indisi mavjud bo'ladi. Tirik hujayra tarkibida har xil RNK mavjud bo'lishi aniqlangan. Ular turiga ribosomal RNK (r-RNK), eruvchi (transport) RNK (t-RNK), xabarchi RNK (i-RNK) kiradi. Bu RNKlarning nukleotid tarkibi turlichadir. Hujayralardagi RNKning asosiy massasini (80–85%) r-RNK tashkil etadi. U katta molekular massaga ega bo'lib, uning molekular massasi 0,5–1,5 mln.ni tashkil etadi. r-RNKning turli organizmlardagi nukleozid takibi bir-biriga juda yaqin.

DNKning yozilgan (chuvalangan) zanjirida i-RNK molekulasining sintezi sodir bo'ladi. Bu i-RNK, o'z navbatida, sitoplazmada oqsilning biosintezi uchun matritsa bo'lib xizmat qiladi. O'z-o'zidan tushunarliki, vujudga kelgan i-RNK zanjiri DNKning shu i-RNK sintezlangan zanjiriga komplementar bo'ladi. Bundan DNKdagi adenin asosiga RNKdagi uratsil asosi to'g'ri keladi. RNK zanjirida uglevod qoldig'i sifatida esa ribozadan foydalanadi.

i-RNK sintezi aslida genetik axborotni DNKdan i-RNKga ko'chirib olish, ya'ni transkripsiya qilishdir.

Nukleotidlar ketma-ketligini saqlagan holda uni aniq transkripsiya qilish genetik axborotni xatosiz o'tkazishning garovi (kafolatidir). Biroq DNKdagi nukleotidlar ketma-ketligi har xil omillar ta'sirida o'zgartirilishi (ya'ni genetik dasturning o'zgarishi) mumkin. Bu hodisani mutatsiya deb ataladi. Mutatsiyaning eng ko'p tarqalgan turi – juft asoslardan birortasining boshqasiga almashtirishdir.

Mutatsiya sodir bo'lishining boshqa sabablaridan yana biri – bu kimyoviy omillar. Shuningdek, nurlanish har xil turlarining ta'siridir. Masalan, adenozinga nitrit kislota ta'sir ettirilsa, adenin asosidagi aminoguruh gidroksil guruhga aylanadi:



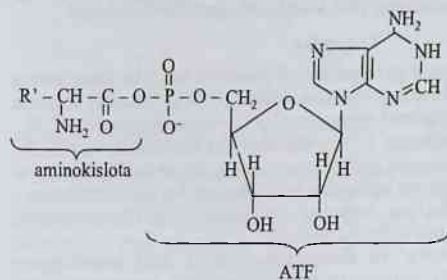
Bu yerda R-riboza qoldig'i

Natijada adenozin nuklozidi inozin nuklozidiga o'tadi. Inozin nukleozidi tarkibida giposantin saqlanadi. Bu, o'z navbatida, DNKdagi komplementar asoslar juftining almashinishiga olib keladi. Chunki adeninli nukleotid timinga komplementar bo'lib, hosil bo'lgan inozin esa faqat sitozin bilan komplementar asoslar hosil qiladi.

Mutagen moddalar deb ataladigan har xil kimyoviy birikmalar ta'sirida sodir bo'ladigan mutatsiyalar naslni boshqarish va yaxshilashda katta ahamiyatga ega.

Turli RNKlarning tirik hujayradagi biologik bajaradigan vazifasi oqsillarning sintezi bilan bevosita bog'liqdir. Ribosan protoplazmalarida boradigan biosintez jarayoni aminokislotalarning maxsus ferment

tizimi yordamida foydalanishdan boshlanadi. Bu fermentlar tizimini aminokislotalarni faollangan shaklga o'tishida, masalan, aminokislota va adeninrifosfat kislotasi (ATF)dan aminoatsiladeninlar hosil bo'lishida katalizator vazifasini bajaradi.



