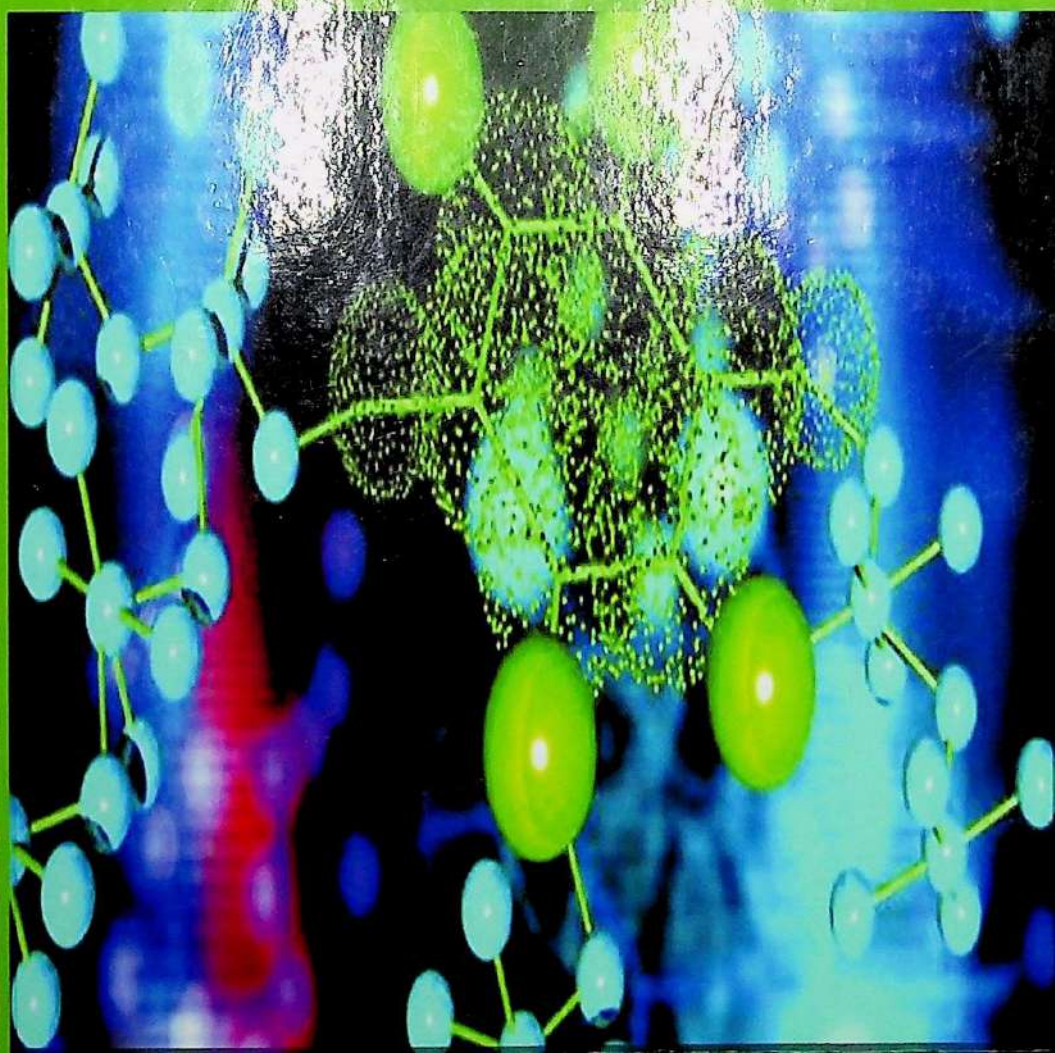


24
H-98

O'.CH.AXMEDOV, N.B.CHORIYEVA, M.J.ABDUVALEVA

ORGANIK KIMYO



A-98

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
TERMIZ MUHANDISLIK-TEKNOLOGIYA INSTITUTI

O'.Ch.Axmedov, N.B.Choriyeva, M.J. Abduvaliyeva

ORGANIK KIMYO

(Kimyoviy texnologiya ta'lim yo'nalishi talabalari uchun o'quv qo'llanma)

TERMIZ DAVLAT MUHANDISLIK VA
AGROTEKNOLOGIYALAR UNIVERSITETI
AXBOROT-RESURS MARKAZI

INV. №

148

09 - 01 2025 yil

TERMIZ MUHANDISLIK-
TEKNOLOGIYA INSTITUTI
AXBOROT-RESURS MARKAZI

INV. №

22297

29 - 02 2024 y

UDK 547(075.8)
BBK 24.2ya73 A 90

“Organik kimyo” deb nomlangan ushbu o‘quv qo‘llanma 60710100 – kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo‘yicha) ta‘lim yo‘nalishidagi bakalavrlar tayyorlash uchun hozirgi zamon talablarini hisobga olgan holda ishlab chiqilgan bo‘lib, unda “Organik kimyo” fani bo‘yicha ma‘ruza va amaliy mashg‘ulotlar keng yoritilgan.

Organik kimyo fani fundamental tabiiy fanlardan biri bo‘lib, moddalarning tarkibi, tuzilishi, xossalari va qo‘llanilishini o‘rganadi. Uni bilish hozirgi vaqtda turli sohalarda faoliyat ko‘rsatayotgan oliy ma‘lumotli mutaxassislarni ishlab chiqarishda samaralidir.

Organik kimyoning asosiy tushuncha va qonunlarini talabalarga mukammal o‘rgatish va ulardan texnologik jarayonlarni rejalashtirish, boshqarish va nazorat qilishda foydalanish ko‘nikmalarini shakllantirish fanning vazifalaridir. Unda har bir ma‘ruza va amaliy mashg‘ulotlar uchun kerakli ma‘lumotlar hamda mavzuni mustahkamlash uchun nazorat savollari berilgan.

O‘quv qo‘llanma talabalarning “Organik kimyo” kursi bo‘yicha nazariy va amaliy bilimlarni chuqur egallashlarida hamda mustaqil ishlashlari uchun yordam beradi.

Taqrizchilar: Amonova N.D. – TerDU “Organik kimyo”
kafedrası dotsenti.

Misirov Z.X. – TMTI “Kimyoviy texnologiya”
kafedrası dotsenti.

ISBN 978-9910-9322-0-5

©«MOHIRBEK-ZIYO» nashriyoti

SO'Z BOSHI

Talabalarni bugungi kun fan asoslari to'g'risidagi yangi bilimlar bilan qurollantirish bizning eng muhim vazifamizdir.

Hozirgi zamon fan asoslarining mazmuni oliy ta'limning ilmiy, innovatsion, g'oyaviy- siyosiy yo'li bilan belgilanadi.

Organik kimyo fani organik birikmalarning sinflanishi, nomenklaturasi, izomeriyasini chuqur bilib olish, organik birikmalarning asosiy sinflari, ularning hosilalarini laboratoriya va sanoat miqyosida olinish usullari hamda xossalari bilan tanishishni, organik birikmalarni tozalash, ularning tarkibi va tuzilishini aniqlashning zamonaviy tadqiqot usullarini rivojlantirish tendensiyalari, fanning respublikadagi ijtimoiy-iqtisodiy islohotlar natijalariga ta'sirini qamrab oladi.

Ushbu o'quv qo'llanma o'quv fan dasturi asosida yozilgan bo'lib, organik kimyoning hozirgi zamon holati, kimyoviy texnologiyadagi ahamiyati, asosiy qonunlari, elementlar, moddalar va sistemalarning talqini, uglevodorodlar asosida organik moddalarning sinflarini, nomenklaturasini, izomeriyasini va tuzilishini, tabiiy manbalarini, ularda boradigan jarayonlarni, eng muhim moddalarning olinishini, fizik va kimyoviy xossalari, organik reaksiyalardagi kimyoviy jarayonlar qonuniyatlaridan kimyoviy ishlab chiqarish texnologiyasida foydalanishni, reaksiyalar sharoitlarini va unumini hisoblashni o'zlashtirishlariga yordam beradi.

O'quv qo'llanmada asosan eng muhim va kerakli ma'lumotlar saralab olingan.

Taraqqiyotning tamal toshi ham,
mamlakatni qudratli, millatni
buyuk qiladigan kuch ham ilm-
fan, ta'lim va tarbiyadir.

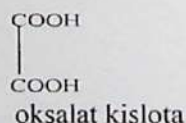
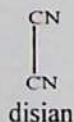
Shavkat Mirziyoyev

“ORGANIK KIMYO” FANIGA KIRISH. ORGANIK BIRIKMALARNING TUZILISH NAZARIYASI

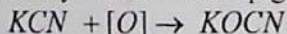
Organik kimyo organik moddalarni tashkil qiluvchi uglerod birikmalarining kimyosini o'rganuvchi fan bo'lib, organik moddalar insonlarga qadimdan ma'lum, ular organik bo'yoqlarni (alizarin, purpur, indigo) tayyorlashni, uzum sharbatini bijg'itib sirka hosil qilishni, o'simliklardan shakar, moy olishni, sovun pishirishni bilganlar va bu moddalardan turmushda foydalanganlar. Ammo uzoq vaqtgacha organik moddalar aralashma holida ishlatilib kelingan. XIX asrga kelib arab alximiklari sirkadan sirka kislotani, musallas ichimligidan etil spirtini sof holda ajratib olishga muvaffaq bo'ldilar. XVI asrda etil spirtini sulfat kislotasi bilan ishlash natijasida etil efir olindi. Organik moddalarni sof holda olish va ularni o'rganish XVIII asrning oxiri va XIX asrning boshlariga kelib kuchaydi.

Shved ximigi I.Ya.Berselius (1779-1848) «o'simlik va hayvon organizmlarida hayot mavjud ekan, ularda moddalarning sintezi jonsiz tabiatdagiga qaraganda boshqacha bo'lib, qandaydir «hayotiy kuch» ning ta'sirida sodir bo'ladi» deydi. Shu davrda bir guruh ximiklar Berselius izidan borib fanda vitalistik (lotincha vita so'zi «hayot», lis «kuch» demakdir) oqim kelib chiqadi. Bu oqim tirik tabiatdagi moddalarni laboratoriya sharoitida sintez qilib bo'lmaydi, degan idealistik ta'limotni olg'a surib, kimyo fanining taraqqiyotiga to'sqinlik qildi.

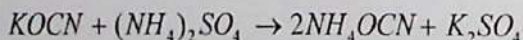
1824 yilda Berseliusning shogirdi, nemis ximigi F.Vyoler laboratoriya sharoitida disiandan o'simlik organizmida uchraydigan oksalat kislotasi ni oldi.



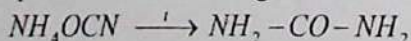
Ayniqsa, F.Vyolerning 1828 yili oddiy anorganik tuz – ammoniy sianatdan hayvon organizmida hosil bo'ladigan mochevinani sintez qilishi vitalistik ta'limotga juda katta zarba berdi. Buning uchun u avval kaliy sianatni hosil qilgan:



So'ngra kaliy sianatni ammoniy sulfat ta'sirida parchalab, ammoniy sianat hosil qilgan:



Ammoniy sianatni qizdirib mochevina olgan:



Bu kashiyot kimyoda katta burilish yasab, organik moddalarning hosil bo'lishida hech qanday «hayotiy kuch» qatnashmasligini isbotlab berdi.

1842 yili rus olimi N.N.Zininning nitrobenzoldan anilin olishi, 1845 yili nemis ximigi Kolbening sirka kislota sintez qilishi. 1854 yili fransuz ximigi Bertloning yog'ni hosil qilishi va 1861 yili rus olimi Butlerovning oddiy chumoli aldegididan shakarsimon modda hosil qilishi «hayotiy kuch» haqidagi reaksiya idealistik ta'limotga batamom zarba berdi va organik kimyo faning rivojlanishiga katta yo'l ochildi.

Organik moddalar tarkibida uglerod elementi albatta bo'lishi XVII asrda uzil kesil isbotlandi, shu bilan birga ko'pchilik organik birikmalar tarkibida uglerod elementidan tashqari vodorod, kislorod, azot va boshqa elementlar borligi aniqlandi.

Nemis ximigi K. Shorlemmer uglerod atomlari o'zaro birikib – C – C – zanjirini hosil qilishini ko'rsatib berdi. Shu tariqa organik kimyo fan sifatida tarkib topib va rivojlanib bordi.

Organik kimyo fanini kimyoviy texnologiya ta'lim yo'nalishi talabalariga alohida fan sifatida o'rgatilishiga quyidagilar sabab bo'ladi:

- organik moddalar sonining nihoyatda ko'pligi va ma'lum bo'lgan organik birikmalarning turli-tumanligi;
- organik moddalarning inson hayoti va faoliyatidagi ahamiyatining beqiyosligi;
- organik moddalarning alohida xususiyatlarga egaligi, ya'ni organik moddalarning barchasi yonuvchan, ko'pchiligi dissotsiatsiyaga uchramaydi, chunki C – C orasidagi bog'kovalent bog'dir;
- organik birikmalar tashqi ta'sirga chidamsiz;
- organik moddalarning tez o'zgaruvchanligi, ular harorat ta'sirida suyuqlanadi, parchalanadi va oson yonadi;
- organik moddalar tarkibining murakkabligi ($C_6H_{10}O_5$)_n n=10-100000;
- organik birikmalarning reaksiyalari sekin, vaqtning o'tishi bilan boradi;
- organik birikmalarda izomeriya hodisasi mavjud. Masalan: pentan C_5H_{12} uglevodorodining uchta izomeri bor:

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ n-pentan;

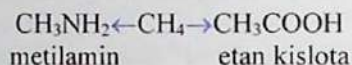
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ 2-metilbutan;

$CH_3C(CH_3)_2CH_3$ 2,2-dimetilpropan.

- organik kimyo murakkab tuzilishga ega bo'lgan va shiddat bilan rivojlanib borayotgan borliqni o'rganadi.

Organik kimyo sohasida dunyo olimlari va o'zbek olimlari qo'lga kiritgan yutuqlar. Organik moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi. 1861 yilda Qozon universiteti professori Aleksandr Mixaylovich Butlerov organik moddalarning kimyoviy tuzilish nazariyasini yaratdi. Bu voqea organik kimyo fanining rivojlanish bosqichida beqiyos ahamiyatga ega bo'ldi. A. M. Butlerov «Organik kimyoni to'liq o'rganishga kirish» nomli asarida uglerod birikmalari anorganik birikmalarga nisbatan beqarorligini, uglerod boshqa elementlar bilan birikib har xil yangi birikmalar hosil qilishini, tarkibida uglerod mavjud bo'lgan ko'pchilik birikmalar bir xil empirik formulaga ega bo'lishini, ular tuzulishi va xususiyatlari jihatidan bir-biridan farq qilishini ko'rsatib berdi hamda ushbu hodisani *izomeriya* deb atadi.

Uglevodorodlarda vodorod atomlari boshqa elemenlarning atomlariga yoki funksional guruhlariga almashinib yangi birikmalar hosil qiladi. Uglerod birikmalari hosilalarinig kimyoviy xususiyatlari ular tarkibidagi funksional guruhlarining xossalriga bog'liq. Masalan: metanda vodorodning bitta atomi aminoguruh – NH_2 ga o'rin almashingan bo'lsa, bu birikma asos xususiyatlariga, karboksil guruh – COOH ga o'rin almashingan bo'lsa kislotaga xususiyatlariga ega bo'ladi:



Kimyoviy tuzilish nazariyasining yaratilishi XIX asrning oxirlarida organik kimyo fani va sanoatining shiddat bilan o'sishiga sabab bo'ldi. O'sha vaqtga kelib organik kimyoning sintetik usullari kimyo sanoatiga kira boshladi. Koks kimyosi asosida sintetik bo'yoqlar, portlovchan birikmalar, tibbiy dori-darmonlar va preparatlar ishlab chiqarish yo'lga qo'yila boshlandi. XX asrning boshlarigacha kimyo sanoati Germaniya davlatida rivojlandi. XX asrning boshlarida AQSh kimyo sanoatining rivojlanishi bo'yicha dunyoda birinchi o'ringa chiqdi. AQShda organik birikmalarning asosiy xomashyosi bo'lgan neftdan keng ko'lamda foydalanildi. AQShda neft asosida sun'iy yoqilg'i va surkov moylari, erituvchilar, lak va bo'yoqlar, plastik massalar ishlab chiqarish yo'lga qo'yildi.

Barcha organik moddalar asosan uglerod va boshqa element atomlaridan tashkil topgan. Shunga asosan organik kimyoning zamonaviy ta'rif: «Organik kimyo uglerodning boshqa elementlar bilan hosil qilgan birikmalarini o'rganadigan fandir». Organik birikmalarning tabiiy manbaalariga neft, tabiiy gaz, ko'mir, torf, yog'och, qishloq xo'jalik mahsulotlarining chiqindilari misol bo'ladi. Ushbu manbaalardan organik birikmalar turli usullar yordamida ajratib olinadi. Organik birikmalar asosan sintez qilib olinadi.

Uglerod o'ziga xos xususiyatlarga ega:

1. Uglerod davriy sistemada metallar va metalmaslar o'rtasida joylashgan bo'lib, organik birikmalarda valentligi 4 ga teng. Uglerod elektroneytral xossani namoyon etadi va kovalent bog' hosil qiladi.
2. Uglerod atomlari boshqa elementlar atomlari bilan birikib turli xil birikmalar hosil qila oladi. Uglerod atomlari bir-biri bilan bog'lanib, uzun zanjir hosil qiladi. Zanjir to'g'ri chiziqli, tarmoqlangan yoki halqa ko'rinishida bo'ladi. Uglerod atomlari orasidagi bog'lar – oddiy, qo'sh va uchbog'lardan iborat bo'ladi. C - C bog'i mustahkam bo'lib, kimyoviy reaksiyalarda kamdan-kam hollarda o'zgaradi. Reaksiyalarda uglerod skeleti bir molekuladan boshqa molekulaga o'zgarmasdan o'tadi. Bunday atomlar guruhi radikallar deyiladi:
 CH_3 - metil, CH_3CH_2 - etil, C_4H_9 -butil radikallari.
3. Organik reaksiyalar radikallar bilan bog'langan bo'lib, reaksiya reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori bo'lgan funksional guruhlar hisobiga boradi. Hozir yuzga yaqin funksional guruhlar mavjud:
 $>\text{C}=\text{O}$, -CHO, -COOH, -OH, - NH_2 , -X va hokazo.

Akademik A.E.Favorskiy (1860-1945) ning maktabida asosan asetilen, allen va dien uglevodorodlari kimyosi bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borildi. A.E.Favorskiy asetilen va allen uglevodorodlarni izomerizatsiyaga uchratib shu tipdagi turli uglevodorodlarni olish mumkinligini ko'rsatdi.

Akademik N.D.Zelinskiy (1861-1953) kimyogarlarning eng yirik maktabini tashkil qilib, uglevodorodlar ayniqsa, neft kimyosining rivojlanishiga katta hissa qo'shdi. To'yingan va to'yinmagan siklik uglevodorodlarning xossalari va sintezi chuqur o'rganildi. N.D.Zelinskiy katalitik organik sintezning birinchi asoschisidir.

Akademik A.N.Nesmeyanov organik kimyoda elementorganik birikmalar sintezini va ularning kimyoviy xossalarini hamda kimyoviy tuzilishini o'rganadigan yirik maktab yaratdi.

Akademik N.N.Semyonov shogirdlari bilan uglevodorodlarning galoidli birikmalarini olish xossalarini aniqlash va reaksiya mexanizmini o'rganish sohasida ko'p ishlar qildi. To'yingan uglevodorodlarga galogenlar ta'sir ettirilganda reaksiya radikal mexanizmi bo'yicha davom etishi ko'rsatilib, bu jarayon orqali oksidlanish, polimerlanish va boshqa reaksiyalarning mexanizmini tushuntirishga muvaffaq bo'lindi.

Akademik S.Y.Yunusov (1909-1995) ning maktabida izoxinolin, eritrin, diterpen, xinolin, indol, xinozolidin, xinazolin, steroil, pirolizidan, piridin, tropan va oltingugurt saqllovchi sinflarga oid alkaloidlar bilan ilmiy ishlar olib borildi. S.Y.Yunusov o'simliklarning har xil a'zolarida alkaloidlarning dinamik to'planish qonuniyatini yaratdi va shogirdlari bilan O'rta Osiyoda, ayniqsa, O'zbekistonda o'sadigan shifobaxsh o'simliklardan 800 dan ortiq alkaloidlar ajratib olib, ulardan 500 ta yangisini tuzilish formulasini aniqlab, O'zbekiston alkaloidlar kimyosini dunyoda yetakchi o'ringa olib chiqdi. Uning shogirdlari orasidan N.K.Abubakirov, X.A.Abduazimov, F.Y.Yuldashev, Z.F.Ismailov, S.T.Akramov, R.N.Nuriddinov, M.S.Yunusov, S.I.Iskandarov kabi taniqli kimyogarlari yetishib chiqdi. Atoqli olim S.Y.Yunusov "O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi", A.Beruniy nomidagi O'zbekiston davlat mukofoti laureati, D.I.Mendeleyev nomidagi oltin medal laureati va "Mehnat Qahramoni" unvonlari bilan taqdirlangan.

Akademik O.S.Sodiqov (1913-1987) dunyoga tanilgan o'zbek kimyogar olimi va fan tashkilotchisidir. 1966-yildan 1983-yilgacha O'zbekiston Fanlar Akademiyasining Prezidenti bo'lgan. Uning ilmiy ishlari O'rta Osiyoda o'sadigan yovvoyi va madaniy o'simliklar va tabiiy birikmalar kimyosini o'rganishga bag'ishlangan. U yaratgan maktabda yetishib chiqqan shogirdlar O'zbekiston, Qozog'iston, Turkmaniston, Armaniston, Mo'g'uliston, Vyetnam va Polshaning taniqli kimyogarlari hisoblanadi. Atoqli va iqtidorli olim O.S.Sodiqov "Iqtisodchi", "O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi", A.Beruniy nomidagi O'zbekiston davlat mukofoti laureati, "Mehnat Qahramoni" unvonlari bilan taqdirlangan.

Akademik X.U.Usmonov (1916-1994) makromolekulyar kimyo sohasida yetuk olim bo'lgan. O'zbekistonda polimerlar kimyosining rivojlanishiga asos solgan va tabiiy polimerlarni o'rganish maktabini yaratgan. Uning rahbarligida g'o'zaning o'sish davrida paxta tolasining shakllanishi va selluloza molekulasi tuzilish fibrillogenezisi o'rganilgan. Respublikada paxta tozalash sanoatlarining chiqindilaridan va g'o'zapoyadan selluloza ishlab chiqarish texnologiyasini yaratgan.

Sellulozani eterifikatsiyalash yo'li bilan har xil funksional guruhlar kiritib, yangi modifikatsiyalangan sun'iy ipak tolalar olingan hamda vinil florid bilan payvandlangan polimer moddalarini sintez qilingan va xossalari o'rganilgan. U Beruniy nomidagi davlat mukofoti va O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi unvonlari bilan taqdirlangan. Uning shogirdlari orasidan Y.T.Tashpulatov, R.S.Tillayev, A.A.Yulchibayev, U.N.Musayev, K.X.Roziqov kabi taniqli kimyogarlar yetishib chiqdi.

Akademik A.A.Abduvahobov O'zbekistonda elementorganik birikmalari kimyosi maktabini yaratdi. A.A.Abduvahobov shogirdlari bilan birgalikda elementorganik birikmalar kimyosi, nozik organik sintez muammolari, molekulyar darajada quyi molekular bioregulyator ta'siri mexanizmining kimyoviy mohiyatini aniqlash, fazoviy kimyo bo'yicha organik kimyo fanining rivojlanishiga o'z hissasini qo'shib kelmoqda. A.A.Abduvahobov rahbarligida O'rta Osiyoda birinchi bo'lib ferromonlar komponentlarining sintez usullari ishlab chiqilgan. Olingan moddalar g'o'za o'simligini zararli hasharotlardan himoya qilishda, ularni o'ziga jalb qiluvchi moslamalar yordamida yo'qotishda, paxta yetishtirishda, uning hosildorligini oshirishda keng qo'llanilgan.

Akademik M.A.Asqarov polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida O'zbekistonda ilmiy maktab yaratgan, ko'zga ko'ringan yirik olim bo'lib, uning ilmiy ishlari aromatik diaminlarning alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatlanish, yangi monomerlarning polimerlanish reaksiyalarini chuqur va har tomonlama o'rganishga, tarkibida azot, kislorod va oltingugurt bo'lgan plastmassalar olishga va ularning xossalari yaxshilashga qaratilgan. M.A.Asqarov parda hosil qiluvchi polimerlar xossalari yog' sanoati chiqindilaridan olingan stabilizatorlar ta'sirida yaxshilash asosidagi ishlarni polimer pardalar va linoleumlar ishlab chiqarishga joriy qilgan.

Akademik S.Sh.Rashidova yuqori molekulyar birikmalar kimyosi sohasidagi yirik olim bo'lib, uning ilmiy izlanishlari m'a'lum kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan biologik faol polimerlarning sintezi, ko'p qirrali xossaga ega bo'lgan polimerlar asosidagi dorilar, o'simliklarni himoya qilish vositalarini tanlashning nazariy asoslarini ishlab chiqishga va ularni amaliyotga qo'llashga bag'ishlangan. Ushbu tadqiqotlar asosida «Kovilon» deb nomlangan plazma o'rnini bosuvchi dori va chigit, sholi va qand lavlagi urug'larini ekishdan oldin polimer moddalar bilan kapsullash masalalari o'rganilgan. Fransiya, Shvetsiya olimlari bilan ilmiy hamkorlik amalga oshirilgan.

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

Organik kimyo fani biologiya, tibbiyot, agrokimyo, o'simlik moddalari kimyosi, o'simlikni muhofaza qilish, ekologiya, muhandislik va kompyuter grafikasi kabi fanlar hamkorligida rivojlanib bormoqda.

O'zbekistonda organik sintez sanoatining vujudga kelishi. Organik moddalar ishlab chiqarayotgan kimyo korxonalari. Organik kimyoning xomashyo manbalari.

Organik kimyo fani erishgan yutuqlardan xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida foydalanib kelinmoqda. Kimyo sanoati plastmassalar, organik shisha va sintetik

tolalarni sintez qilish sanoatining, avtomobilsozlik, samolyotsozlik, elektr, radio, to'qimachilik kabi tarmoqlarining rivojlanishiga munosib hissa qo'shmoqda. Sintetik materiallar o'zining chidamliligi jihatidan metall va boshqa qurilish materiallaridan ustun va arzon turadi. Qishloq xo'jaligi ekinlari hosildorligini oshirishda, zararkunanda va turli kasalliklarga qarshi kurashishda sanoatda olinayotgan organik preparatlardan insektitsid, fungitsid, gerbitsid va defoliant xususiyatiga ega bo'lgan moddalar katta ahamiyatga ega. Tabiiy gaz, neft, toshko'mir, qishloq xo'jaligi va o'rmon xo'jaligi mahsulotlari organik birikmalarni sintez qilishda asosiy xomashyo manbaalaridan hisoblanadi.

Tabiiy gaz. Tabiiy gaz sanoati bugungi kunda yanada rivojlanib bormoqda. Qidirib topilgan Ust-Yurt, Buxoro-Xiva, Janubi-G'arbiy Hisor, Surxondaryo va Farg'ona mintaqalaridagi gaz konlaridagi gazning hajmi 2 trillion kubometrga ega. Respublikamizda ikkita gazni qayta ishlaydigan Sho'rtan va Muborak zavodlari faoliyat yuritmoqda. Gazdan polimer materiallar - polietilen, polivinilxlorid, nitrilakril kislota kabi organik moddalarni olish mumkin.

O'zbekistonda gaz sanoatining rivojlanishi juda ko'p shahar va qishloqlarni gazlashtirish, ko'plab sanoat korxonalarini gazga ko'chirish, bir necha katta issiqlik elektr stansiyalarini qurish imkonini berdi. Tabiiy gazning 94-98 % ini metan, 2-6 % ini etan, propan va butan tashkil etadi. Tabiiy gaz eng yaxshi yoqilg'i, to'liq yonadi va juda katta issiqlik beradi (45,990-51,170 kJ/kg).



Tabiiy gaz boshqa yoqilg'ilardan farq qiladi (toshko'mir 29,270-33,450 kJ/kg; kerosin 41,800 kJ/kg). Hozirgi vaqtda tabiiy gaz kimyo sanoatida har xil sintetik va organik birikmalar olishda asosiy xomashyo bo'lib hisoblanadi. Metanni 1500°C gacha qizdirib, asetilen va vodorod olinadi:



Elektrokimyo kombinatlarida asetilendan sirka aldegid, benzol, sirka kislota, etil spirt, kauchuk va boshqa moddalar, vodoroddan esa ammiak, nitrat kislota, kaliy, natriy va ammoniy selitralar olinadi. Metanni suv bilan 800°C gacha qizdirib is gazi va vodorod olinadi. Bu aralashma sintez gaz deyiladi:



Sanoatda metil spirti sintez gazdan olinadi: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

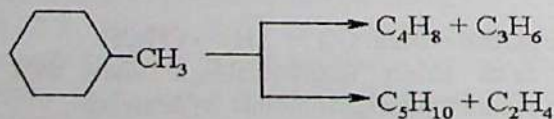
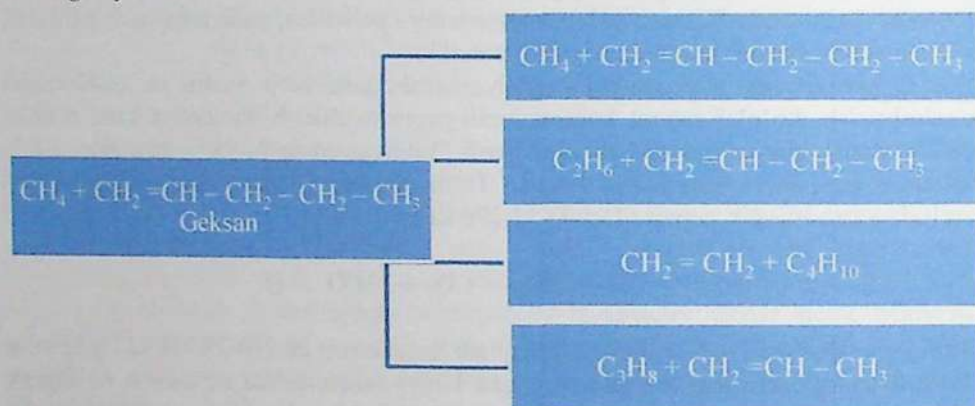
Formaldegidga fenol ta'sir ettirib, fenolformaldegid smola hosil qilinadi. Fenolformaldegid smoladan polimer materiallar olishda foydalaniladi.

Tabiiy gazdan Navoiy va Chirchiq elektrokimyo kombinatlarida qishloq xo'jaligi uchun eng zarur bo'lgan organik o'g'itlar ishlab chiqariladi.

Neft. Neft to'q jigarrang moysimon suyuqlik bo'lib, uglevodorodlarning asosiy manbaidir. Neft tarkibidagi to'yingan, karbosiklik va aromatik uglevodorodlarning miqdori qazib olinadigan joyiga qarab har xil bo'ladi. Respublikamizning Farg'ona,

Andijon, Namangan, Buxoro, Surxondaryo, Qashqadaryo va boshqa mintaqalarida 160 dan ortiq neft konlari mavjud.

Texnika taraqqiyoti asrida avtomobil va aviatsiya transportini ishlab chiqarish sanoatining taraqqiy etishi bu transport vositalarni benzin va kerosin yoqilg'ilari bilan ta'minlash uchun neftni qayta ishlash usullarini ishlab chiqish vazifasini ilgari surmoqda. Sanoatda neftni qayta ishlashda *kreking* usuli qo'llanib benzin mahsuloti oshirildi. Kreking so'zi inglizcha so'z bo'lib, parchalash degan ma'noni bildiradi. Sanoatda termik kreking va katalitik kreking usullaridan foydalaniladi. Termik krekinglash usulida yuqori molekullari uglevodorodlar 450°C dan yuqori haroratda va yuqori bosim ostida parchalanadi. Demak, yuqori haroratda to'yingan uglevodorodlarning C – C bog'lari uzilib, radikallar hosil qiladi va natijada uglerod atomi kam bo'lgan alkan va alkenlar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu jarayon *termik kreking* deyiladi.



Agar kreking jarayonida katalizatorlar ishtirok etsa, *katalitik kreking* deyiladi. Katalitik kreking usuli yordamida uglevodorodlarning tarmoqlangan hosilalari olinadi. Katalitik krekinglashda uglevodorodlarni parchalash jarayoni alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida 450°C dan pastroq haroratda va atmosfera bosimiga yaqin bosim ostida olib boriladi. Bu usullar yordamida benzin miqdori 81%gacha oshiriladi. Molekulyar

massasi kichik bo'lgan to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlar sanoatda, asosan, neftni krekninglab olinadi.

Neftni haydash natijasida (150°C gacha - I fraksiya) gazolin olinadi. Gazolinni qayta haydash petroley eflr, aviatsion benzin, I va II nav benzinlar olinadi.

II fraksiyada (150-300°C gacha) - har xil tarkibga ega bo'lgan kerosin olinadi.

III fraksiyada 300°C dan yuqori haroratda mazut olinadi. Mazutni qayta ishlab I navbatda solyar moyi, so'ng surkov moyi va qoldig'idan gudron moddasi olinadi. Solyar moyi yonilg'i sifatida va vazelin moyi tayyorlashda ishlatiladi. Surkov moyidan mashina qismlarini va mexanizmlarini moylash uchun moylar olinadi. Gudron moddasi yo'llarni asfalt qilishda ishlatiladi.

1.1 - jadval

Neft fraksiyalari

Fraksiya	t _{qay.} °C	C atomlari soni
Gaz	20	C ₁ -C ₄
Petroley eflri	20-60	C ₅ -C ₆
Ligroin (yengil benzin)	60-100	C ₆ -C ₇
Tabiiy benzin	40-205	C ₅ -C ₁₀ va sikloalkanlar
Kerosin	175-325	C ₁₂ -C ₁₈ va aromatik uglevodorodlar
Gazoyl (solyar moyi)	275 dan yuqori	C ₁₉ va yuqori
Surkov moylar	Uchmaydigan suyuq mahsulotlar	Siklik uzun zanjir
Asfalt yoki neft koksi	Uchmaydigan qattiq mahsulotlar	Polisiklik birikmalar

Buxoro neftni qayta ishlash zavodining ishga tushirilishi respublikamizning neft mahsulotlariga bo'lgan ehtiyojini to'la qondirishga imkon yaratdi.

Neftni qayta ishlash jarayonida ko'p miqdorda etilen, propilen, butilen, amilenlar hosil bo'ladi. Ulardan sintetik materiallar - plastmassalar, kauchuklar, spirtlar, aldegidlar, kislotalar va yuvuvchi moddalar olinadi.

Toshko'mir. O'zbekiston katta ko'mir zahiralari ega. Uning geologik zahiralari bo'yicha O'rta Osiyoda ikkinchi o'rinda turadi. O'zbekistonda komir - Angren, Sharg'un va Boysun konlarida qazib chiqariladi. Toshko'mirlarning umumiy zahirasi 2 milliard tonnaga etadi. Toshko'mirmi quruq haydash uning smolasi olinadi. Toshko'mir smolasi tarkibida 400 dan ortiq aromatik va geterosiklik birikmalar bo'ladi. Toshko'mirdagi organik birikmalar fraksiyalarga bo'lib ajratiladi.

I fraksiyada (yengil moy fraksiyasi 170°C gacha) benzol, toluol, ksilol, tiofen, uglerod sulfid, piridin va boshqa moddalar olinadi.

II fraksiyada (fenol fraksiyasi 170-210°C da) fenol, krezollar, naftalin, inden, kumaron, tarkibida azot va oltingugurt bo'lgan moddalar olinadi.

III fraksiyada (naftalin fraksiyasi 210-230°C) naftalin, metilnaftalin, tionafte, indol va boshqa moddalar olinadi.

IV fraksiyada (yutib olish fraksiyasi 230-270°C) naftalinning hosilalari (asenaften, fluoren, indol va boshqa moddalar) olinadi.

V fraksiyada (antrasen fraksiyasi 270-360°C) antratsen, fenantren, karbazol, parafin kabi moddalar olinadi.

VI fraksiya (toshko'mir pek fraksiyasi 360°C dan yuqori haroratda) parafinlar, piren, xrizen va boshqa moddalar olinadi. Olingan moddalarning ko'pi va ular asosida olingan preparatlar tibbiyotda va qishloq xo'jaligida keng miqyosda qo'llaniladi.

Qishloq xo'jaligi mahsulotlari. Qishloq xo'jaligida yetishtiriladigan barcha mahsulotlar organik birikmalarning asosiy manbai hisoblanadi. O'zbekiston paxta, ipak, ekinlar, qorako'l hamda guruch kabi mahsulotlarni yetishtirishda dunyoda yetakchi o'rinlarda turadi. Paxta tolasining 90-92 %ini kletchatka (sellyuloza) moddasi, donlarning 65-75% ini kraxmal moddasi, qand lavlagining asosini saxaroza moddalari tashkil qiladi. Yetishtirilayotgan poliz ekinlari, bog'dorchilik mevalari o'z tarkibida organik kislotalarni, uglevodlarni, vitaminlarni hamda boshqa organik moddalarni saqlaydi. Masalan: olmada olma kislota, limonda limon kislota bilan limonen terpen uglevodorodi, uzumda glukoza, uzum kislota kabi moddalar mavjud.

O'rmon xo'jaligi mahsuloti bo'lgan daraxtlarning yog'och qismini maydalab quruq haydash natijasida metil spirti (yog'och spirti), aseton, sirka kislota, fenollar, furfural va boshqa organik moddalar olinadi. O'rmon va dalalarda tuganmas boylikka ega bo'lgan shifobaxsh o'simliklar o'sadi. Shifobaxsh o'simliklarning bargi, guli, mevasi, urug'i, po'stlog'i va ildizlaridan dori-darmon sifatida foydalaniladi. Shuningdek, shifobaxsh o'simliklardan biologik faol organik birikmalar bo'lgan efir moylari, yog'lar, oqsillar, uglevodlar, terpenlar, glikozidlar, alkaloidlar, vitaminlar ajratib olinadi.

Organik moddalar manbaalariga hayvonot olami, suvosti o'simliklari va hayvonlari kiradi. Ulardan oqsillar, vitaminlar, azot va galogenli organik moddalar ajratib olinadi.

O'zbekistonda ham oxirgi yillarda kimyo fani va sanoati rivojlandi, ko'plab yangi zavodlar qurildi. «Navoiyazot», Chirchiq «Elektroximprom» birlashmalari, Farg'ona furan birikmalari zavodi, Samarqand, Qo'qon o'g'it zavodlari kabilar vatanimiz kimyo sanoatining faxri hisoblanadi.

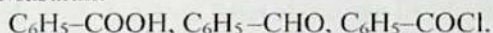
Mamlakatimizda tabiiy gaz, neft, paxta kabi arzon xomashyolarning mavjudligi organik kimyo fani va sanoatining rivojlanishiga muhim omil bo'ldi. Bugungi kunga kelib organik kimyo fani yuqori darajada rivojlandi. Tiriklik dunyosining hayot faoliyatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan gemin, gemoglobin, xlorofill, vitaminlar, alkaloidlar, antibiotiklar, gormonlar sintez usulida olinmoqda. Nuklein kislotalar to'liq sintez qilib olindi. Nuklein kislotalarning oqsil sintezidagi ahamiyati, nasl belgilarining saqlanishi va o'tishidagi roli aniqlandi.