Aminokislotalarning bu faollangan shakli t-RNK bilan birikadi. t-RNK har qaysi aminokislotalar uchun maxsus bo'ladi va ribosomaga, oqsil sintez qilinyotgan joyga olib boradi. O'sha joyga DNKdan juftlashish orqali hosil bo'lgan i-RNK ham borib tushadi.

i-RNKning hosil bo'lishi uchun DNK matritsa vazifasini bajaradi. i-RNK esa oqsil molekullari uchun matritsa vazifasini bajaradi. t-RNK tomonidan olib kelinayotgan aminokislota qoldiqlarining birikish tartibi i-RNKdagi turli nukleotidlarning ma'lum holati bilan belgilanadi.

60% r-RNK va 40% oqsildan tashkil topgan ribosomalar i-RNK zanjiri bo'ylab harakat qiladi. Bunda t-RNK sintez joyiga kerakli aminokislotalarni olib boradi va uni i-RNK zanjirida ma'lum tartibda bog'lanishini boshqaradi. r-RNK oqsil sintezida bevosita ishtirok etmaydi, u ribosomani i-RNKga birikishiga yordam beradi. Hozirgi vaqtda i-RNK molekulasiga oqsil sintezi vaqtida aminokislotalarning birikish tartibi aniqlangan. Masalan, i-RNK qismidagi guanin-sistezin-sitozin, guanin-sistezin-guanin, guanin-sitozin-uratsil ketma-ketlik oqsil sintezida alanini, tsitozin-adepin-adenin, sitozin-adenin-guanin esa gletsinni biriktirib oladi.

Nuklein kislotalar ishtirokida boradigan barcha jarayonlar vaqtida maxsus fermentlar katalizator vazifasini o'taydi.

Oqsil sintezi tabiatdagi, hujayra metabolizmdagi eng muhim jarayon hisoblanadi. Oqsilsiz yer yuzida birorta tirik jonotning bo'lishi mumkin emas. Eng oddiy bakteriyalar hujayralarida 3000 xildan ortiq oqsil, birinchi navbatda, fermentlar ishtirok etadi.

Har qaysi oqsil sintezida alohida gen-DNK molekulasining segmenti ishtirok etadi. Bular alohida RNK matritsasidan va t-RNK to'plamidan iborat bo'ladi va ularning har qaysisi faqat bitta aminokislotalarni uzatadi. Shunday qilib, mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan i-RNKlar soni oqsillar soni ($10 \cdot 10^6$ atrofida), mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan t-RNKlar soni oqsil sintezida qatnashayotgan aminokislotalar soni bilan aniqlanadi.

Hozirgi vaqtda yuzga yaqin tashuvchi RNK (t-RNK)larning, 20dan

ortiq r-RNK va 5–6 ming nukleotid saqlovchi 3 ta DNKning va juda ko'p genlarning birlamchi tuzilishi aniqlangan.

Amerikalik olim, 2 marta Nobel mukofotining sovrindori Gobind Korana tomonidan nuklein kislotalarning to'liq sintezi amalga oshirilgan. Bu XX asrdagi kimyo va biologiya sohasidagi eng yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi.

Terpenlar

Alitsiklik birikmalar qatoriga terpenlar deb ataluvchi tabiiy birikmalarning katta guruhi mansubdir. Bu guruh uglevodorodlari (C_5H_8)_{2n} umumiy formula bilan ifodalanadigan moddalarni terpenlar, $C_{15}H_{24}$ – seskviterpenlar, $C_{20}H_{32}$ – diterpenlar, $C_{30}H_{48}$ – triterpenlar, $C_{40}H_{64}$ – tetraterpenlar deb ataladi va h.k. Bu moddalarning barchasi «izopren qoidasi» bo'yicha tuzilgan bo'lib, har qaysi birikma molekulasini n ta izopren bo'lagidan tashkil topgan deb qarash mumkin.

Terpen uglevodorodlaridan ularning hosilalari – spirtlar, karbonil birikmalar va boshqalar hosil qilinishi mumkin.