Organik kimyo fani va sanoatining rivojlanishi natijasida organik birikmalarni fizik-kimyoviy tekshirishning yadro va elektron para-magnit rezonansi, mass-spektroskopiya, infraqizil spektroskopiya, xromatografiya, skanerlovchi elektron mikroskopik (SEM) analiz kabi yangi usullari yaratildi. Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida bir necha soat yoki daqiqa davomida organik birikmalarni o'rganish va tahlil qilish mumkin.

ORGANIK KIMYONING NAZARIY ASOSLARI

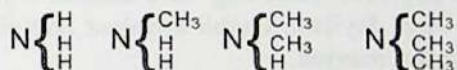
Unitar, dualistik, tuzilish nazariyalari. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi hamda reaksiyaga kirishish qobiliyati, molekuladagi atomlarning bog'lanishi to'g'risidagi ta'limot, molekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri va kimyoviy reaksiyaga kirishish tartibi organik kimyoning nazariy asoslari bo'lib hisoblanadi.

Radikallar nazariyasi organik kimyoning I tuzilish nazariyasi bo'lib, I. Berselius anorganik birikmalar kimyoviy bog'larining elektrokimyoviy nazariyasini yaratgan. Ushbu nazariyaga asosan barcha birikmalar qarama-qarshi ionlardan tarkib topgan va ular o'zaro elektrostatik tortilib turadi. Organik birikmalarda ionlarning o'rnida radikallar bo'lib, ushbu radikallar reaksiyalarda bir moddadan ikkinchi moddaga o'zgarishdan o'tadi. Masalan:

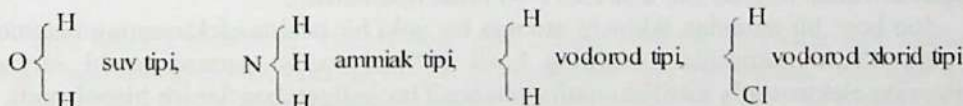


Biroq keyinchalik radikallar nazariyasi inqirozga uchradi, ya'ni organik birikmalarning vodorodi o'rniga galogen va boshqa guruhlarini almashtirish mumkinligi aniqlandi. Masalan: $\text{CH}_3\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$

Tiplar nazariyasida organik birikmalar tiplar bo'yicha sinflashtirildi. Masalan: CH_3COOH , ClCH_2COOH bir tipga kiradi. Keyinchalik *ammiak tipi* topildi:



Unitar nazariya bilan tiplar nazariyasi to'ldirildi. Unitar nazariyaga ko'ra, barcha organik birikmalar ma'lum tip birikmalar vodorod atomlarini radikallarga almashinishidan hosil bo'ladi. Asosiy tiplar quyidagilar:



Yuqoridagi barcha nazariyalar izomeriya hodisasini tushuntirib bera olmadi.

Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi. A.M.Butlerov 1861 yilda organik birikmalarning tuzilish nazariyasini taklif qildi. Bugungi kunda nazariyaning ikki xil ta'rifi mavjud:

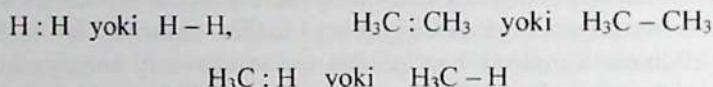
A.M.Butlerov ta'rifi: murakkab moddalarning kimyoviy tabiati uning tarkibiga kiruvchi elementar zarrachaning tabiatiga, ularning miqdoriga va kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

Zamonaviy ta'rifi: organik birikmalarning fizik va kimyoviy xossalari uning tarkibiga hamda kimyoviy, elektron va fazoviy tuzilishiga bog'liq. Ushbu ta'rif organik birikmalarning hamma xossalarini hisobga oladi.

A.M.Butlerov yaratgan organik birikmalarning tuzilish nazariyasi gomologiyani, izomeriyani, organik birikmalarning sinflanishini, ularning fazoviy tuzilishini, reaksiyon qobiliyatini, kimyoviy tuzilishini tushuntirish uchun ilmiy asos bo'lib xizmat qiladi.

Kimyoviy bog'lanish turlari va tabiati. Gibridlanish tushunchasi. Organik birikmalarda kimyoviy bog'larning kovalent, vodorod va ion bog'lari uchraydi.

Organik birikmalarda kovalent bog' asosiy o'rin egallaydi. Kovalent bog' atomlarning qarama-qarshi spinli juftlashmagan valent elektronlarining umumlashuvi natijasida yoki bir atomga tegishli elektron juft hisobiga hosil bo'ladi. Kovalent bog', odatda, elektronga moyilligi bir-biriga yaqin bo'lgan atomlar o'rtasida hosil bo'ladi. Kovalent bog' ikkita elektron yoki chiziqcha bilan ifodalanadi. Masalan:



Organik birikmalarda kovalent bog'ning δ - va π - ko'rinishlari mavjud.

δ -bog'. Kovalent bog' s-, p-, sp^3 -, sp^2 - va sp-elektronlarning (atom orbitallarining) asosiy o'qi bo'yicha tutashishi natijasida hosil bo'lsa δ -bog' deyiladi.

π -bog'. Agar kovalent bog' p-elektron larning (atom orbitallarining) yonlama tutashishi natijasida hosil bo'lsa bu bog' π -bog' deyiladi.

Kovalent bog' qutbli va qutbsiz bog'larga bo'linadi.

Qutbsiz kovalent bog'. Kovalent bog' bir xil atomlar o'rtasida hosil bo'lsa, qutbsiz kovalent bog' deyiladi.

Qutbli kovalent bog'. Kovalent bog' turli atomlar o'rtasida hosil bo'lsa, bunday bog' qutbli kovalent bog' deyiladi. Qutbli kovalent bog'ning koordinatsion va yarim qutbli (semipolyar) turlari mavjud.

Koordinatsion bog' - bir atomning elektron jufti hisobiga hosil bo'lgan kovalent bog' bo'lib hisoblanadi.

Yarim qutbli kovalent bog' koordinatsion va ion bog'lar kombinatsiyasidan tarkib topgan kovalent bog' bo'lib, u strelka ($\rightarrow$) bilan ifodalanadi.

Ion bog' bir atomdan ikkinchi atomga bir yoki bir nechta elektronning batamom ko'chib o'tishi natijasida ionlarning hosil bo'lishi va bu qarama-qarshi zaryadli ionlarning elektrostatik tortilishi natijasida hosil bo'ladigan bog'lanish hisoblanadi.

Ionlanish energiyasi. Neytral atomdan bitta elektronni tortib olishga ketgan energiya ionlanish energiyasi deyiladi.

Elektronga moyillik. Neytral atomga bitta elektronning birikishi natijasida ajralib chiqqan energiya elektronga moyillik deyiladi.

Elektromanfiylik molekuladagi atomning bog' elektronlarini o'ziga tortish xususiyati bo'lib, element atomining elektromanfiyligi elementlarning davriy sistemasida davrlarda chapdan o'ngga, guruhlarda pastdan yuqoriga qarab ortib boradi.

Vodorod bog' bir molekuladagi elektromanfiyligi katta bo'lgan azot, kislorod, fluor elementlari bilan bevosita qutbli kovalent bog' hosil qilgan vodorod atomining ikkinchi molekulaga azot, kislorod va fluor atomlari bilan hosil qilgan kuchsiz bog'idir.

Kimyoviy bog'lar uzunligi, fazodagi yo'nalganligi (valent burchagi), qutbliligi, qutblanuvchanligi va energiyasi bilan tavsiflanadi.

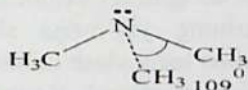
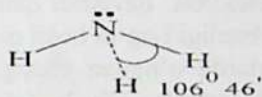
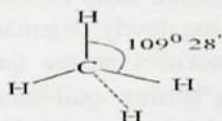
Bog'ning uzunligi bog'ni hosil qiluvchi atomlar markazi yoki yadrolar orasidagi masofa bo'lib, bog'ning uzunligi bog'ni hosil qiluvchi atomlar kovalent radiuslari yig'indisiga teng. Bog'ning uzunligi angstrom, $\text{\AA}$ ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ sm}$ yoki 10^{-3} m) yoki nanometr, nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) larda o'lchanadi.

Ba'zi kimyoviy bog'lar va ularning uzunliklari (nm)

-C - C-	0,154 nm	= C - C =	0,147 nm	= C - H	0,034 nm
-C = C-	0,134 nm	≡ C - C ≡	0,138 nm	≡ C - H	0,033 nm
-C ≡ C-	0,120 nm	-C - H	0,036 nm	H - H	0,037 nm

Bog'larning uzunligi elektron, neytron va rentgen nurlarining interferensiyasi yordamida aniqlanadi va ma'lumotnomalarda beriladi.

Bog'larning fazodagi yo'nalganligi (valent burchagi). Ikki va undan ortiq atom bilan kovalent bog' hosil qilgan atom bog'larining yo'nalishlari orasidagi burchak *bog'lar orasidagi burchak* yoki *valent burchak* deyiladi. Valent burchaklari rentgenografik, elektron o'g'rafik va spektroskopik usul-lar bilan aniqlanadi va graduslarda o'lchanadi. Valent burchaklar ham ma'lumotnomalarda beriladi. Quyida ba'zi molekullardagi valent burchaklar berilgan:



Bog'larning qutbliligi. Qutbli bog' deb undagi musbat zaryadlarning markazi manfiy zaryad-larning markaziga to'g'ri kelmaydigan bog'ga aytiladi. Masalan: H - H, CH₃ - CH₃, Cl - Cl kabi bog'lar qutbsiz, H - Cl, CH₃ - F, CH₃ - NO₂ bog'lar esa qutblidir. Bog'ning qutbliligi miqdoriy jihatdan dipol momenti (μ) bilan xarakterlanadi va $\mu = l \cdot e$ bilan ifodalanadi. Bunda l -musbat va manfiy zaryadlar markazlari orasidagi masofa (sm), e -elementar zaryad. Dipol momenti Debay (D) larda o'lchanadi:

1D = $1 \text{ sm} \cdot 10^{-18}$ elektrostatik birlik.

Agar molekula ikki atomdan iborat bo'lsa molekulaning dirol momenti bog'ning dipol momentiga teng bo'ladi. Molekula uchta atomdan iborat bo'lsa bog'ning dipol momenti quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\mu' = \frac{\mu}{\sqrt{2(1+\cos\alpha)}}$$

bunda, μ' - bog'ning dirol momenti;

μ - moddaning dipol momenti;

α - valent burchak

Murakkab birikmalar dipol momentlari barcha bog'lar dipol momentlariga mos keluvchi vektorlarni qo'shish bilan aniqlanishi mumkin. Bog'ning qutbliligi bog'dagi atomning elektromanfiyligi ortishi bilan ortib boradi.

Bog'ning qutblanuvchanligi. Bog'ning qutblanuvchanligi deb bog'dagi elektron larning tashqi elektr maydoni ta'sirida siljib, undagi atomlarning qutblanishiga aytiladi. Bunday qutblanish natija-sida bog'da yoki molekulada dipol momenti vujudga keladi

(μ_α). Bu dipol momentining miqdori elektr maydonining uchlanganligiga va molekula strukturasiga bog'liq bo'lgan qutblanuvchanlik koeffitsientiga bog'liq:

$$\mu_\alpha = E \alpha$$

bunda, E - maydon kuchlanganligi;
 α - qutblanuvchanlik koeffitsienti

Qutblanuvchanlik koeffitsienti moddaning sindirish ko'rsatkichi bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

bunda, n - moddaning sindirish ko'rsatkichi;
N - Avagadro soni;
M - modda molekulyar massasi;
d - modda zichligi

Moddaning qutblanuvchanlik koeffitsienti uning molekulyar refraksiyasi bilan proporsional bo'lib, quyidagicha bog'langan:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} M_R$$

chunki $M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$

Bog'ning qutblanuvchanligi bog'dagi elektron zichlik yoki bog'ni hosil qiluvchi atomning elektron qavatlarini qancha ko'p bo'lsa, shunchalik katta bo'ladi. Bog'ning qutblanuvchanligi bog'ni hosil qiluvchi element atomining davriy sistemadagi o'rniga qarab davrlarda o'ngdan chapga, guruhlarda esa yuqoridan pastga qarab, hamda bog'ning karraligi ortib borishi bilan ortadi. δ -bog'larning qutblanuvchanligiga nisbatan π -bog'larning qutblanuvchanligi kattadir. Molekulyar refraksiya additiv xossaga ega bo'lganligi uchun ko'pgina moddalarning refraksiyalari undagi atomlar refraksiyalarining yig'indisi shaklida hisoblab chiqarish va tajribada topilgan refraksiya bilan taqqoslash mumkin.

Bog'ning energiyasi. Bog'ning energiyasi deb, uni gomolitik tarzda uzish uchun sarflanadigan energiyaga aytiladi. U bog'ning hosil bo'lish energiyasiga tengdir. Energiya kkal/mol yoki kJ/mol larda o'lchanadi. Bog'ning hosil bo'lish energiyasi moddalarning hosil bo'lish energiyalari asosida aniqlanadi. Moddaning hosil bo'lish energiyasi esa bu birikmalarning yonish issiqligi asosida aniqlanadi.

2.2 - jadval

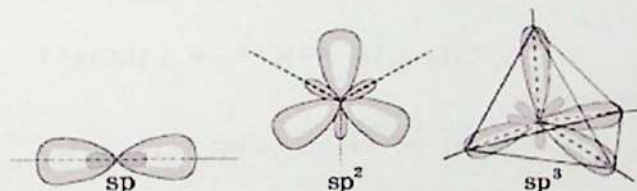
Ba'zi kimyoviy bog'lar va ularning energiyalari.

C - C	83 kkal/mol	birlamchi C - H	96-101 kkal/mol
C = C	143 kkal/mol	ikkilamchi C - H	94 kkal/mol
C $\equiv$ C	194 kkal/mol	uchlamchi C - H	89 kkal/mol

Uglerod atomining elektron tuzulishi unda 2 ta juftlanmagan toq elektron borligini ko'rsatadi va shuning uchun uglerod atomi faqat ikki valentli bo'lishi kerakdek ko'rinadi. Haqiqatda esa uglerod ning ikki valentli birikmalari kam va qarorsiz bo'lib, uglerod asosan to'rt valentlidir. Bu holat shu bilan tushuntiriladiki, $2s^2$ orbitaldagi elektron juft bir-biridan ajralib ulardan biri $2p_z$ orbitalni egallaydi va uglerod atomi qo'zg'olgan holatga o'tadi. Bu holatda to'rtta toq elektron mavjud bo'lib, ular uglerod ning to'rt valentli birikmalar hosil qilishini ta'minlaydi. Bu elektronlar hisobiga kimyoviy bog'lar hosil bo'lganda ma'lum energiya ajralib chiqadi. Bu energiya $2s^2$ orbital elektron larni ajratishga sarf bo'lgan energiyadan ancha ko'pdir.

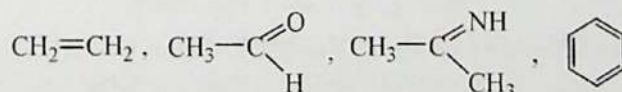
Qo'zg'olgan uglerod atomining elektron tuzulishiga qaranganda hosil bo'ladigan bog'lar 2 xil bo'lishi kerak, ya'ni bog'lar s- va p-elektron lar hisobiga 2 xil bo'lishi kerak. Amalda esa to'rttala elektron hisobiga hosil bo'ladigan to'rtta bog' bir xildir. Masalan, metan CH_4 da hamma bog'lar teng qimmatli bo'lib, muntazam tetraedring uchlariga yo'nalgan bo'ladi, bu bog'lar orasidagi valent burchak esa $109^\circ 28'$ ga tengdir. To'rttala bog'ning bunday teng qimmatli bo'lishiga sabab 2s orbital bilan $2p^3$ orbitallar qo'shilib to'rtta yangi orbitallarni hosil qiladi. Bu orbitallar gibrid orbitallari deyiladi va sp^3 - gibrid orbitallari deb ifodalanadi. Gibrid orbitallarning hosil bo'lish jarayoni esa gibridlanish deb ataladi. Elektron lari sp^3 -gibridlanishga ega bo'lgan uglerod atomi boshqa atomlar (masalan uglerod, kislorod, azot va h.k.) bilan oddiy (δ -sigma) bog'lar hosil qiladi. Uglerod atomining bunday valent holati uning birinchi valent holati deb ataladi. Masalan, CH_4 , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$ kabi birikmalarda uglerod birinchi valent holatdadir.

Atom orbitallarning gibridlanishi. Ko'rinishi va energiyasi har xil bo'lgan atom orbitallarning o'zaro qo'shilib, ko'rinishi va energiyasi bir xil bo'lgan yangi elektron orbitallarning hosil bo'lishi atom orbitallarning gibridlanishi deyiladi.



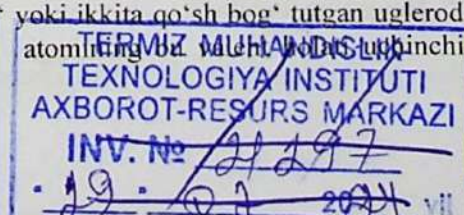
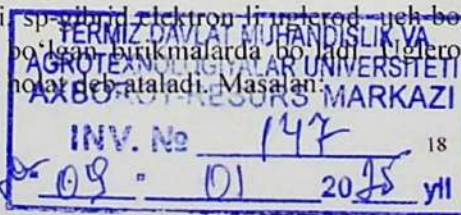
Atomlardagi elektron pog'onalarining oxirgisi (tashqi qavat) elektron lari orbitallari o'zaro qo'shilib, har xil ko'rinishdagi yangicha elektron orbital hosil qiladi. Ko'rinishi va energiyasi har xil bo'lgan s, p, d, f- atom orbitallari o'zaro qo'shilib sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3 kabi gibrid orbitallarni hosil qilishi mumkin.

Gibridlanishda uglerod atomining faqat 2s va $2p^2$ orbitallari ishtirok etishi ham mumkin. Bunda uchta yangi sp^2 -gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Bunday gibridlanish sp^2 -gibridlanish deb ataladi. Bunday gibrid elektron larga ega bo'lgan uglerod yassi deb ataladi va u boshqa atomlar bilan qo'sh bog' orqali bog'langan bo'ladi. Bunday uglerod atomi ikkinchi valent holatidagi uglerod deb ataladi. Masalan:



kabi birikmalardagi qo'sh bog' tutgan uglerod atomlari ikkinchi valent holatidadir.

Gibridlanishda faqat 2s va 2p orbitallar ham ishtirok etishi mumkin. Bunda yangi ikkita sp gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Gibridlanishning bu turi sp-gibridlanish deb ataladi. sp-gibrid elektron lari uglerod uch bog' yoki ikkita qo'sh bog' tutgan uglerod atomi bo'lgan birikmalarda bo'ladi. Uglerod atomining bunday valent holati ikkinchi valent holat deb ataladi. Masalan:





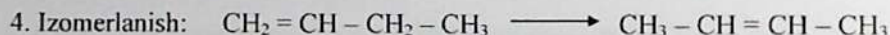
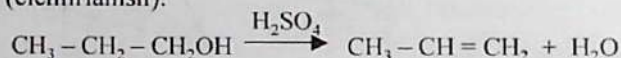
kabi birikmalardagi uchbog' yoki ikkita qo'shbog' tutuvchi uglerod atomlari uchinchi valent holatdadir. Shuni ta'kidlash kerakki, gibridlanish fizik hodisa sifatida amalda yo'q. U molekuladagi elektron larning haqiqiy taqsimlash modelini, biz qo'llaydigan usulini aks ettiradi, xolos.

Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalar mexanizmi. Radikal, elektrofil va nukleofil almashinish reaksiyalari. Organik birikmalarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati, unga ta'sir etuvchi omillar. 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'linadi.

Uglerod atomining soni o'zgarmaydigan jarayonlar. Bu turga quyidagi jarayonlar kiradi:



3. Tortib olish (elemirlanish):



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

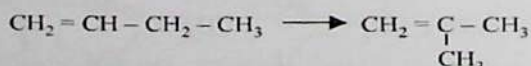
1. Zanjirning uzayishi:



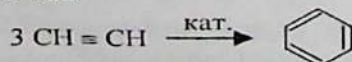
2. Zanjirning uzayishi:



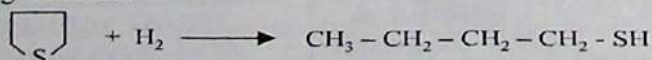
3. Zanjirning izomerlanishi:



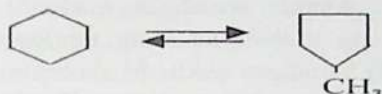
4. Yopiq zanjirning hosil bo'lishi:



5. Halqaning ochilishi:



6. Halqaning torayishi va kengayishi:



Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi. Kimyoviy jarayonlar vaqtida turli oraliq moddalarning hosil bo'lish yo'li kimyoviy jarayon mexanizmi deyiladi. Ko'p organik reaksiyalar molekulalar, molekulalar bilan ionlar, molekulalar bilan erkin radikallar orasida sodir bo'ladi. Reaksiyaga kiruvchi molekulalar reaksiya vaqtida quyidagicha parchalanishi mumkin:

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



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



bunday reaksiyani *radikal almashinish mexanizmi bilan boruvchi reaksiya* deyiladi va $R \cdot$ 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 gidroxinon (difenilamin) ta'sirida sekinlashadi: qutblanmagan erituvchilar yoki bug' fazada boradi; ko'pchiligi o'z-o'zidan tezlashadigan va zanjirli xususiyatga ega.

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



Musbat zaryadli ion (A^+) ni elektrofil (elektron ni 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'taydilar. Yorug'lik yoki erkin radikallar ularga ta'sir etmaydilar.
2. Erkin radikallarni biriktirib oluvchilar ham ta'sir etmaydi.
3. Reaksiyaning tezligi erituvchining tabiatiga bog'liq bo'ladi.
4. Asosan reaksiya erituvchi ishtirokida suyuq fazada boradi, kamdan-kam hollarda esa bug' fazada ham borishi mumkin.

Bunday reaksiyalar asosan birinchi yoki ikkinchi tartibli bo'ladi.

To'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari. Organik reaksiyalarning eng muhim va keng tarqalgan reaksiya turlaridan biri to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyasidir. Nukleofil almashinish reaksiyasi organik moddalarni sin-tez qilishda ko'p qo'llaniladi. Organik kimyo fanida reaksiya mexanizmi haqidagi fundamental tu-shunchalarning paydo bo'lishi va rivojlanishida to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari muhim rol o'ynaydi. Bu reaksiya har tomonlama va batafsil o'rganilgan bo'lib, to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiya mexanizmi to'g'risidagi asosiy tushunchalar ingliz olimlari K. K. Ingold va E. R. Xyuz tomonidan ta'riflab berilgan. Ular taklif etgan alifatik qatordagi nukleofil almashinish mexanizmining S_N2 va S_N1 tur klassifikatsiyasi hozirgi davrda ham o'z ahamiyatini yo'qotgani yo'q va eng qulay asosiy shakl bo'lib qolmoqda.

Nukleofil almashinish reaksiyasida $S_{sp^3}-A$ bog' tutgan substrat molekulasidan chiqib keta-yotgan A^- guruh nukleofil Nu^- bilan almashadi. Nukleofilning Nu^- taqsimlanmagan elektron jufti reaksiya mahsuloti $R-Nu$ ning elektron juftiga va $S-Nu$ ning σ -bog'iga aylanadi. $R-A$ substrat σ -bog'ining elektron jufti chiqib ketuvchi nukleofug A^- guruhning taqsimlanmagan elektron juftiga aylanadi. To'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyasini umumiy holda quyidagicha tasvirlash mumkin:



Chiqib ketuvchi guruhga ko'pincha nukleofug (ya'ni harakatchan nukleofil) deb ataladi. Yaxshi chiqib ketuvchi guruhlar yuqori nukleofuglikka, yomon chiqib ketuvchi guruhlar past nukleofuglikka ega bo'ladi. Eng yaxshi chiqib ketuvchi nukleofillarga -triflorsulfonat $F_3SO_3^-$, florsulfonat FSO_3^- , para- toluolsulfonat kabi anionlar misol bo'ladi. Yomon chiqib ketuvchi guruhlar kuchsiz nukleofuglar-asetat guruhi - CH_3COO^- , karboksilat ioni $RCOO^-$ va F^- ioni kiradi.

Nukleofil reagentlar deb taqsimlanmagan elektron juftini yoki qutbli bog'ning ikkita bog'lovchi elektron ini reaksiyalarda oson berib, elektrofil bilan bog' hosil qiladigan elektron odonor xossaga ega bo'lgan zarrachalarga aytiladi. Bularga taqsimlanmagan elektron jufti tutgan anionlar, ion juftlari va kuchli ionlanishga moyil bo'lgan qutbli neytral molekullar kiradi. Atomlari taqsimlanmagan elektron juftlari tutgan yoki nisbatan kichik ionlanish energiyasiga ega bo'lgan barcha neytral birikmalar ham nukleofil reagentlarga kiradi.

Nukleofil atomining turiga qarab, nukleofil reagentlar klassifikasiya qilinadi:

H - nukleofillar - H^- (gidrid ion), $Li^+AlH_4^-$, $Na^+BH_4^-$, $Me^+BH_4^-$

N - nukleofillar - $R_2N^-Me^+$ (metall amidlari va ularning hosilalari) R_3N^- , R_2NH , RNH_2 , $:NH_3$

O - nukleofillar - $H:\ddot{O}:^-Me^+$, $RO:\ddot{O}:^-Me^+$, H_2O , ROR

C - nukleofillar – $\text{R}^- \cdot \text{Me}^+$ (karbanionlar), $\text{R}^{\sigma-} - \text{Me}^{\sigma+}$ (karbanionlar), $\text{R}^{\sigma-} - \text{Me}^{\sigma+}$ metallorganik birikmalar)

S - nukleofillar – $\text{H}:\text{S}:\text{Me}^+$, H-S-H , R-S-R , R-S-R^1

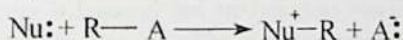
P - nukleofillar – $\text{R}_3\text{P}:$

Galogenid ionlar – $:\text{F}:\text{Me}^+$, $:\text{Cl}:\text{Me}^+$, $:\text{Br}:\text{Me}^+$, $:\text{I}:\text{Me}^+$

Substratlar qutblangan molekular bo'lib, tarkibida musbat zaryadlangan reaksiya markaziga ega bo'lgan alkilgalogenidlar, monoalkilsulfonatlar, toluolsulfokislotalar va turli funksional guruh tutgan birikmalar kiradi. Keyingi davrda substrat yoki nukleofil zaryadining o'zgarishiga va almashinishning mexanizm turiga qarab, to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari klassifikatsiya qilinadi.

Nukleofil almashinish reaksiyalari zaryadning turiga qarab to'rtta guruhga bo'linadi:

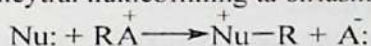
1. Neytral substratning neytral nukleofil bilan ta'sirlashishi:



2. Neytral substratni nukleofil anion bilan ta'sirlashishi:



3. Kation substrat va neytral nukleofilning ta'sirlashishi:



4. Kation substrat va anion nukleofilning ta'sirlashishi:



Bundan shunday xulosa qilish lozimki, to'yingan uglerod atomida boradigan nukleofil almashinish reaksiyalari yordamida har qanday alifatik qator birikmalarini sintez qilish mumkin.

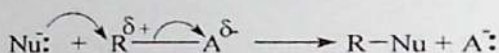
Nukleofil almashinish reaksiyalari S_N belgi bilan belgilanadi. S-inglizcha almashinish, N-nukleofil so'zlarining bosh harflaridan olingan. Nukleofil reaksiyalarning mexanizmi bir necha o'n yillar davomida juda mukammal o'rganilgan. Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki, ayrim nukleofil almashinish reaksiyalarning tezligi faqat substratning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lsa (birinchi tartibli monomolekulyar reaksiyalar), boshqa tur reaksiyalarning tezligi substrat va nukleofil reagentning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi (ikkinchi tartibli bimolekulyar reaksiyalar).

Nukleofil almashinish reaksiyasining ikki tur mexanizmi mavjuddir:

1. Monomolekulyar nukleofil almashinish reaksiyalari, belgisi - $\text{S}_\text{N}1$:

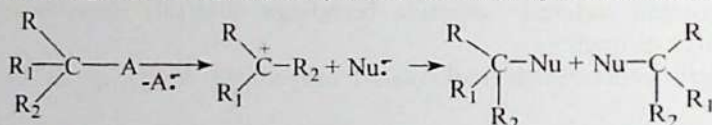


2. Bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyalari, belgisi - $\text{S}_\text{N}2$:



1 soni monomolekulyar reaksiya, 2 soni esa bimolekulyar reaksiya ekanligini bildiradi. Birinchi tur S_N1 dissotsiatsiyalanish mexanizmining bir necha xarakterli belgilari ma'lum:

1. Karbokation R^+ qancha barqaror bo'lsa, substrat $R-A$ ning S_N1 reaksiya tezligi shuncha yuqori bo'ladi.
2. Ionlanish erituvchining ionlantiruvchi kuchiga hamda massalar ta'siri qonuniga binoan dissotsiatsiyalanishga ta'sir qiluvchi eritmadagi umumiy ion A^- ning ishtirokiga yoki umumiy ion ishtirokisiz eritmaning ionlanish kuchining ortishiga bog'liq bo'ladi.
3. Agar ionlanish hisobiga hosil bo'ladigan karbokation yetarli darajada barqaror bo'lsa, u eng qulay tekis xiral konfiguratsiya ko'rinishini egallaydi. Demak, klassik S_N1 mexanizmining stereokimyoviy natijasida ratsemizatsiyalanish sodir bo'ladi:



Klassik S_N2 bimolekulyar mexanizm bir bosqichli sinxron reaksiya ko'rinishda tasvirlanadi. S_N2 mexanizmining eng muhim xususiyati A guruhni Nu nukleofilga almashinish jarayonida hech qanday intermediat (oraliq) birikma hosil bo'lmaydi.

1. Nukleofil o'tish holatini hosil qilishda qatnashadi. Shuning uchun reaksiya tezligi nukleofilning konsentratsiyasiga va tabiatiga bog'liqligi bilan kelishilgan S_N1 mexanizmdan keskin farq qiladi.
2. S_N2 mexanizmining eng muhim xarakteristikasi - tasnifiy belgisi reaksiyaning stereokimyosidir.

S_N2 reaksiya fazoviy jihatdan o'ziga xos sinxron jarayon bo'lib, uning o'tish holatining molekulyar - orbital tuzilishi tasviri unga nukleofil orqa tomondan hujum qilishini ko'rsatadi. Umumiy qoida sifatida quyidagi ta'rifni berish mumkin: Bimolekulyar nukleofil almashinish reaksiyalarida substrat reaksiya markazida konfiguratsiyaning o'zgarishi sodir bo'ladi.

Nukleofil almashinish reaksiyalariga spirtlardan galogenalkanlarni olish va ularning turli xil reaksiyalari misol bo'ladi. Spirtlardagi gidroksil guruhni galogen atomiga almashtirish uchun HX , PCl_3 , PCl_5 , PJ_3 , $(\text{P}+\text{J}_2)$, PBr_3 ($\text{P}+\text{Br}_2$) va SOCl_2 lardan foydalanish mumkin.

Elektrofil birikish reaksiyalari. Alken molekulasining π - bog'i oson qutblanadi va elektrofil reagentlarning hujum qilishi uchun qulay. Alkenlarda boradigan birikish reaksiyalarini ularning mexanizmiga qarab uch turga bo'lish mumkin:

1. Elektrofil birikish reaksiyalari;
2. Radikal birikish reaksiyalari;
3. Nukleofil birikish reaksiyalari.

Musbat zaryadlangan zarrachaning alken molekulasiga hujumi bilan boradigan reaksiyalarga *elektrofil birikish* deyiladi. Reaksiyaga kirishayotgan musbat

zaryadlangan zarracha bilan alkenlardagi uglerod atomi orasidagi yangi bog', qo'shbog'ning π -elektron lari hisobiga hosil bo'ladi.

Elektrofil reagentlar deb elektron oqseptor xossasini namoyon qiladigan va reaksiyalarda nukleofil bilan uning elektron jufti hisobiga bog' hosil qiladigan zarrachalarga aytiladi. Elektrofil reagentlarga bo'sh orbitalga ega bo'lgan erkin kationlar, ion juftlari, kuchli qutblangan va oson ionlanishi mumkin bo'lgan bog' tutgan neytral birikmalar kiradi. Elektrofil reagent-larga orbitali to'lmagan atomlar yoki elektron ga moyilligi kuchli bo'lgan hamma neytral birikmalar kiradi:

H – elektrofillar – H^+X^- (H^+I^- , H^+Br^- , H^+Cl^- , H_2SO_4 – kuchli kislotalar)

C – elektrofillar – $R_3C^+X^-$ (karbokationlar), kuchli qutblangan bog' tutgan birikmalar



O – elektrofillar – $R - O^{\delta+} - X^{\delta-}$, $R - O - O - R$

S – elektrofillar – $R - S^{\delta+} - X^{\delta-}$, $HSO_3^+ X^-$, SO_3

Galogenlar – F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2

Me – elektrofillar – $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $FeCl_3$

B – elektrofillar – BF_3 , BCl_3 , BR_3

Davriy sistemaning elektron oqseptor element fluor, xlor va boshqalar bilan bog'langan har qanday elementi elektrofil bo'lishi mumkin.

Organik birikmalarning asosiy sinflari.

Organik birikmalar quyidagicha sinflanadi:

1) kimyoviy o'zgarishga uchrashi holatiga ko'ra;

2) kimyoviy bog' uzilishi bo'yicha.

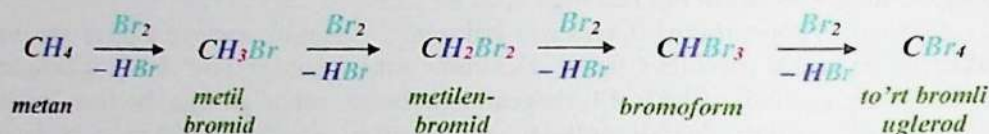
Organik moddalarni sinflashda organik modda molekulasidagi uglerod zanjiri skeleti va funksional guruhlar bo'yicha ajratiladi.

Uglerod skeleti turlari: Uglerod skeleti asiklik (halqa saqlamaydigan yoki alifatik) va siklik tuzilishlarga bo'linadi. Siklik tuzilishlar o'z navbatida karbosiklik (halqada faqat uglerod atomlari) va geterosiklik (halqada uglerod dan boshqa atomlar ham saqlagan) skeletlarga bo'linadi. Uglerod skeletidagi uglerod atomlarini u nechta uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab: bitta atom bilan bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita atom bilan bog'langan bo'lsa ikkilamchi, uchta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa uchlamchi, to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa to'rtlamchi uglerod atomlariga bo'linadi.

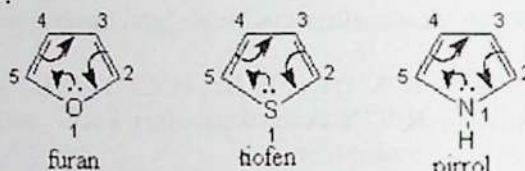
Uglerod - uglerod atomlari orasida faqat bitta bog' bo'lgan birikmalar to'yingan, uglerod -uglerod atomlari orasida karrali bog' (qo'shbog' yoki uchbog') saqlagan birikmalar to'yinmagan birikmalar deyiladi. Uglerod atomlari faqat vodorod bilan birikkan birikmalar uglevodorodlardir.

Organik birikmalarning sinflanishi. Organik birikmalar 3 ta katta guruhga bo'linadi. Uglerod zanjiri tuzilishiga qarab ochiq zanjirli (alifatik, alitsiklik 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) birikmalarga bo'linadi. Karbosiklik birikmalar esa alitsiklik va aromatik birikmalarga bo'linadi. Organik birikmalarning sinflariga misollar keltiramiz:

1. Ochiq zanjirli birikmalar:

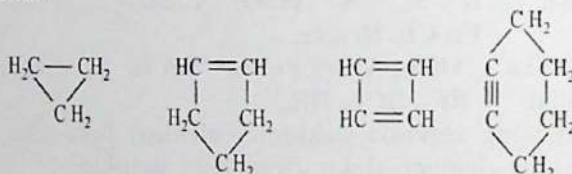


2. Geterosiklik birikmalar:

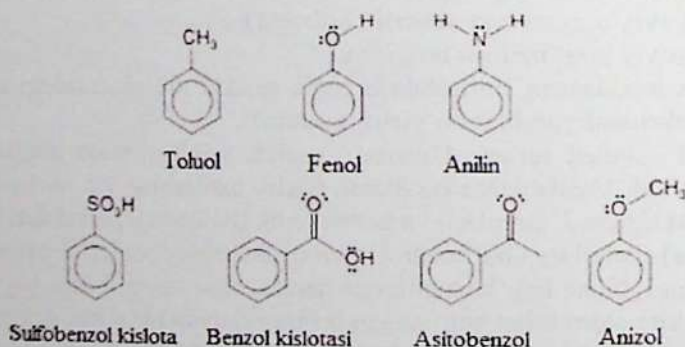


3. Karbosiklik birikmalar:

a) alisiklik birkmalar:



b) aromatik birikmalar:



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 (funktional guruhlar)ga almashinishi natijasida shu qator birikmalarining ma'lum sinflari hosil bo'ladi. Ma'lum bir o'rinbosarli yoki funktsional guruh uglevodorodlar va ularning hosilalari gomologik qator hosil qiladi. Gomologik qator deb tuzilishi va xossalari o'xshash, keyingi hadi oldingi hadidan $-\text{CH}_2-$ guruhga farq qiladigan birikmalar qatoriga aytiladi. *Gomologlar* deb bir sinfga mansub bo'lib, bir-biridan bir yoki bir nechta $-\text{CH}_2-$ metilen guruhi bilan farq qiladigan moddalarga 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 funksiyali birikmalar

2.3 - jadval

Muhim funksional guruhlar

Belgilanishi	Nomlanishi	Birikma sinfi	Belgilanishi	Nomlanishi	Birikma sinfi
-F, -Cl, -Br, -I -OH	galogen gidroksi	Galogenli hosilalar Spirtlar, fenollar	-COOH -NO ₂	Karboksil guruh nitroguruh	Karbon kislotalar Nitrobirikmalar
>C=O	karbonil	Aldegid va ketonlar	-NH ₂	aminoguruh	Aminlar

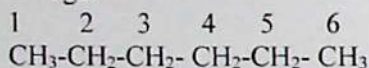
Nazorat savollari

1. Organik kimyo faniga ta'rif bering.
2. Organik birikmalarning tabiiy manba'lari haqida ma'lumot bering.
3. Organik birikmalarni noorganik birikmalardan farqini ayting.
4. Organik moddalardagi izomeriya hodisasining qanday turlarini bilasiz? Misollarda izohlang.
5. Organik birikmalar tuzilish nazariyasining ta'rifini misollar asosida izohlang.
6. Kimyoviy bog'lanishning qaysi turlarini bilasiz? Kovalent bog' tabiatini tushuntiring.
7. Uglerod atomining organik birikmalar hosil qilishidagi sp³-, sp²-, sp-gibridlanishning vujudga kelishi haqida nimalarni bilasiz?
8. Organik moddalardagi izomeriya hodisasining qanday turlarini bilasiz? Misollarda izohlang.
9. Karbozanjir uzilmasdan boradigan reaksiya turlariga misollar keltiring.
10. Karbozanjir uzilishi bilan boradigan reaksiyalarga qaysi reaksiyalar kiradi?
11. Radikal va ionli reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi? Misollar keltiring.