Terpenlar, seskviterpenlar va diterpenlar o'simlik efiri mummlarining asosiy qismini tashkil etadi. Triterpenlar saloinlar tarkibida, tetraterpenlar esa tabiatda ko'p uchraydigan karatinoidlar tarkibida bo'ladi.

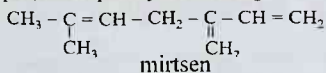
Tuzilishiga ko'ra hamda molekulasidagi sikllarning soniga ko'ra terpenlar to'rt guruhga bo'linadi:

- 1) ochiq zanjirli terpenlar (molekulasida ikkita yoki uchta qo'shbog' bo'ladi);
- 2) bir halqali terpenlar (molekulasida bitta halqa va ikkita qo'shbog' bo'ladi);
- 3) ikki halqali terpenlar (molekulasida ikkita halqa va bitta qo'shbog' bo'ladi);
- 4) uch halqali terpenlar (molekulasida uchta halqa bo'ladi)

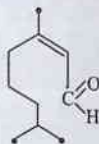
Terpenlar tabiatda igna bargli daraxtlarning sharbati va qatronida, shuningdek, qator o'simliklarning efir moylarida uchraydi. Efir moylari kimyoviy jihatidan bir xil emas. Efir moylari tarkibida terpenlar bilan bir qatorda spirtlar, aldegid, keton va boshqa organik birikmalar ham mavjud bo'ladi.

Ochiq zanjirli terpenlar

Ochiq zanjirli terpenlarga xmel moyida uchraydigan mirtsen, atirgul moyida uchraydigan geraniol spirt, marvaridgul hidini eslatadigan linalool spirt, evkalipt moyida bo'ladigan sitral va boshqalar misol bo'ladi:



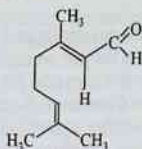
Sitral $C_{10}H_{16}O$ – atsiklik monoterpen bo'lib, uning uglerod skleti «boshi», «dumiga»



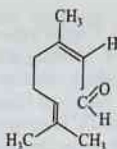
tipi bo'yicha birikkan ikkita izopren qoldig'idan tuzilgan:

Sitral ko'pchilik efir moylarida uchraydi. U, ayniqsa, limon moyida ko'p miqdorda bo'ladi. Sitral uchun geometrik

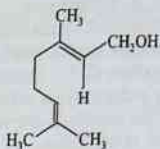
izomeriya mavjud bo'lib, uning ikkita π -diastereoizomeri – sitral va vitral ma'lumdir:



sitral a, geranial
(trans-izomer)



sitral b, neral
(sis-izomer)

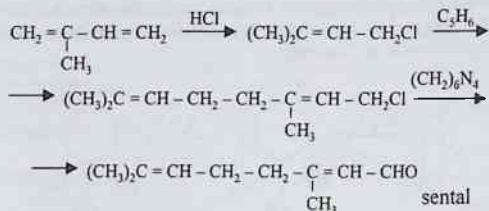


geraniol spirti

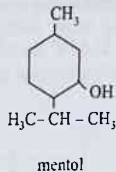
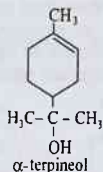
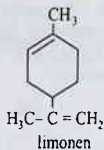
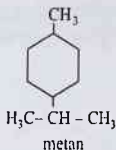
Sitral geraniol spirtining oksidlanish mahsuloti hisoblanadi. Sitral o'tkir limon hidli moy bo'lib, tibbiyotda ko'z kasalliklarini davolashda, og'riqni qoldiruvchi va yallig'lanishni davolovchi vosita sifatida qo'llaniladi. Undan tashqari, u parfyumeriyada keng ishlatiladi. U A darmondorini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qiladi.

Keyingi yillarda sitralni sintetik usulda olish yo'llari yaratildi. Bu usullardan seskvi va, umuman, politerpenlar olishning eng oddiyisi izoprenni uning gidrokloridi bilan telomerlash reaksiyasi hisoblanadi.

Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Bir halqali terpenlarni mentanning hosilasi deb qarash mumkin. Shuning uchun ularni mentan qator terpenlari deb ataladi:



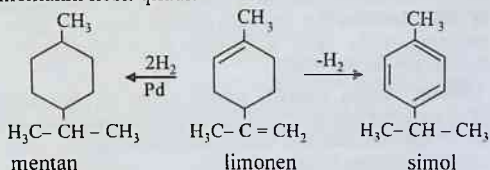
Bu guruh terpenlaridan tabiatda limonon uglevodorodi, terpineol va mentol spirtlari keng tarqalgan.

Limonen molekulasida ikkita qo'sh bog' bo'lib, ulardan biri halqadir. Birinchi qo'sh bog' birinchi va ikkinchi uglerod atomlari orasida, ikkinchisi esa yon zanjirda joylashgan.

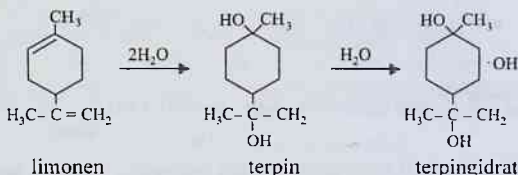
Limonen tuzilishi rus olimi E.E. Vagner tomonidan aniqlanilgan. Limonen molekulasida bitta xirallik markazi bor. Shuning uchun u bir juft enantiomerlar ko'rinishida uchraydi. (+) limonen apelsin, selderey va zira moyida, (-) limonen esa limon va archa moyida uchraydi. Ratsemat limonen dipenten deb atalib, uni olish uchun ikki molekula izoprenni 300°C katalizator ustidan o'tkaziladi.

Dipenten skipidarning ba'zi bir turlarida, masalan, fransuz skipidarida bo'ladi. Shuningdek, kauchuk quruq haydalganda ham dipenten hosil bo'ladi.

Dipenten platina yoki palladiy katalizatorligida disproporsiyalangananda aromatik uglevodorod – sinolin, shu katalizatorlar ishtirokida gidrogenlanganda esa mentanni hosil qiladi:



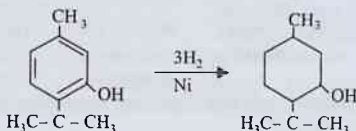
Dipentenga yoki limonenga suv biriktirilganda ikki atomli spirt – terpen hosil bo'ladi. U bir molekula suv bilan kristallanib, terpingidratni hosil qiladi. Terpingidrat tibbiyotda qo'llaniladi:



Terpin yoki terpingidratni sulfat yoki fosfat kislotasihtirokida degidratlanganda – terpineollar aralashmasi hosil bo'ladi. Ular parfyumeriyada ishlatiladi.

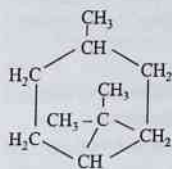
Yalpiz moyi tibbiyot va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladigan mentolni saqlaydi. U 42°C da suyuqlanadi va yalpiz hidiga ega.

Mentolni timolni gidrogenlab olish mumkin:

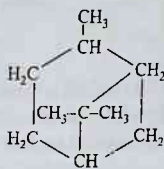


Ikki halqali terpenlar

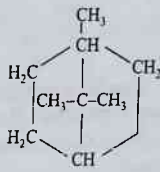
Ikki halqali terpenlar uch guruhga – karan, pinan va bornan qator terpenlarga bo‘linadi:



karan



pinan



bornan

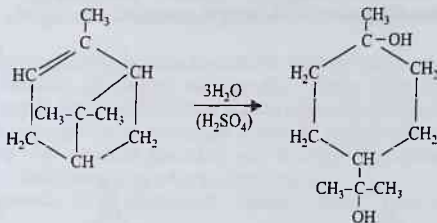
Ikki halqali terpenlarning eng ahamiyatlisi – pinan guruhiga kiradigan pinenlardir.