GIBRIDLANISH. MOLEKULA TUZILISHINI TASVIRLASH USULLARI. IZOMERIYA VA UNING TURLARI

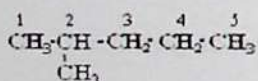
1-masala. C_6H_{14} alkan izomerlarining struktura formulalarini tasvirlang va ularning nomlarini ayting.

Yechish. C_6H_{14} tarkibli moddaning bitta izomeri tarmoqlanmagan uglerod zanjiriga ega:

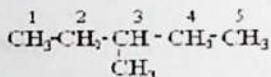


n-geksan

Ikkita izomeri - asosiy zanjirda beshta uglerod atomi bo'lgan izomerlar:



2 - metil pentan



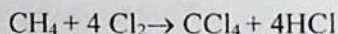
3 - metil pentan

Yana ikkita izomeri-asosiy zanjirda beshta uglerod atomi bo'lgan izomerlar. Demak, C_6H_{14} empirik formulaga beshta izomer to'g'ri keladi.

2-masala. 288 ml uglerod (IV) -xlorid (zichligi 1,595) hosil qilish uchun necha litr (n.sh. da) metan kerak bo'ladi? Mahsulotning chiqish unumi 70% ni tashkil etadi.

Yechish. CCl_4 ning massasi $m = v \cdot \rho = 288 \cdot 1,595 = 459,36$ g.

$$x \qquad 459,36$$



$$22,4 \qquad 154$$

$$22,4 \cdot 459,36$$

$$154 : 22,4 = 459,36 : x; \quad x = \frac{22,4 \cdot 459,36}{154} = 66,8 \text{ l } CH_4$$

100 l metan 70 l CCl_4 ga aylansa

x_1 l metan 66,8 l CH_4 ga aylansa

$$70 : 100 = 66,8 : x_1;$$

$$100 \cdot 66,8$$

$$x_1 = \frac{100 \cdot 66,8}{70} = 95,4 \text{ l metan kerak bo'ladi.}$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Quyidagi birikmalar tarkibida necha foiz uglerod, vodorod va kislorod bo'lishini hisoblab toping:

CH_2O – formaldegid, $C_2H_4O_2$ - sirka kislota, $C_3H_6O_3$ - sut kislota.

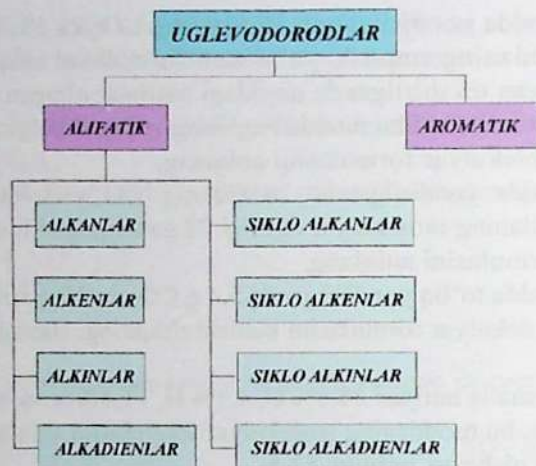
2. 15,380 mg modda yondirilganda 36,510 mg CO_2 va 18,780 mg H_2O hosil bo'lgan. Moddaning empirik, ya'ni atom formulasini aniqlang.
3. Modda miqdoran tekshirilganda quyidagi natijalar olingan: S - 30,70 %; N - 3,82 %; Cl - 45,23 %. Shu modda bug'ining vodorod bo'yicha zichligi 39,25. Moddaning molekulyar formulasini aniqlang.
4. 5,000 mg modda yondirilganda 16,920 mg CO_2 va 3,460 mg H_2O ajralib chiqqan. Moddaning molekulyar ogirligi 78 ga tengligini hisobga olib, uning molekulyar formulasini aniqlang.
5. Agar 2,3 g modda to'liq yondirilganda 5,4 g CO_2 va 2,7 g suv hosil bo'lsa, bu moddaning molekulyar formulasini keltirib chiqaring. Havoga nisbatan bug' zichligi 1,59.
6. Agar element analiz natijasi 58,5% C, 4,1% H, 11,4% N va qolgan miqdori kislorod bo'lsa, bu moddaning molekulyar formulasini aniqlang. Modda bug'ining Hga nisbatan zichligi 61,5.
7. 9,2 g modda havoda yonganda 8,96 l CO_2 , 10,8 g suv hosil bo'ladi. Agarda modda bug'ining havoga nisbatan zichligi 1,59 bo'lsa, uning formulasini toping.
8. 5,4 g modda yonganda 8,8 g CO_2 , 1,8 g suv va 2,8 g azot hosil bo'ladi. Moddaning formulasini toping.
9. Massasi 4,8 g bo'lgan organik modda yondirilganda massasi 6,6 g bo'lgan CO_2 va 5,4 suv hosil bo'ladi. Vodorodga nisbatan zichligi 16 ga teng. Moddaning molekulyar formulasini toping.

ALKANLAR

Tuzilishi. Uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan oddiy kovalent (σ -bog') bilan bog'langan va qolgan valentliklari vodorod bilan to'yingan organik birikmalarga to'yingan uglevodorodlar – alkanlar deb ataladi. Toyingan uglevodorodlarda uglerod atomlari birinchi valentlik holatida (sp^3 - gibrilangan holatda) bo'lib, uglerod zanjirini hosil qilishda sarf bo'lmagan valentlik birliklari vodorod atomlari bilan to'la to'yingan bo'ladi. Shuning uchun ular to'yingan uglevodorodlar deb ataladi. To'yingan uglevodorodlar $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ umumiy formulaga muvofiq keladigan gomologik qatorni hosil qiladilar. Bu yerda $n=1,2,3 \dots$ va hokazo butun son.

Ba'zi organik birikmalar tarkibida faqatgina ikki element – uglerod hamda vodorod saqlaydi va shuning uchun ular uglevodorodlar deb ataladi. Uglevodorodlar tuzilishiga bog'liq ravishda ikki katta guruhga – alifatik va aromatik uglevodorodlarga bo'linadi. Alifatik uglevodorodlarni o'z navbatida bir necha sinflarga bo'lish mumkin: alkanlar, alkenlar, alkinlar, alkadiyenlar va ularning halqali analoglari (sikloalkanlar, sikloalkenlar, sikloalkinlar, sikloalkadiyenlar).

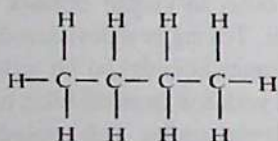
Alkanlar qatori uglevodorodlarining, shu bilan birga organik birikmalarning dastlabki va eng oddiy vakili metan CH_4 hisoblanadi. Bu birikmani batafsil o'rganish tavsiya etiladi, chunki u haqidagi o'rganilgan barcha ma'lumotlarni alkanlar qatorining boshqa vakillari uchun to'la tadbiiq etish mumkin.



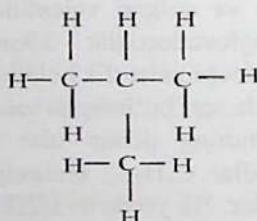
Tuzilishi o'zaro o'xshash, kimyoviy xossalari esa yaqin bo'lib, tarkibi bir yoki bir necha CH_2 guruh bilan farq qiluvchi moddalar qatori gomologik qator deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa gomologlar deyiladi.

Gomologik qator a'zolarining fizik-kimyoviy xossalari biridan ikkinchisiga o'tganda asta-sekin o'zgarib boradi. Qatordagi ayrim a'zolarining xossalari o'rganish bilan bu qatordagi quyi va yuqori gomologlarning xossalari haqida fikr yuritish mumkin.

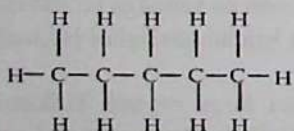
Izomeriyasi. Metan, etan va propanning izomeri yo'q, lekin butanda uglerod atomlari o'zaro ikki xil, pentanda uch xil tartibda birikishi mumkin. Demak, butan ikki, pentan esa uchta izomerga ega.



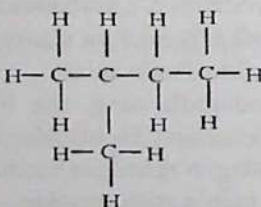
n-butan



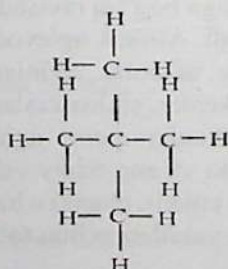
izobutan



n-pentan



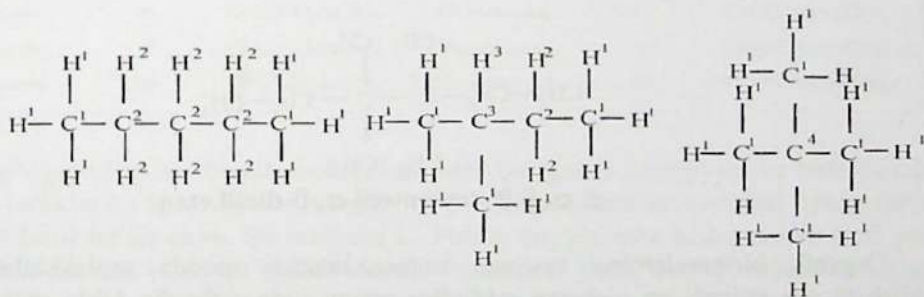
izopentan



neopentan

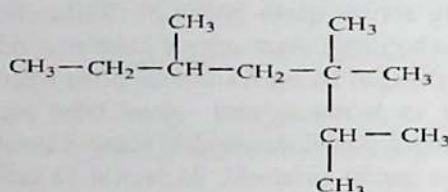
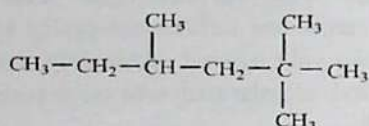
Butan va pentandagi uglerod atomlari o'zaro birikib, to'g'ri zanjirni hosil qilgan. Bunday tuzilishga ega bo'lgan birikmalar normal birikmalar deyiladi va n harfi bilan belgilanadi. Izobutan, izopentan va neopentandagi uglerod zanjiri esa tarmoqlangan. Bunday birikmalar izobirikmalar deyiladi. Yuqorida keltirilgan butan hamda pentanning izomerlari bir-biridan uglerod zanjirining turlicha tuzilganligi bilan farq qiladi. Bunday izomeriya struktura izomeriya yoki uglerod skeletining izomeriyasi deyiladi. Uglevodorod molekulasidagi uglerod atomlarining soni oshib borishi bilan izomerlarning soni ham juda tez ortib boradi.

Alkanlarning molekulasidagi har bir uglerod atomi o'zi bilan bevosita bog'langan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlariga bo'linadi. Agar uglerod atomlari o'zidan boshqa faqat bitta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa ikkilamchi, uchta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa uchlamchi va to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, to'rtlamchi uglerod atomi deyiladi. Xuddi shuningdek, vodorod atomlari ham (necha uglerod atomi bog'langanligiga qarab) birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi vodorod atomlariga bo'linadi. Quydagi uglevodorodlarda birlamchi uglerod atomlari C_1 , ikkilamchilari C_2 , uchlamchilari C_3 , to'rtlamchilari C_4 birlamchi uglerod H_1 ikkilamchilari H_2 va uchlamchilari H_3 belgilar bilan ifodalanadi.

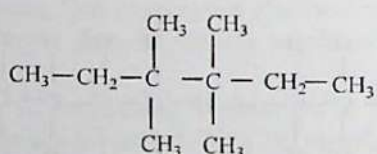


Nomenklaturasi. Organik birikmalarning tuzilish formulalariga qarab nomlash va aksincha, nomiga qarab tuzilish formulalarini tuzish imkoniyatini bera oladigan nomenklaturagina to'g'ri va ilmiy nomenklatura bo'la oladi. Organik kimyo rivojlanishining dastlabki bosqichida yangi kash qilingan moddalarga tasodifiy nomlar berilgan. Bu tarixiy nomlar Shu moddalar birinchi marta ajratib olingan tabiiy mahsulotlar nomiga (masalan, sut kislota, vino spirti), sintez qilgan va uning xossalarini o'rgangan olimlar sharafiga (Chichibabin uglevodorodi, Dils uglevodorodi, Mixler ketoni) yoki moddalarning xarakterli xossalariga qarab berilgan. Bu nomenklaturadan foydalanish qulay bo'lsada, u moddaning kimyoviy tabiati va tuzilishi haqida hech qanday ma'lumot yoki tushuncha bermaydi, balki faktik materialni o'zlashtirishni qiyinlashtiradi. XIX asrning birinchi yarmidan boshlab rasional (lotincha «ratio» aql, idrok, fikr so'zidan olingan) nomenklatura qo'llanila boshlandi. Bu nomenklaturaga asosan barcha to'yingan uglevodorodlar metanning hosilalari, ya'ni metan molekulasidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan moddalar deb qaraladi. Uglevodorodni nomlash uchun markaziy atom bilan bevosita bog'langan barcha

uglevodorod radikallarining nomi oddiydan murakkabga qarab, oxiriga «metan» soʻzi qoʻshib aytiladi. Agar bir necha xil uglevodorod radikallari boʻlsa, ularning nomlaridan oldin tegishli grek sonlari: di (ikki), tri (uch), tetra (toʻrt) qoʻyiladi. Masalan:

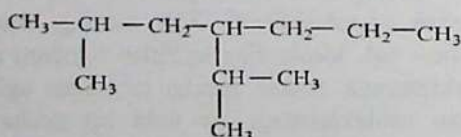


Baʼzi bir murakkab hollarda esa etan asos qilib olinadi va uning uglerod atomlari α va β grek harflari bilan belgilanadi:



$\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetrametil- α, β -dietil etan

Organik birikmalarning rasional nomenklaturasi modda molekularining tuzilishini aks ettiradi va nisbatan oddiyligi uchun juda qulaydir, lekin murakkab birikmalarni, jumladan, juda tar-moqlangan strukturaga ega boʻlgan moddalarni bu nomenklaturaga asosan nomlab boʻlmaydi. Chunki murakkab radikallarning umumiy qabul qilingan nomi mavjud emas, shuning uchun ham 1892 yilda Jenevada xalqaro kimyogarlar kongressida yangi nomenklatura qabul qilindi. Jeneva nomenklaturasiga asosan barcha toʻyinmagan uglevodorodlarning nomlari - an qoʻshimchasi bilan tamomlanadi. Gomologik qatorning birinchi toʻrt vakili (metan, etan, propan va butan) trivial nomga ega boʻlib, pentandan boshlab uglevodorod nomi molekulari tarkibidagi uglerod atomlari sonining grekcha nomiga -an qoʻshimchasini qoʻshib hosil qilinadi. Eng uzun uglerod zanjiri asosiy zanjir deb qabul qilinadi va bu zanjirning raqamlanishi yon zanjir yaqin turgan tomondan boshlanadi. Masalan:



2-metil-4-metoetilgeptan

1960 yilda organik moddalarning IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) yoki IYUPAK (sof va amaliy kimyo xalqaro ittifoqi) komissiyasi tomonidan ishlab chiqilgan yangi nomenklaturasi e'lon qilindi. Bu nomenklaturada Jeneva nomenklaturasi takomillashtirilgan, ya'ni u tartibga solingan va unga ayrim tuzatish hamda qo'shimchalar kiritilgan.

3.1-jadval

n-Alkanlarni nomlash

Nomlanishi	Uglerod atomlarining soni	Strukturasi	Nomlanishi	Uglerod atomlarining soni	Strukturasi
Methane	1	CH_4	Undecane	11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
Ethane	2	CH_3CH_3	Dodecane	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
Propane	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Tridecane	13	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$
Butane	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Tetradecane	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$
Pentane	5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Pentadecane	15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$
Hexane	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Hexadecane	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$
Heptane	7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Heptadecane	17	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$
Octane	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Octadecane	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
Nonane	9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Nonadecane	19	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$
Decane	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Eicosane	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$

sp^3 - gibrirlanish. Metan molekulasida hosil bo'lganda energiyasi va bulutlarining shakli turlicha bo'lgan uglerod ning s- va p- elektron laridan xossalari aynan bir xil bog'lar hosil bo'lar ekan. Bu hodisani L. Poling quyidagicha tushuntiradi: turli atom orbitallari bir-biri bilan qo'shilib, ulardan "o'rtacha" yoki "oraliq" orbitalar yuzaga keladi. Masalan, uglerod atomining bitta s- hamda uchta p- orbitalari qo'shilib, to'rtta oraliq orbital hosil bo'ladi va u gibrirl orbital deb ataladi. Uglerod atomidagi bitta s- va p- orbitalning qo'shilishidan hosil bo'lgan to'rtta gibrirl orbital ham bir shakl va bir xil energiyaga ega. Bu gibrirl orbitalar energiyasi s- va p- orbitalar energiyalari oraliq'idagi qiymatga ega. Gibrirl orbitalda uni hosil qilgan dastlabki orbitalarning shakli ma'lum darajada shakllanib qoladi. To'rttala gibrirl orbital tetraedr markazidan uning uchlariga tomon joylashganda ularning o'zaro ta'sirlashishi kam bo'ladi. Ikkinchidan, gibrirl orbitallar va 1 s- orbitallardan metan hosil bo'lganda gibrirl orbitalarning tetraedrik joylashishi metan molekula-sidagi vodorod atomlarining bir-biridan baravar uzoqlikda turishini ham ta'minlaydi. Demak, ularning o'zaro itarilish energiyasi ham eng kam bo'ladi. Gibrirl orbitalarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109^\circ 28'$ ga teng.

Metan hosil bo'lganda gibrirl orbitalar vodorod atomlarining 1 s- orbitalari bilan gibrirl orbitalarning o'qlari yo'nalishlarida qoplangani uchun metanda to'rttala C-H bog' ham σ - bog'lardir.

Gibrirlanish yuzaga kelishi uchun gibrirl orbital hosil qilishi kerak bo'lgan orbitalar energiyasi bir-biriga yaqin bo'lishi lozim. Ana shu shartga ko'ra, 1s- va 2p-

orbitallar qiyin gibridlanadi. Shuni unutmaslik kerakki, gibrid orbitallar soni gibridlanayotgan dastlabki orbitallar soniga teng bo'ladi. Masalan, uglerod ning bitta s- va uchta p- (jami to'rtta) orbitallardan to'rtta gibrid orbital hosil bo'ladi. Uglerod atomining bunday gibridlanishi sp- yoki tetraedrik gibridlanish deb ataladi. Tetraedrik gibridlanishga ega bo'lgan uglerod «uglerod atomi birinchi valentlik holatida» deyiladi. Tetraedrik gibridlanish kremniy, germaniy, qalay atomlari uchun ham xos.

Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Alkanlarning fizik xususiyatlari metanning xususiyatlari bilan o'xshash va ularning tuzilishi bilan mos keladi. Alkan molekulasida atomlar o'zaro kovalent bog'lanish hosil qilib birikadi. Bir xil tipdagi ikki atom (C-C) hamda elektromanfiyligi bir-biriga yaqin ikki atom (C-H) bog'langani uchun ham qutblanmagan. Bundan tashqari bu bog'lar simmetrik bo'lib, ularning qutblanganligi o'zaro kompensasiyalanadi. Natijada alkan molekulasida qutblanmagan molekulalar hisoblanadi. Qutbsiz molekulani barqaror saqlovchi kuchlar (Vander-Vaals kuchlari) kuchsiz va juda kichik masofalarda ta'sir ko'rsatadi. Alkanlar sinfidagi molekulalar qanchalik katta bo'lsa, uning yuzasi katta bo'lib, molekulalararo ta'sir kuchlari kuchliroq bo'ladi.

3.2-jadval

Ba'zi alkanlarning fizik xossalari

Neftni fraksiyalab olinadigan mahsulotlar		
Fraksiyaning qaynash diapazoni °C	Uglerod atomlarining soni	Foydalanish sohasi
Below 20	C ₁ -C ₄	Natural gas, bottled gas, petrochemicals
20-60	C ₅ -C ₆	Petroleum ether, solvents
60-100	C ₆ -C ₇	Ligroin, solvents
100-200	C ₈ -C ₁₀	Gasoline (straight-run gasoline)
175-325	C ₁₂ -C ₁₈	Kerosene and jet fuel
250-400	C ₁₂ and higher	Gas oil, fuel oil, and diesel oil
Nonvolatile liquids	C ₂₀ and higher	Refined mineral oil, lubricating oil, and grease
Nonvolatile solids	C ₂₀ and higher	Paraffin wax, asphalt, and tar

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, uglerod atomlari soni ortib borishi bilan suyuqlanish va qaynash haroratlari ham ortib boradi. Qaynash va erish jarayoni suyuq va qattiq holatda mavjud molekulalararo ta'sir kuchlarini yengishni talab etadi, qaynash va suyuqlanish haroratlarning ortib borishi molekulalar o'lchamlarining ortib borishi bilan molekulalararo ta'sir kuchlarning ortishi orqali izohlanadi. Dastlabki alkanlardan istisno ravishda, alkanlardagi uglerod atomi zanjirining ortishi bilan qaynash haroratining 20-30°C farq qilishi, nafaqat alkanlar balki organik birikmalarning boshqa gomologik qatorlari uchun ham saqlanib qoladi. Suyuqlanish harorati uchun bunday qonuniyat yo'q. Kristalldagi molekulalararo ta'sir kuchlari nafaqat molekulalar o'lchamlariga, balki kristall panjaradagi joylashuviga ham bog'liq.

Dastlabki 4 ta normal alkan gaz, keyingi 13 ta C₅H₁₂ dan C₁₇H₃₆ gacha suyuqlik, 18 va undan ko'p uglerod atomlaridan iborat alkanlar qattiq birikmalardir. Ularning molekulyar massalari ortib borishi bilan qaynash va suyuqlanish haroratlari, zichligi,

nur sindirish ko'rsatkichi ortib boradi. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan uglevodorodlar tarmoqlangan zanjir hosil qilib tuzilgan izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar. Uglerod atomlari soni teng, turlicha tuzilishga ega bo'lgan alkanlarning qaynash haroratlari orasidagi farqlar kam. Bunday hollarda tarmoqlangan izomerlar n-alkanlarga nisbatan past haroratda qaynaydi; tarmoqlanish qanchalik ko'p bo'lsa, qaynash harorati ham kichik bo'lib boradi. Masalan, normal butan 0°C da, izobutan esa -12°C da qaynaydi. Normal pentanning qaynash harorati 36°C, izopentanniki (bir tarmoqlanish) -28°C, neopentanning qaynash harorati esa (ikki tarmoqlanish) -9,5°C. Qaynash haroratiga tarmoqlanishning bunday ta'sir etishi barcha organik birikmalar uchun xosdir: tarmoqlangan molekularlar sferik shaklga o'ta boradi, bunda yuza maydoni kichiklashadi va natijada molekulararo ta'sir kuchlari kamayadi, bu kuchlarni yengish uchun kam harorat kerak bo'ladi.

To'yingan uglevodorodlar suvda juda kam eriydi. To'yingan uglevodorodlardagi atomlar o'zaro -C-C- bog'lanish hosil qilib birikkanlar. Ulardagi -C-C- orasidagi masofa 1,545 Å (0,154 nm) ga teng. Qisqa zanjir hosil qilib tuzilgan to'yingan uglevodorodlarda -C-C- bog'lanish aylinish (C atomi atrofida) xususiyatiga ega.

Alkanlar qutbsiz erituvchilarda - benzol, efir, xloroformda yaxshi eriydi. Suv va boshqa kuchli qutblangan erituvchilarda erimaydi. Alkanlardan erituvchi sifatida foydalanilganda, ular kuchsiz qutblangan birikmalarni yaxshi eritishi va kuchli qutblangan birikmalarni erita olmasligini yodda saqlash lozim.

Alkanlarning zichligi o'lchamlari kattalashishi bilan ortib boradi, ularning zichligi 0,8 dan oshmaydi va barcha alkanlar suvdan yengil. Deyarli barcha organik birikmalarning zichligi suvning zichligidan kichik; alkanlar kabi barcha organik birikmalar uglerod va vodorod saqlaydi. Organik birikma zichligi suv zichligidan katta bo'lishi uchun, tarkibida og'ir atomlar - brom, yod yoki bir necha xlor kabi atomlar saqlashi lozim.

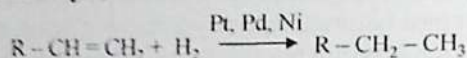
To'yingan uglevodorodlar ultrabinafsha nurlanish to'lqinlarini 200 nm dan kichik sohalarda yutadilar. Infraqizil spektrlarda ular uchun 2800-3000 sm^{-1} da -C-H bog'lanishning valent tebranishlari va 1380-1470 sm^{-1} da esa deformatsiya tebranishi xarakterlidir. YamR (yadro-magnit rezonansi) - spektrlarida to'yingan uglevodorodlardagi turli protonlar 0,5-2,0 m.d. o'rtasida yutilishni namoyon qiladilar.

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

Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Sintezidagi o'ziga xoslik, Sabate, Fisher-Tropsh, Kolbe, Vyurs usullari. Alkanlar tabiatda keng tarqalgan moddalar bo'lib, ularning quyi vakillari yer qobig'idan chi-qadigan tabiiy gazlarning asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Neft ham to'yingan uglevodorodlar aralashmasining asosiy tabiiy manbai hisoblanadi. Tog' mumi, ya'ni ozokerit qattiq parafirinlar aralashmasidir. Bundan tashqari, to'yingan uglevodorodlarning ba'zi vakillari o'simliklardan ham ajratib olingan. Lekin individual ugledorodlarni tabiiy manbalardan, jumladan, neft va uning kreking mahsulotlaridan sof holda ajratib olish ko'p mehnat talab qiladigan qiyin ishdir. Shuning uchun ularni olishning ko'pgina sintetik usullari ham ishlab chiqilgan. To'yingan uglevodorodlarning olinish usullarini uchga bo'lish mumkin:

a) Tabiiy birikmalardan ajratib olish.

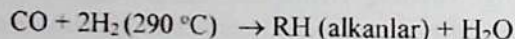
b) Sanoat usuli. Sanoatda to'yingan uglevodorodlarni CO va vodoroddan, neftni krekinglab, to'yinmagan uglevodorodlarga vodorod biriktirib olish mumkin (P.Sabate va Sanderan, 1897-yil):



Katalizator sifatida CuO, Cr₂O₃ va boshqalar ishlatilganda vodorodning birikish jarayoni bosim ostida olib boriladi.

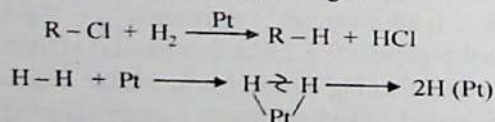
Sanoatda toshko'm ir yoki qo'ng'ir ko'mir 450 - 470°C da molibden, volfram, nikel oksidlari va sulfidlari ishtirokida gidridlansa, ya'ni vodorod bilan boyitilsa, har xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Mazkur uglevodorodlar motor yoqilg'ilari sifatida ishlatiladi.

Gidridlash jarayoni maxsus uskunalar — avtoklavlarda 30 MPa gacha bosim ostida o'tkaziladi. Ko'mir va katalizator mayda kukun holatiga keltiriladi va organik erituvchilarda (neftni qayta ishlash mahsulotlarida) suspenziyaga aylantiriladi. Aralashma qizdiriladi va vodorod yuboriladi (F.Bergius, 1925). Bu jarayon ko'mirni suyuqlashtirish metodi ham deyiladi. Reaksiya natijasida motor yoqilg'isi sifatida ishlatiladigan har xil alkanlar va sikloalkanlar aralashmasi hosil bo'ladi. Is gazini katalitik gidridlash reaksiyasi ishlatiladigan katalizator va haroratga bog'liq ravishda turlicha borishi mumkin: Co yoki Fe tutuvchi katalizator ishtirokida 180°-300°C da is gazini H₂ bilan ta'sirlashtirib asosan tarmoqlanmagan va kichik molekulyar massali alkanlar hosil qiladi. Ushbu jarayonni 1913-1926-yillarda F.Fisher va X.Tropsch ishlab chiqqan:



v) To'yingan uglevodorodlarni laboratoriya sharoitida olishning bir necha usullari

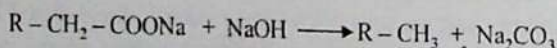
ishlab chiqilgan. Ularni to'yingan uglevodorodlarni galogenli hosilalarini vodorod bilan katalizator ishtirokida qaytarib olish mumkin. Bunda vodorod Pd, Pt, yoki Ni metallari yuzasida yutilib qo'zg'algan (faol) holatga o'tadi.



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

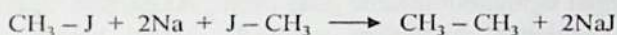


To'yingan uglevodorodlarni organik karbon kislotalarning natriyli yoki kaliyli tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qizdirish orqali ham olish mumkin (Kolbe reaksiyasi, 1849-yil):

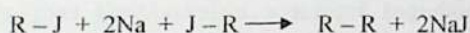


Bu reaksiya dekarboksillash reaksiyasi deyiladi.

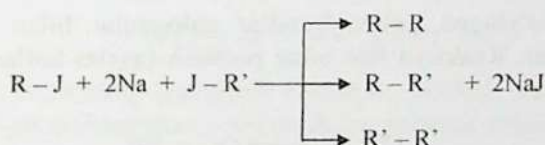
To'yingan uglevodorodlarni laboratoriyada olishda nemis olimi Vyurs kash etgan (1855-yil) usul katta ahamiyatga ega. Bu usul bilan uglevodorodlarni tuzilishini oldindan belgilangan holda hosil qilish mumkin. Bu reaksiya to'yingan uglevodorodlarning galogenli – yodli, bromli ayrim hollarda esa xlorli hosilalari (galoid alkillar)ga natriy 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. Sharigin o'rgangan bo'lib, bunga ko'ra reaksiya ikki bosqichda boradi: dastlab galoid alkil natriy metali bilan oraliq mahsulot natriy organik birikmani hosil qiladi:



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



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

Bulardan tashqari, to'yingan uglevodorodlarni metall karbidlariga suv ta'sir ettirib, karbon kislotlar va ularning tuzlarini elektroliz qilib, metallorganik 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.

Kimyoviy o'zgarishlari, hujum markazi. To'yingan uglevodorodlar kimyoviy jihatdan deyarli inert birikmalar bo'lib, tegishli sharoit yaratilgandagina parchalanish va ailmashinish jarayonlariga kirisha oladilar. C – C orasidagi δ - bog'lanishni uzish uchun 3500 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 etilishini 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. Natijada nisbatan barqaror uglevodorod radikali hosil bo'ladi. Birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodoroni uzish uchun 423 kJ/mol energiya sarf etish kerak.

Almashinish reaksiyalari radikal yoki ion almashinish mexanizmi bilan sodir bo'lishi mumkin.

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

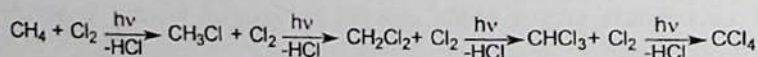


Shuning uchun bu reaksiya sanoatda deyarli qo'llanilmaydi. Florlash inert gazlar yoki erituvchilar ishtirokida olib borilganda uglevodorodlarning ko'p florli hosilalarini olish mumkin. Bunda reak-tsiyani xavfsiz o'tkazish imkoniyatiga ega bo'linadi. Xlor to'yingan uglevodorodlarga yorug'likda, 300 °C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

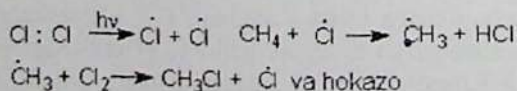


Xlorning metan bilan nur ta'siridagi reaksiyasi portlash bilan ketadi.

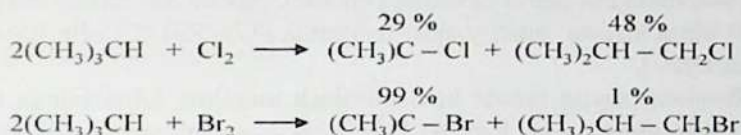
To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida (foto kimyoviy) xlorlash reaksiyasi radikal zanjirli mexanizm bilan borishi isbotlangan. N.N. Semenov metanni xlorlash reaksiyasi mexanizmi quyidagicha borishini tavsiya etgan:



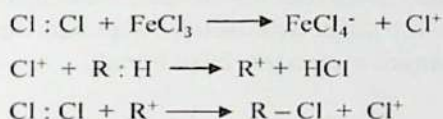
Reaksiya radikal mexanizmida boradi (S_R):



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



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



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

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

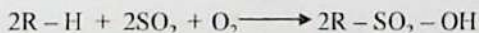


Alifatik sulfokislotalarning ahamiyati katta bo'lganligi sababli sulfokislotalarni olish usullari ishlab chiqarilgan. Bular sulfoxlorlash va sulfooksidlash reaksiyalaridir:

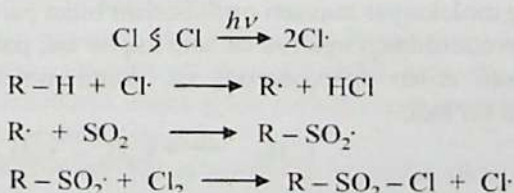
a) sulfoxlorlash



b) sulfooksidlash



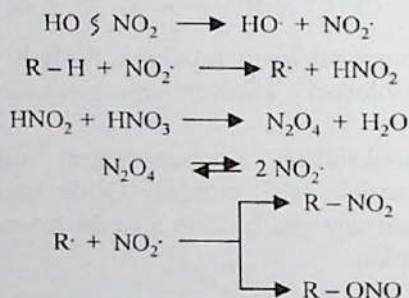
Sulfoxlorlash reaksiyasi past haroratda va oson boradi. Reaksiya tarkibida ikkilamchi uglerod atomlari bo'lgan uglevodorodlar bilan oson, faqat birlamchi uglerod atomlarigina bo'lgan uglevodorodlar bilan qiyinroq boradi. Reaksiya radikal zanjirli mexanizm bilan sodir bo'lib, uni quyidagicha tasavvur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



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

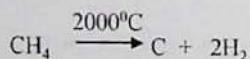
Nitrolash. Kontsentrlangan nitrat kislota alkanlarga past haroratda ta'sir etmaydi. Yuqori haroratda esa ularni oksidlab yuboradi. Alkanlarni nitrolash suyultirilgan (13 - 40 % li) nitrat kislota bilan yuqori haroratda (175-550 °C) olib boriladi (Konovalov M.I. reaksiyasi).

Alkanlarni suyuq fazada ham nitrolash mumkin, lekin bunda nitrobirikmalarni hosil bo'lish miqdori juda kam bo'ladi. Reaksiya uchlamchi uglerod atomlari tutgan uglevodorodlar bilangina yaxshi natija beradi. Bug' fazada nitrolanganda reaksiyani o'tkazish harorati uglevodorodning tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Uchlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlar past haroratda, birlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlar yuqori haroratda nitrolanadi. Nitrolash jarayonida nitrolovchi agent sifatida azot kislota si o'miga azot oksidlaridan ham foydalanish mumkin. Nitrolash reaksiyasi radikal-zanjirli mexanizm bilan boradi.

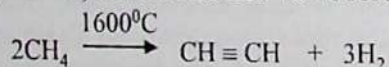


Alkanlarni nitrolash natijasida olinadigan nitrobirikmalardan erituvchilar, portlovchi moddalar va boshqalar sifatida foydalaniladi.

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:

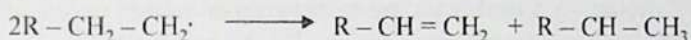


Uglevodorodning molekulyar massasi ortib borishi bilan parchalanish harorati pasayib boradi. Agar uglevodoroddagi uglerod lar soni toq bo'lsa, parchalanish natijasida kichik molekulyar massali etilen uglevodorodi va katta molekulyar massali to'yingan uglevodorod hosil bo'ladi.

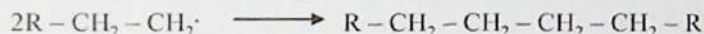


Parchalanish jarayonining mexanizmi murakkab bo'lib, u quyidagi bosqichlar orqali o'tadi deb faraz qilinadi. Misol uchun, $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ uglevodorodni parchalanishini

ko'radigan bo'lsak, unda dastlab $-\text{CH}_3$ guruhdan vodorod ajralib chiqadi. Bu jarayon vaqtida hosil bo'lgan oraliq mahsulot turli o'zgarishlarga uchrashi mumkin, masalan: Radikallarning birikishi:



Qayta guruhlanish (disproporsiyalanish):



Uglevodorodlarning suv bug'i ta'sirida parchalanishi. Bu jarayon sanoatda juda katta ahamiyatga ega bo'lib, vodorod, sintez gaz, suv gazi va boshqalarni olishda ishlatiladi. Metan suv bug'i bilan 900°C , yuqori bosim ($200 - 500^\circ\text{C atm}$) va nikel-xrom katalizatori ishtirokida quyidagicha parchalanadi va sintez gaz hosil bo'ladi:



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

Qo'llanilish sohalari. 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 diyen uglevodorodlarini olishda ishlatiladi. Suyuq uglevodorodlardan motor yoqilg'isi sifatida foydalaniladi. Bular orasida izooktan – 2,2,4-trimetilpentanning ahamiyati katta. Uning oktan soni 100 ga teng. Sanoatda izooktan izobutlenga izobutanni katalizator ishtirokida birlashtirib olinadi. Katta molekulyar massaga ega bo'lgan alkanlar texnikada dizel yoqilg'isi sifatida, surkov moylari sifatida ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Quyidagi uglevodorodlarni qaysi biri alkanlar:
 C_5H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{18} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$, C_8H_6 .
2. 8, 10, 14 uglerod atomi tutgan alkanlarni formulalarini yozing.
3. Butan, pentan, geksan izomerlarining tuzilish formulalarini yozing va nomlang.
4. Geptan izomerlarini yozing va nomlang. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlarini belgilang.
5. Tarkibi C_8H_{18} bo'lgan alkanni uzun zanjirida 6 ta uglerod atomi tutgan izomerlarining tuzilish formulalarini yozing va IYUPAK bo'yicha nomlang.
6. n-Dekan, 2,5-dimetilgeksanlarni sintez qilish reaksiya tenglamalarini yozing.
7. Neftdan qanday alkanlarni olish mumkin?
8. Izoamilbromid va etilbromiddan Vyurs reaksiyasi bo'yicha alkan sintez qiling.
9. Geksanni xlrlash va nitrolash reaksiya tenglamalarini yozing.
10. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:
a) metilpentan; b) 1-metilgeksan; v) 3-etilpentan; g) 1,3-dixlorbutan.

ALKANLAR IZOMERIYASI, NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1 - masala. 3 mol metan va 5 mol etanning to'liq yonishi uchun necha litr havo (havoda kislorodning hajmiy ulushi 21%) zarur bo'ladi?

Yechish. Reaksiya tenglamalarini yozib, sarflangan kislorod hajmi topiladi:

$$3 \text{ mol } x$$



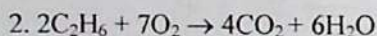
$$1 \text{ mol } 44,8 \text{ l}$$

$$1 : 44,8 = 3 : x$$

$$44,8 \cdot 3$$

$$x_1 = \frac{\quad}{1} = 134,4 \text{ l O}_2$$

$$5 \text{ mol } x$$



$$2 \text{ mol } 7 \cdot 22,4 \text{ l}$$

$$2 : 7 \cdot 22,4 = 5 : x_1$$

$$7 \cdot 22,4 \cdot 5$$

$$x_1 = \frac{\quad}{2} = 392 \text{ l}$$

Demak, hammasi bo'lib $134,4 + 392 = 526,4 \text{ l}$ kislorod kerak bo'ladi.