Pinen – qo‘shbog‘ning joylashuviga ko‘ra α - va β -pinenlar mavjud bo‘lib, ular terpentin moyining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Pinen skipidarlarining asosiy qismini tashkil etadi. U 156°C qaynaydi.

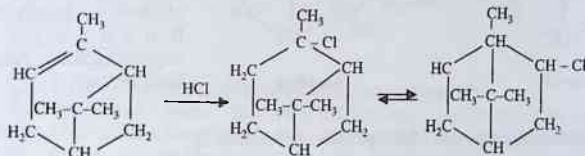
Skipidar igna bargli daraxtlar qatronidan haydash orqali olinadi. Skipidar etiruvchi sifatida terpingidrat va kanforani olishda ishlatiladi.

Pinen reaksiyalar vaqtida izomerlanib ketadi yoki uning halqasi ochiladi.

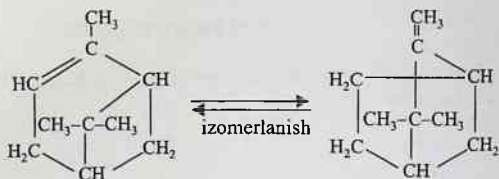
1. Pinenga sulfat kislota ishtirokida suv biriktirilganda terpingidratni hosil qiladi:



2. Pinenga past haroratda vodorod xlorid bilan ta‘sir etilganda juda ham beqaror bo‘lgan pinengidroxlorid (I) hosil bo‘ladi. U oddiy haroratda bornilxloridga (II) o‘tadi:

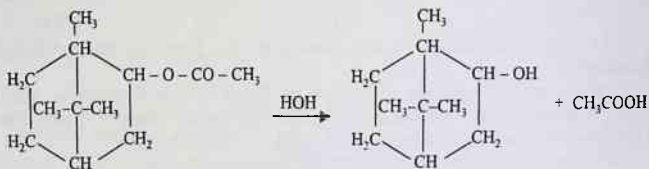


3. Pinen bug'i katalizator ustidan o'tkazilganda kamfen hosil qilib izomerlanadi:

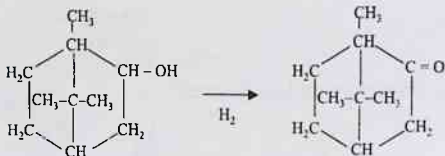
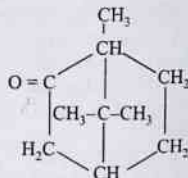


Kamfan guruhiga kiruvchi ikki halqali terpenlarning muhim vakili borneol spirti hisoblanadi. Borneolni kamfora daraxti efiri moyidan olinadi.

Pixta daraxti moyida bornilatsetat (I) bo'ladi. Uni gidrolizlab borneol (II) olinadi:



Kamfora. Kimyoviy jihatdan kamforaning kislorodli hosilasi – ikki halqali ketondir:



Borneol

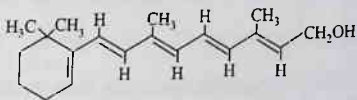
Kamfora

Kamfora – 179°C da suyuqlanadigan kristall modda. O'ziga xos hidga ega. Skipidarlardan olinishi mumkin. Borneolni degidrirlaganda ham hosil bo'ladi:

Kamforani kamfenni oksidlab ham olish mumkin.

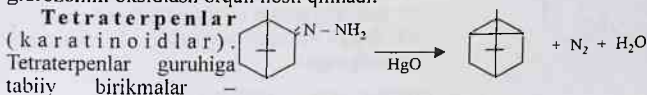
Kimyoviy o'zgarishlar vaqtida kamfora ketonlar xossalarini takrorlaydi. Kamfora selluloid ishlab chiqarishda, poroxlarga barqarorlovchi qo'shimcha sifatida va tibbiyotda ishlatiladi.