Endi zarur bo'lgan havo hajmi topiladi:

$$21 \% \text{O}_2 : 100 \% \text{ havo} = 526,4 \text{ l} : x_2$$

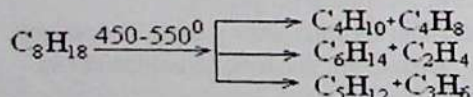
$$100 \cdot 526,4$$

$$x_2 = \frac{\quad}{21} = 2507 \text{ l havo lozim bo'ladi.}$$

$$21$$

2 - masala. Oktanning krekinglanish reaksiya sxemasini yozing.

Yechish.



Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Trimetilmetan, dimetiletimetan, metildietilgeksan, metiletilpropilpentan, metilizopropil-, ikkilamchi butilmetan va metildiizopropilmetanning tuzilish formulalarini yozib, xalqaro nomenklatura bo'yicha ularning nomlarini ayting.
2. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing va ulardagi birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi uglerod atomlarini ko'rsating: 2-metilpentan; 2,4,6-

- trimetil-3- etilgeptan; 2,3-dimetil-3- etilgeksan.
3. Pentanning izomerlarini yozib, ularning rasional va xalqaro nomenklaturalar bo'yicha nomlarini ayting.
 4. Vyurs - Shoridin reaksiyasi asosida tetrametilmetanni oling. Bu reaksiyada qanday qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi?
 5. Metan va 2- metilbutanning xlor bilan o'zaro ta'sir reaksiyalarini yozing.
 6. Konovalov reaksiyasi sharoitida tubandagi uglevodorodlar (3-metilpentan, n-geksan)dan qaysi biri nitrat kislota bilan oson reaksiyaga kirishishini ko'rsating.
 7. Parafinlardagi qaysi uglerod ga birikkan vodorod eng faol hisoblanadi?
 8. Qattiq yoqilg'idan suyuq yoqilg'i qanday usulda olinadi?
 9. Motor yoqilg'ilari, ularning oktan soni haqida nimalarni bilasiz?

ALKENLAR

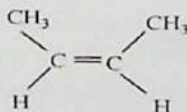
Tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Molekularida δ - bog'lardan tashqari π -bog'lar (qo'sh yoki uchbog') hosil bo'ladigan uglevodorodlar to'yinmagan uglevodorodlar deyiladi.

To'yinmagan uglevodorodlar molekularidagi uglerod atomlari soni tegishli to'yingan uglevodorodlar molekularidagi uglerod atomlari soniga teng, vodorod atomlari soni esa kam bo'ladi,

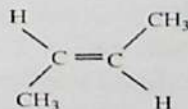
Vodorodlar soni $(2H)_n$ ga (n - molekulasidagi σ -boglarning soni) farq qiladigan uglevodorodlar qatori gomologik qator deyiladi. Bu qatorda chapdan o'ngga o'tgan sari to'yinmaganlik darajasi ortib boradi. Molekularida bitta qo'shbog' bor uglevodorodlar *etilen uglevodorodlar* deyiladi. Bu uglevodorodlar C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Ular kimyoviy xossalari o'xshash va tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 guruhga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Bu gomologik qatorning birinchi a'zosi etilendir. Etilen xlor bilan reaksiyaga kirishib, moysimon suyuqlik (etilen xlorid) hosil qilganligi uchun unga lotincha gaz olefinat (moy hosil qiluvchi gaz) deb nom berilgan. Shuning uchun ham bu gomologik qatorning barcha a'zolari olefinlar deb ataladi. Bundan tashqari etilen uglevodorodlar alkenlar deb ham yuritiladi. Ularning tuzilishi sp^2 -gibridlangan.

Alkenlarning izomeriyasi va nomenklaturasi. Olefinlarning izomeriyasi (zanjirning tarmoqlanmaganligi yoki tarmoqlanganligi) zanjirdagi qo'shbog' holatiga, atomlar yoki atom guruhlarining fazoda qanday joylashganligiga (stereoizomeriyaga) bog'liqdir.

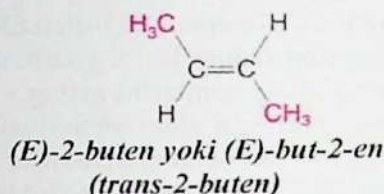
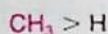
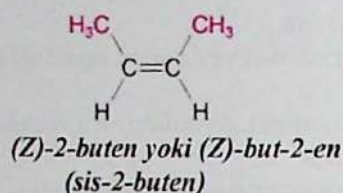
To'yinmagan uglevodorodlarning stereoizomeriyasi ikki xil: *sis*- hamda *trans*-izomeriya bo'ladi. Olefinlarning *sis*- izomerlarida atomlar yoki atom guruhlari molekuladagi qo'sh bog'ning bir tomonida, *trans*- izomerlarda esa ikki tomonida joylashgan bo'ladi:



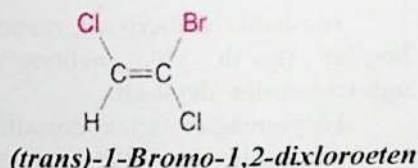
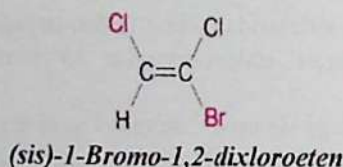
sis- izomer



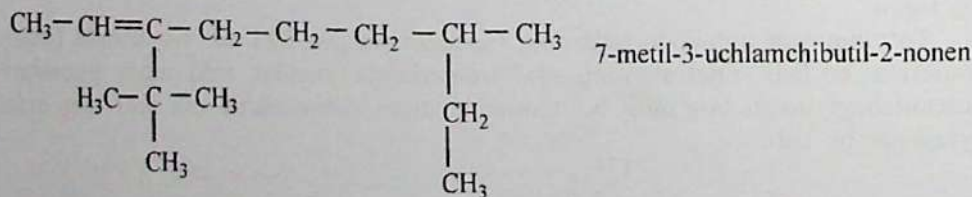
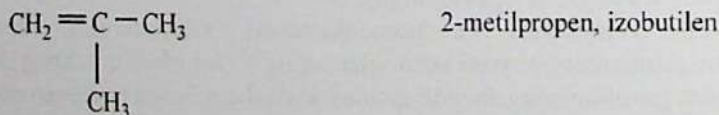
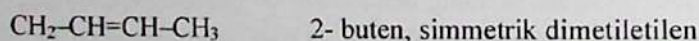
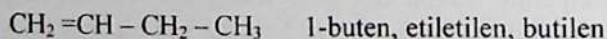
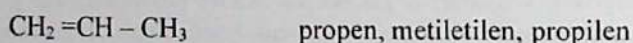
trans-izomer

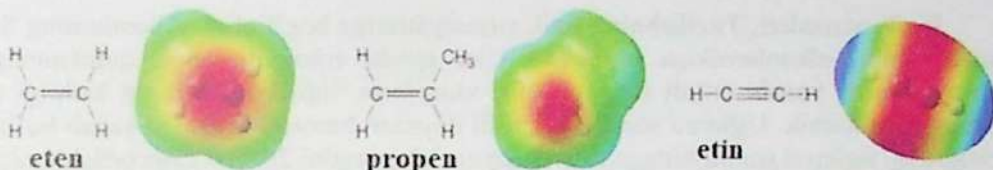


Ko'pgina olefinlarda sis-trans izomerlar mavjudligining sababi, ikki uglerod atomi orasidagi (C – C) σ - bog' o'z o'qi atrofida erkin holda aylana olmaydi, chunki bunday aylanishga π - bog' (C=C) doimo qarshilik ko'rsatadi. Olefinlarning bir xil stereoizomeri yuqori haroratda ikkinchi xil izomerga aylanishi mumkin. Harorat yuqori bo'lganda molekuladagi qo'sh bog'ning (π -bog') energiyasi zaiflashadi. Uglevodorod molekulasida uglerod atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni ham orta boradi.



Quyida ba'zi olefinlarning Jeneva hamda ratsional nomenklaturasiga muvofiq atalishi ko'rsatilgan:

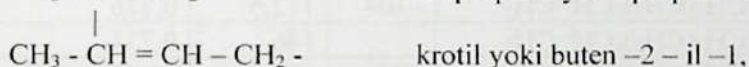
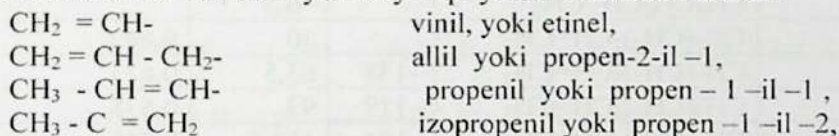




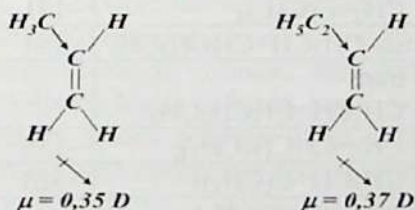
Olefinlarning nomini yozishda qo'shbog' yonidagi uglerod ning raqamini ko'rsatuvchi raqam-ni «-en» qo'shimchadan keyin yoki oldin, yohud zanjirdagi uglerod ning umumiy sonini ifoda-lovchi so'zdan oldin qo'yish mumkin.

To'yinmagan uglevodorodlar to'yinmagan radikallar hosil qiladi. Ular ko'pincha, tarixiy nom bilan ataladi. Masalan, etilendan hosil bo'ladigan radikal $\text{CH}_2=\text{CH}-$ vinil; propilendan hosil bo'ladigan radikal $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ allil deyiladi.

To'yinmagan radikallar Jeneva nomenklaturasiga muvofiq ham ataladi. Buning uchun tegish-li olefin nomiga «-il» qo'shimcha qo'shiladi. Zarur bo'lsa radikaldagi qo'shbog' yonida joylashgan uglerod atomi raqam bilan ko'rsatiladi. Raqam qo'shimcha «il» dan oldin yoki keyin qo'yilishi mumkin. Masalan:



Ma'lumki, alkanlar qutblanmagan uglevodorodlardir. Ba'zi alkenlar esa geometrik tuzilishi natijasida kichik dipol momentiga ega.



Gomologik qatorning dastlabki to'rt vakili gazsimon, C_5H_{10} dan to $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ gacha suyuqlik, qolganlari qattiq moddalardir. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan olefinlar tarmoqlangan zanjirli izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar. Sis-izomerlari trans-izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar.

Olefinlarning zichligi birdan kichik, lekin tegishli parafinlarnikidan katta. Olefinlar suvda oz eriydilar, lekin ularning eruvchanligi parafinlarnikiga qaraganda yuqori. Ular ayrim og'ir metallar tuzlari eritmalarida (Cu_2Cl_2 , Pt va hokazo) yaxshi eriydilar va ular bilan kompleks birikmalar hosil qiladilar. Ular uchun infraqizil spektrlar xarakterili bo'lib, vinil guruhidagi qo'shbog'ning valent tebranishlari 1050 cm^{-1} da C-H - bog'lanishning deformatsiya tebranishi 920 va 980 cm^{-1} da namoyon bo'ladi. Olefinlar ultrabinafsha nurlarni $190-200 \text{ nm}$ li to'liq uzunligida yutadilar. Yadro-magnit rezonansi spektrlari olefinlar uchun xarakteril bo'lib, olefin protonlari $4,5-6,0 \text{ m.u.}$ da xarakterli signal beradi (kimyoviy siljish signali).

Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Alkenlarning fizik xususiyatlari alkanlarnikiga o'xshash. Ular suvda erimaydi, lekin qutblanmagan erituvchilarda yaxshi eriydi (benzol, efir, xloroform, ligroin). Ularning zichligi suv zichligidan kichik. Uglerod sonining ortishi qaynash harorati ortishiga sabab bo'ladi; zanjirdagi uglerod sonini bittaga ortishi qaynash haroratini 20 - 30°C ga ortishiga (past alkenlardan tashqari) olib keladi. Tarmoqlanish qaynash haroratining pasayishiga sabab bo'ladi. Taqqoslashlar mos alkanlar va alkenlarning qaynash haroratlari bir-biriga yaqin ekanligini ko'rsatadi (4.1-jadval).

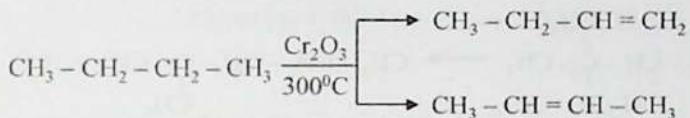
4.1-jadval

Alkenlarning fizik xossalari

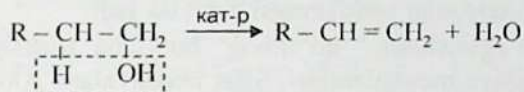
Nomi	Formulasi	$t_{qay}, ^\circ C$	$t_{suyuq}, ^\circ C$	20°C dagi zichligi
Etilen	$CH_2=CH_2$	-169	-102	
Propilen	$CH_3CH=CH_2$	-185	-148	
Buten-1	$CH_3CH_2CH=CH_2$		-6,5	
Penten-1	$CH_3(CH_2)_2CH=CH_2$		30	0,643
Geksen-1	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	-138	63,5	0,675
Gepten-1	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$	-119	93	0,638
Okten-1	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	-104	112,5	0,716
Nonen-1	$CH_3(CH_2)_6CH=CH_2$		146	0,731
Desen-1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH_2$	-87	171	0,743
Sis-buten-2	$sis-CH_3CH=CHCH_3$	-139	4	
Trans-buten-2	$trans-CH_3CH=CHCH_3$	-106	1	
Izobutelen	$CH_2=C(CH_3)_2$	-141	-7	
Sis-penten-2	$sis-CH_3CH=CHCH_2CH_3$	-151	37	0,655
Trans-penten-2	$trans-CH_3CH=CHCH_2CH_3$		36	0,647
3-metilbuten-1	$CH_2=CHCH(CH_3)_2$	-135	25	0,648
2-metilbuten-2	$CH_3CH=C(CH_3)_2$	-123	39	0,660
2,3-dimetilbuten-2	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	-74	73	0,705

Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Qo'shbog' hosil qilish. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan C_6H_{12} dan $C_{13}H_{26}$ 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.

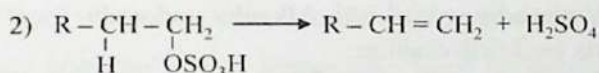
Sanoatda etilen uglevodorodlari asosan to'yingan uglevodorodlardan vodorodlarni tortib olish (degidrogenlash) orqali olinadi. Bu jarayonda katalizator sifatida xrom oksidi ishlatiladi:



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

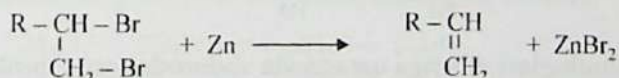


Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat va fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor(V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug' fazada o'tkaziladigan bo'lsa, katalizator sifatida alyuminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislota katalizatorligida o'tkazilganda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



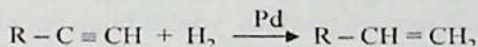
Bu jarayonda suv eng oson uchlamchi, so'ngra ikkilamchi va birlamchi spirtlardan ajralib chiqadi. Uchlamchi spirtlardan suv sulfat kislota bilan qo'shib haydalganda ham ajrala boshlaydi.

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

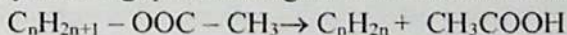


Lekin bunda hosil bo'lgan etilen uglevodorodlari rux galogeni ishtirokida izomerlanishi mumkin. Shuning uchun rux kukuni o'rniqa bu jarayonlarda ikki valentli xrom tuzlari, natriy yodid va boshqalardan foydalaniladi.

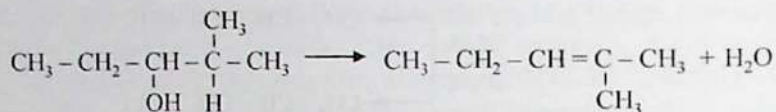
Etilen uglevodorodlarini atsetilenga palladiy katalizatorligida vodorod biriktirib olish mumkin:



Olefinlar olish usullarining laboratoriyada keng qo'llaniladigani sirka kislota efirlarini piroliz qilishdir ($400-500^\circ\text{C}$):

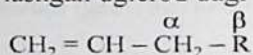


Spirtlardan suvning ajralib chiqishi Zaysev qoidasiga binoan boradi, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajraladi, ya'ni:



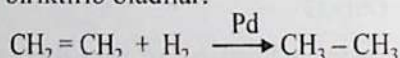
Spirtlardan suvni tortib olish jarayonida hosil bo'ladigan etilen uglevodorodi izomerlanishi mumkin. Shuning uchun bu jarayonni o'tkazilganda bitta uglevodorod emas, balki uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Kimyoviy o'zgarishlari, qo'shbog' bo'yicha reaksiyalar. α - holat vodorodi reaksiyalari. Reaksiya mexanizmlari. Sifat reaksiyalari. Alohida vakillari va ularning qo'llanilish sohalari. Etilen uglevodorodlarining tuzilishida qo'shbog'lar bo'lganligi sababli ular uchun turli molekullarni biriktirib olish jarayonlari xosdir. Birikish sp^2 -gibridlangan holadagi uglerod -uglerod orasidagi π - bog'lanishning uzilishi hisobiga sodir bo'ladi. Olefinlar almashinish reaksiyalariga ham kirisha oladilar. Almashinish qo'shbog'ga nisbatan α - holatda joylashgan uglerod dagi vodorodlar hisobiga boradi:

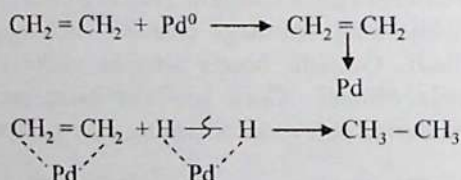


Birikish reaksiyalarida qo'shbog' elektron larining donori hisoblanganligi sababli, bu reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi.

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

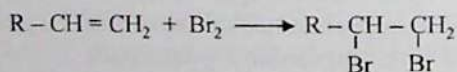


Bunda etilen uglevodorodi katalizator yuzasida yutilib π - bog'larning uzilishi oson lashadi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H-H orasidagi bog'lanish bo'shashadi.

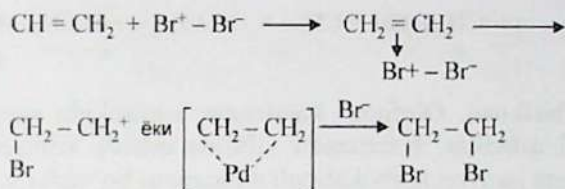


Etilenning gomologlari etilenga qaraganda vodorodni oson biriktirib oladilar.

Galogenlash. Olefinlar galogenlarni oson biriktirib oladilar:



Galogenlash jarayonining tezligi galogenning tabiatiga bog'liq, galogenlash reaksiyasi fluor bilan olib borilganda jarayon portlash, 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:

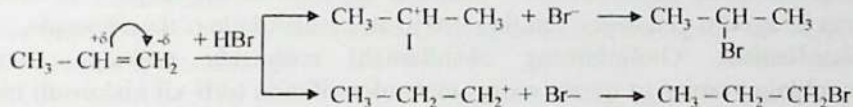


Etilen uglevodorodiga Br^+ ni birikish bosqichining tezligi eng kichik bo'lganligi uchun bu reaksiyani elektrofil birikish bilan boruvchi reaksiya deyiladi.

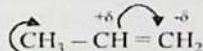
Gidrogalogenlash (galoid vodorodlarning birikishi). Etilen uglevodorodlari galoid vodorod-larni biriktirib olib, galoid alkilarni hosil qiladilar. Reaksiya vodorod yodid bilan juda oson boradi.



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



I kationning hosil bo'lishi II kationining^{II} 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.