4. Diterpenlar. Diterpenlarga A_1 darmondori yoki retinol misol bo'ladi. A_1 darmondori o'sish, rivojlanish darmondorisi hisoblanadi. Tabiiy A_1 darmondorining yon zanjiri boshidan oxirigacha transkonfiguratsiyaga ega:



A_1 darmondori o'simliklarda tayyor holda saqlanmaydi. U sutda, sariyog'da, tuxum sarig'ida, ayniqsa baliq moyida va hayvonlar jigarida ko'p miqdorda bo'ladi. Toza A_1 darmondori moylarda oson eriydigan, sariq rangli kristall modda. Ovqatda A_1 darmondori yetishmaganda organizmning o'sishi, rivojlanishi to'xtaydi, kishi vazni kamayib ketadi, ko'zning muguz pardasi – eng ustki tiniq pardasi qovjirab qoladi, kasalliklarga qarshilik ko'rsatish qobiliyati susayadi. A_1 darmondori yetishmaganda shabko'rlik boshalanadi.

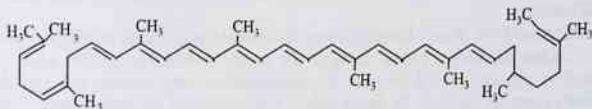
5. Triterpenlar. Triterpenlarga tritsiklen misol bo'ladi. Tritsiklen kamfora gidrozonini oksidlash orqali hosil qilinadi:



karatinlar mansubdir. Ularga sterinlar, ayrim darmondorilar va gormonlar ham yaqin turadi.

Karatinoidlar – tabiiy pigmentlar bo'lgan moddalar bo'lib, tuzilishi jihatdan sabzi va boshqa o'simliklarda, shuningdek karatinoidlar, odatda, murakkab aralashmalar holida uchraydi. Karatinoidlar molekulasida qator oralatma qo'sh bog'lar bo'lishi sababli ular polienlar turkumiga kiritiladi. Karatinoidlarga uglevodorodlar, ularning oksi- va okso hosilalari, oksi hosilalarining efrirlari hamda kislotalar sinfiga kiradigan 60 dan ortiq moddalar kiradi.

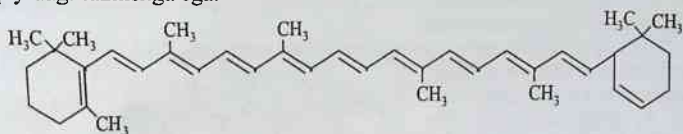
Karitinlar $C_{40}H_{55}$ formula bilan ifodalanadi. Masalan, likoin quyidagi tuzilishga ega:



Likolin pomidorning rangini hosil qiladigan pigmentdir.

Karotin birinchi marta 1831-yilda qizil kristall holida sabzidan ajratib olingan. U ko'pchilik mevalarda, sutda, sariyog' tarkibida uchraydi. Sabzidan ajratib olingan sof modda bo'lmay α -, β - va γ -karotinlar aralashmasidan

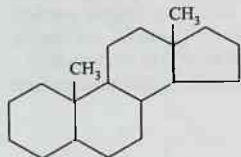
b at bo'ladi. Aralashmada β -karotinning miqdori 85% ni tashkil etadi. U quyidagi tuzilishga ega:



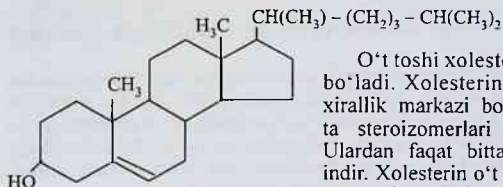
Karotinning ahamiyati juda katta bo'lib, ular organizmda karotinaza fermentlari ta'sirida A_1 darmondorini hosil qiladi.

6. Steroidlar. Steroidlar quyidagi keltirilgan politsiklik sistemaning hosilari bo'lib, ularga xolesterin, o't kislotalari, jinsiy gormonlari, adenokortinoid gormonlar, D darmondori va ayrim yurak zaharlari misol bo'ladi:

Steroidlarni nomlash uchun ma'lum qoidalar ishlab chiqarilgan bo'lib, ular biokimyo kursida o'rganiladi.



Xolesterin barcha jonzoatlarning to'qimalarida, ayniqsa nerv to'qimalarida ko'p miqdorda uchraydi. Xolesterin biologik membranalar tarkibiga kiradi. U birinchi marta o't toshidan ajratib olingan (grekcha *chole* – o't degan ma'noni anglatadi). U quyidagi tuzilishga ega:



O't toshi xolesteringa ayniqsa boy bo'ladi. Xolesterin molekulasida 8 ta xiralik markazi bo'lib, uning $2^8=256$ ta stereoizomerlari bo'lishi mumkin. Ulardan faqat bittasi tabiiy xolesterindir. Xolesterin o't kislotalari va jinsiy gormonlar biosintezida oraliq modda bo'lib xizmat qiladi. Qonning tarkibida

holesterin miqdori ko'payishi arterosklerozning boshlanayotganligidan dalolat beradi.

D darmondori. Raxit kasalligining rivojlanishining oldini oladigan, tuzilishi jihatdan bir-biriga yaqin bo'lgan bir necha moddalar bo'lib, ular D_2 darmondori guruhiga birlashtirilgan. D_2 darmondori eng ahamiyatli bo'lib, tibbiyotda keng qo'llaniladi. D_2 darmondori sutda, saryog'da, tuxum sarig'ida, ayniqsa baliq moyida eng ko'p bo'ladi. Uni ergosteriyaga ultrabinafsha nurlar ta'siri ettirib olish mumkin. Shuning uchun inson terisi ultrabinafsha nurlar bilan nurlanganda ham undagi ergosterin D_2 darmondoriga yoki unga yaqin moddalarga aylanadi deb faraz qilinadi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Петров А.А., Баян Х. Б., Трошенко А. Т. «Органическая химия». Изд-во. М: «Высшая школа», 1981 й.
2. Миркомиллов Т., Юсупов Д. Органик кимё 1,2-кисм. Т: «Фан» 1995 й.
3. Хасанов М., Соттикулов А.А. Органик кимё. Т: «Ўзбекистон» 1996 й.
4. Максумов А.Г., Нурмухаммедов М.М. Биорганик кимё. Т.: «Ибн Сино». 1993 й.
5. Химия в действии. Вайсбергер Г. М.Ж. М.: «Химия», 1991. 2 тома.

MUNDARIJA

So'zboshi.....	3
Kirish.....	4
I bob Organik kimyo fani, uning rivojlanish tarixi, mustaqil fan sifatida	
agralib chiqish sabablari	4
Organik birikmalarning xomashyo manbalari	8
Organik kimyoning nazariy asoslari.....	10
Gibridlanish haqida tushuncha.....	14
Organik birikmalar orasida boruvchi jarayonlarning sinflanishi	16
Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi.....	17
Molekulalarni reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyatini belgilovchi omillar	18
Organik birikmalarning sinflanishi	20
II bob. Uglevodorodlar	22
Alkanlar. To'yingan uglevodorodlar	22
To'yinmagan uglevodorodlar	36
Etilen uglevodorodlari (alkenlar, olefinlar).....	36
Dien uglevodorodlari (alkadienlar).....	48
Atsetilen uglevodorodlari (alkinlar).....	51
Sikloalkanlar	58
Aromatik uglevodorodlar.....	65
Benzol halqasida o'rin olish qoidasi	76
Jipslashgan ko'p yadroli uglevodorodlar	78
Naftalin halqasida yo'naltirish qoidasi	81
Anratsen	82
III bob. Uglevodorodlarning galogenli hosilalari	85
To'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalari	85
To'yinmagan uglevodorodlarning ikki va ko'p galogenli hosilalari.....	91
To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari	93
Aromatik birikmalarning galogenli hosilalari.....	95
IV bob. Bir va ko'p atomli spirtlar	100
To'yingan bir atomli spirtlar	100
Ikki atomli spirtlar (glikollar)	106
Uch atomli spirtlar	109
To'yinmagan bir va ko'p atomli spirtlar	112
Aromatik oksibirikmalar	113
Fenollar	114
Aromatik spirtlar.....	124
V bob. Aldegid va ketonlar	126
To'yingan aldegid va ketonlar.....	126
To'yinmagan aldegid va ketonlar.....	136
Aromatik aldegid va ketonlar.....	138
Xinonlar haqida tushuncha	146
VI bob. Bir va ko'p asosli karbon kislotalar va ularning hosilalari	149
To'yingan bir asosli karbon kislotalar.....	149
To'yinmagan ikki asosli kislotalar.....	156
To'yinmagan bir va ko'p asosli kislotalar	159

	162
Galogen almashgan kislotalar	165
Aromatik karbon kislotalar	165
Bir asosli aromatik kislotalar	170
Ikki asosli aromatik kislotalar	172
VII bob. Azotli organik birikmalar	172
Nitrobirikmalar	174
Aromatik nitrobirikmalar	175
Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar	179
Nitroguruhi yon zanjirida joylashgan nitrobirikmalar	180
Aminobirikmalar	183
Aromatik aminobirikmalar	184
Aminoguruhi benzol halqasida joylashgan aminobirikmalar	191
VIII bob. Aromatik sulfokislotalar	194
IX bob. Diazo- va azobirikmalar	199
X bob. Aralash funksiyali birikmalar	199
Oksikislotalar	201
Optik izomeriya haqida tushuncha	204
Aldegido- va ketonokislotalar	208
Oksialdegidar va oksiketonlar	210
Aminokislotalar	216
XI bob. Geterosiklik birikmalar	218
Besh a'zoli, bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar	238
Ko'p geteroatomli besh a'zoli geterotsiklik birikmalar	242
Bir geteroatomli olti a'zoli geterotsiklik birikmalar	257
Ikki geteroatomli olti a'zoli geterotsiklik birikmalar	260
XII bob. Biorganik kimyo asoslari	260
Oqsillar	268
Polipeptidlar va oqsillarning sintezi haqida tushuncha	270
Fermentlar	271
Darmondorilar. Kof fermentlar	274
XIII bob. Uglevodlar	274
Monosaxaridlar (monozlar)	281
Oligosaxaridlar. Disaxaridlar	283
Shakarga o'xshamagan polisaxaridlar	286
XIV bob. Nuklein kislotalar	286
Dezoksiribonuklein kislotalar (DNK)	290
Ribonuklein kislotalari (RNK)	294
Terpenlar	294
Ochiq zanjirli terpenlar	297
Ikki halqali terpenlar	301
Foydalanilgan adabiyotlar	

Dilmurod Yusupov
Sadriddin Maxamatdinovich Turobjonov
Xasan Ergashevich Qodirov
Abduvaxob Ikromov
Abduxamid O'tkurovich Karimov

ORGANIK KIMYONING
BOSHLANG'ICH ASOSLARI

Oliy o'quv yurtlari uchun o'quv qo'llanma

Muharrir *X. Po'latxo'jayev*
Sahifalovchi *H. Safaraliyev*
Musahhah *B. Tuyogov*

Litsenziya AI № 190. 10.05.2011-y
Bosishga ruxsat etildi 17.07.2011. Bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$.
Ofset qog'ozi. TimesUz garniturası. Shartli bosma t. 19,0.
Nashr t. 19,0. Adadi 500 nusxa.
Buyurtma № 09/05.

«Tafakkur-Bo'stoni» nashriyoti.
Toshkent, Yunusobod, 9-mayze, 13-uy.

«TAFAKKUR» nashriyoti bosmaxonasida chop etildi.
Toshkent, Chilonzor ko'chasi, 1-uy.