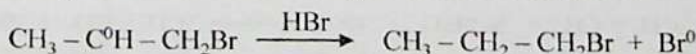
Agar reaksiya peroksidlar ishtirokida olib borilsa, birikish Markovnikov qoidasiga teskari tartibda boradi (Karashning peroksid effekti). Peroksid birikmalar ta'sirida galoid vodorodlardan galogenlarning radikallari hosil bo'ladi:



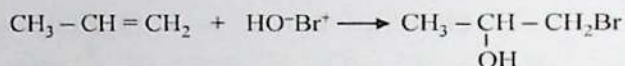
Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



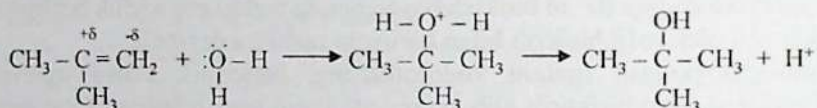
Bu oraliq modda reaksiyani davom ettirib oxirigi moddani hosil qiladi:



Gipogalogenlash. Olefinlarga gipogalogenlarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga nisbatan boradi:

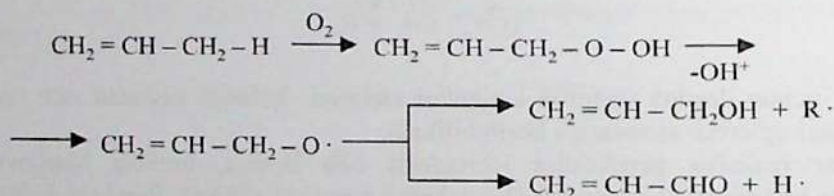


Suvning birikishi. Olefinlar katalizator ishtirokida suvni biriktirib, bir atomli spirtlarni hosil qiladilar. Katalizator sifatida odatda konsentrlangan sulfat kislota ishlatilari. Bunda jarayon karbokationli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi, ya'ni

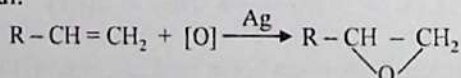


Olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, reaksiya shunchalik oson boradi va sulfat kislotaning konsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Masalan, etilenga suvni biriktirishda 96 - 98 % ni, propilenga suvni birikishida 75-80 % li sulfat kislota ishlatilsa, izobutilen suvni 34-50 % li sulfat kislota ishtirokida oson biriktirib oladi. Hozirgi kunda sanoatda etil spirtining katta miqdori shu usul bilan olinmoqda. Katalizator sifatida sulfat kislota ishlatish qiyinchilik tug'dirgani uchun keyingi vaqtlarda jarayonni geterogen (qattiq) katalizator ishtirokida o'tkazilmoqda.

Oksidlanishi. Olefinlarning oksidlanishi natijasida reaksiya sharoiti va oksidlovchining tabiatiga qarab, oxirgi mahsulot sifatida turli xil kislorodli birikmalar hosil bo'ladi. Olefinlar havo kislorodi bilan katalizatorlar (vismut, molibden, vanadiy oksidlari) ishtirokida yuqori harorat (380 -450 °C) da oksidlanishi natijasida to'yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, propenning oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:

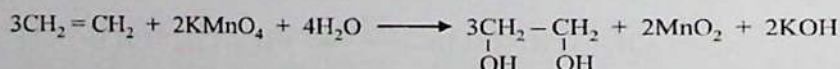


Oksidlanish kumush katalizatorligida havo kislorodi bilan olib borilganda epoksid birikmalar hosil bo'ladi:

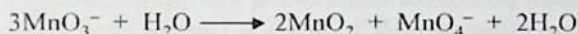
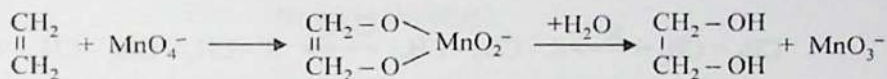


Bu yerda kumush katalizatori molekula holatidagi kislorodni atomar holatga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

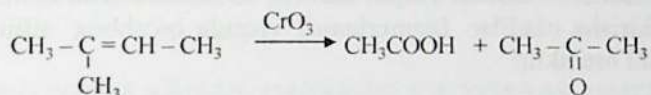
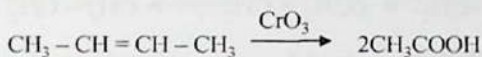
Kaliy permanganatning suvdagi eritmasi olefinlarni ikki atomli spirtlarga oksidlaydi:



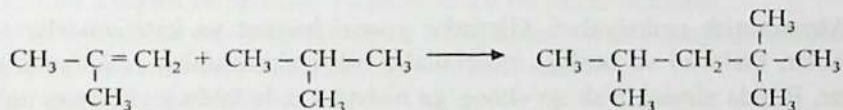
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



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

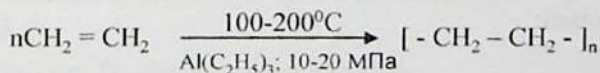


Alkillash. Turli organik birikmalar molekulalariga uglevodorod qoldiq (alkil)larini kiritish alkilash reaksiyasi deyiladi. Olefinlar fosfor yoki sulfat kislota ishtirokida parafinlarni biriktirib olish xususiyatiga ega. Sanoatda bu reaksiyadan izooktanni olishda foydalaniladi:

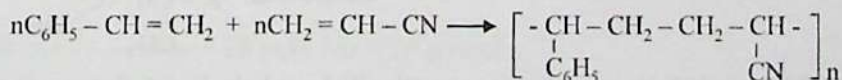


Polimerlanish. Oddiy molekulalarning o'zaro birikib, yuqori molekuli birikmalar hosil qilishiga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekulalar ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekulalar ishtirok etsa sopolimerlanish (kopolimerlanish),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

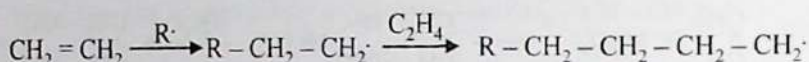
Gomopolimerlanishga etilen molekulalarining o'zaro birikib, polietilen hosil qilish reaksiyasi misol bo'la oladi.



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



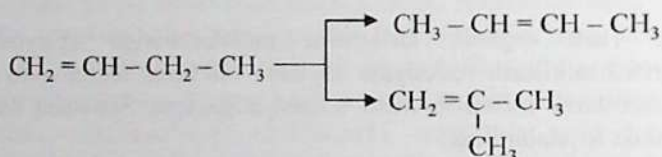
Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin. Radikal mexanizm bo'yicha boruvchi polimerlanishda jarayonni boshlab beruvchi vositalar, ya'ni oson radikal hosil qiluvchi birikmalar – peroksidlar, diazoaminobirikmalardan foydalaniladi. Hosil bo'ladigan radikallar oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



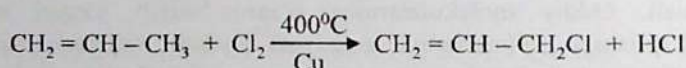
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilennig HCl va AlCl_3 ishtirokidagi polimerlanishni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



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

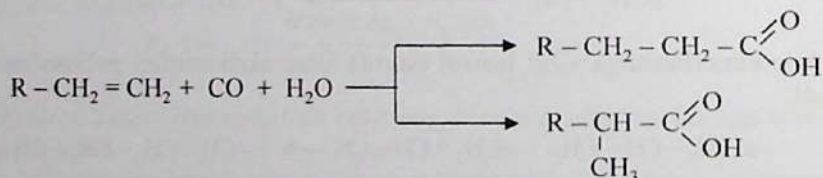


Almashinish reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekulalar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunda almashinish qo'shbog'ga nisbatan α -holatda joylashgan uglerod dagi vodorodlar hisobiga boradi:



Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Oksosintez. Olefinlarning eng qimmatli xususiyatlaridan biri uglerod oksidi bilan vodorod, suv ishtirokida birika olishi hisoblanadi. Bu reaksiyaga oksosintez deb ataladi. Reaksiya yuqori bosim (100-500 atm), harorat (100-500 $^\circ\text{C}$) va kobalt karbonili katalizatorligida boradi:



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

Nazorat savollari

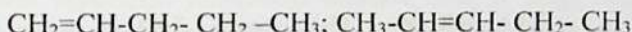
1. C_4H_8 , C_5H_{10} va C_6H_{12} larning izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va sistematik nomenklaturada nomlang.
2. Alkenlardagi qo'shbog' uzunligi va uning tabiati haqida nimalarni bilasiz?
3. Nima sababdan bir xil sondagi uglerod saqllovchi alkenlarda izomerlar soni alkanlarga nisbatan ko'p? Misollar keltiring.
4. Alkenlarda cis-va trans- izomerlarning hosil bo'lishiga asosiy sabab nima?
5. Spirtlarni degidratlash paytida qaysi hollarda alken va qaysi holda efir hosil bo'ladi?
6. Nima uchun Pt va Pd lar eng samarador gidrogenlash reaksiyasi katalizatori hisoblanadi?

ALKENLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1 - masala. C_5H_{10} empirik formulaga alkenlarning qancha izomerlari muvofiq kelishi mumkin? Bu izomerlarning struktura formulalarini yozing va ularning nomini xalqaro va rasional nomenklatura bo'yicha nomlang.

Yechish. C_5H_{10} formulaga muvofiq keladigan alkenlarning asosiy zanjirda beshtadan uglerod atomlari bor, ikkita izomeri bo'lishi mumkin:

1 2 3 4 5



Penten-1

Penten- 2

Propiletilen

Metiletiletilen

Shuningdek, yana asosiy zanjirida to'rttadan uglerod atomlari bo'lganda uchta izomeri bor. Shunday qilib, C_5H_{10} formulaga beshta alken izomeri muvofiq keladi.

2 - masala. 5,2 g etilen qatori uglevodorodi bilan 32 g brom reaksiyaga kirishadi. Uglevodorodning molekulyar massasini aniqlang.

5,2 32 g

Yechish. $C_nH_{2n} + Br \rightarrow C_nH_{2n}Br_2$ 32 : 5,2 = 160 : Mr

Mr 160

5,2 · 160

Mr = ----- = 26 yoki Mr = 26 g /mol

32

3 - masala. Propilenning sulfat kislota bilan reaksiya tenglamasini yozing va mahsulotni nomlang.

Yechish. $H_3C - CH = CH_2 + HOSO_3H \rightarrow H_3C - CH - CH_3$

|
OSO₃H izopropilsulfat kislota

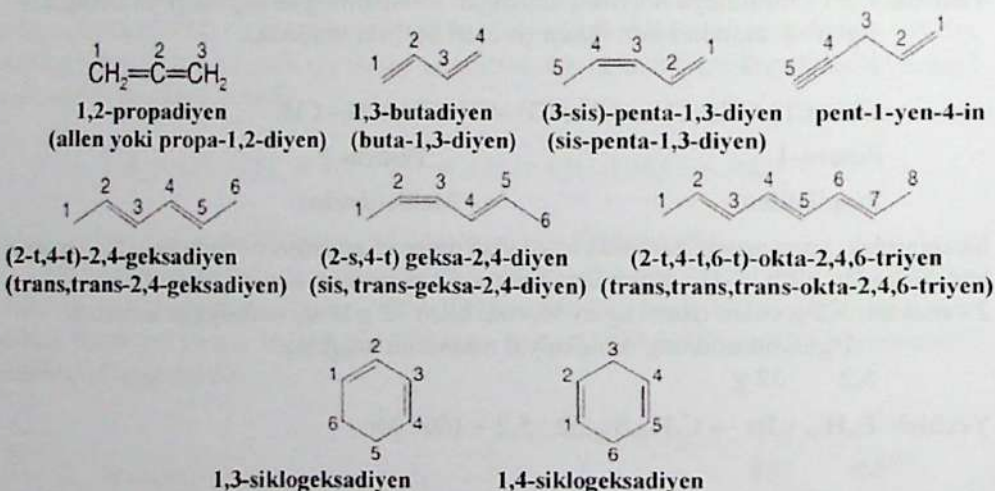
Mustaqil yechish uchun masalalar

- Quyidagi uglevodorodlarning tuzilish formulasini yozib, ularning rasional nomenklatura bo'yicha nomini ayting:
2 - metilbuten - 1; 2,3 - dimetilpenten - 2; 2,3 - dimetil - 4 - etilgeksen - 3; okten - 4.
- Buten-1dan buten-2 hosil qiling.
- 3-brom-2,2-dimetilpentan va 3,4-dibrom-2,2-dimetilpentandan qanday reagentlar ta'sir ettirib alken olish mumkin?
- Galoidalkil va bir atomlik spirtlardan nosimmetrik- dimetiletilen, trimetiletilen va 3- metilgeksen- 1 larni sintez qilish reaksiya tenglamalarini yozing.
- Vagner reaksiyasi va mexanizmi ko'rsating.

ALKADIYENLAR

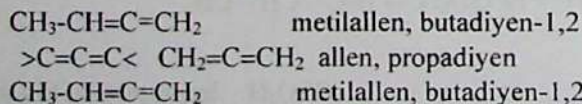
Tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Diyenlar – bu ikkita uglerod-uglerod qo'shbog'li alkenlar deyish mumkin. Molekulasida ikkita qo'shbog' tutgan birikmalarga *diyen* uglevodorodlar deyiladi. Umumiy formulasi C_nH_{2n-2} .

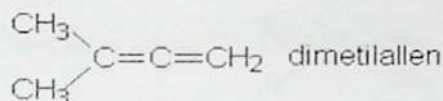
IUPAC sistemasi bo'yicha diyenlar, alkenlar kabi nomlanadi, faqatgina ikki qo'shbog'ni ko'rsatish maqsadida – diyen qo'shimchasi qo'shiladi.



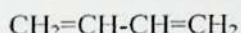
Molekulada qo'shbog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab, diyenlar uch turga bo'linadi.

- Allen* turidagi diyen uglevodorodlar. Kumulirlangan diyenlarda qo'shbog'lar o'zaro jipslashgan holatda (1,2-alkadiyenlar, bir uglerod atomi ikki qo'shbog' saqlaydi) joylashadi.

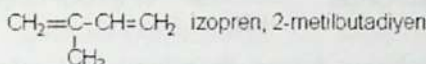
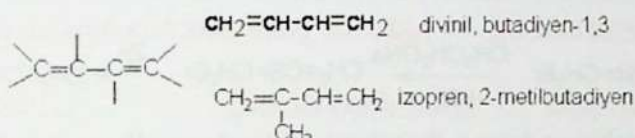




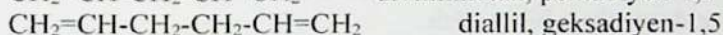
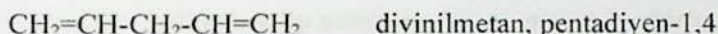
2. *Konyugirlangan bog' tutgan diyen uglevodorodlar.* Agar qo'shbog'lar oddiy bog'lar bilan birin-ketin joylashgan bo'lsa, ular tutash qo'shbog'li diyenlar deyiladi.



butadiyen-1,3

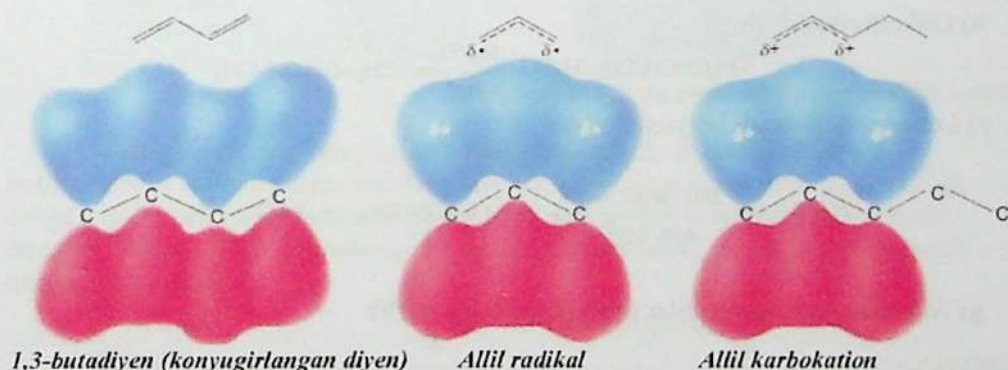


3. *Ajratilgan qo'shbog' tutgan diyen uglevodorodlar.* Qo'shbog'lar bir-biridan (CH_2) guruhlar orqali ajratilgan bo'ladi. Agar qo'shbog'lar ikki va undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajralgan bo'lsa, izolyasiyalangan diyenlar deyiladi.

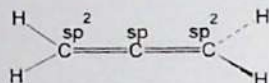


Bu tur birikmalar o'zining xossalari bilan alkenlarga o'xshab ketadi.

Tutash sistemalar tuzilishida kamida bitta π - bog' orqali bog'langan p-orbital saqlagan sistemalaridir. 1,3-butadiyen yoki radikal, kation yoki anion kabi oraliq mahsulotlarning p-orbitalli atomiga qo'shni atom boshqa p-bog'ning bir qismi bo'ladi.

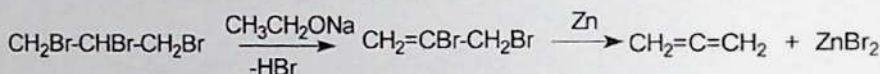


Allenlar rangsiz gaz (C_3 , C_4) yoki suyuqliklar. Allen, divinil, izopren gaz moddalar. Allen molekulasini o'ziga xos tuzilishga ega bo'lib, undagi to'rtta vodorod atomlari ikkita o'zaro perpendikulyar tekisliklarda yotadi. Uchta uglerod atomlari har xil gibrirlanish holatida bo'lib, to'g'ri chiziqda yotadi:



Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Diyenlar olishning spetsifik usullari. Diyenlar tabiatda polimer holida uchraydi. Ayniqsa ismaloq o'ti, geveya daraxtining shirasida izopren kauchuk holida uchraydi. Diyenlar asosan sintez qilib olinadi.

1. Allen turidagi diyenlar olishning umumiy usuli:

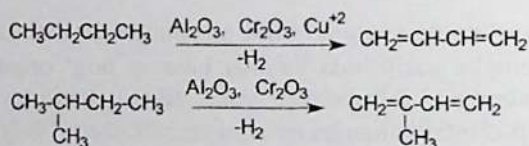


2. Ajratilgan qo'shbog' tutgan diyenlarni allil galogenidlarga metallar ta'sir ettirib olinadi:

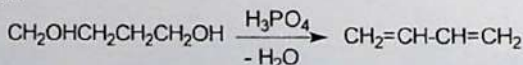


3. Konyugirlangan qo'shbog' tutgan diyenlarni sintez qilish usullari.

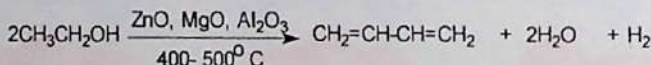
a) Alkanlardan degidrogenlash bilan olish:



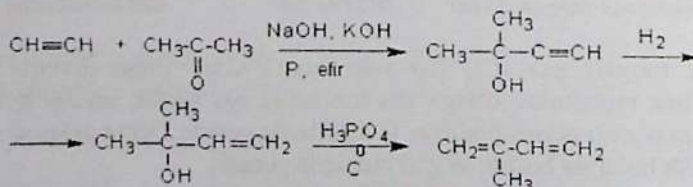
b) Glikollardan olish:



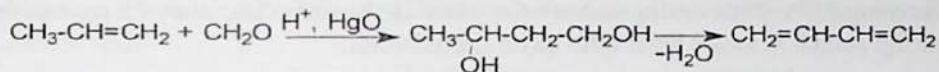
v) Lebedev S.V. usuli bo'yicha olish:



g) Atsetilen asosida diyenlar olish (Favorskiy usuli):



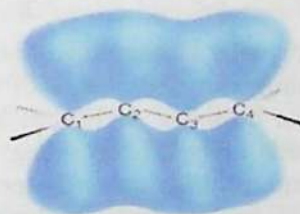
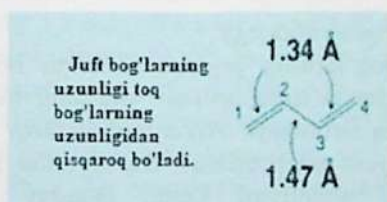
d) Propilendan va chumoli aldegididan sintez qilish:



Kimyoviy o'zgarishlari, 1,2 - va 1,4 - birikish reaksiyalari. Allen molekulasidagi uglerod atomlari turli gibridlangan holatda bo'ladi – sp^2 , sp , sp^2 ; o'rtada joylashgan uglerod atomi ikkita qo'sh bog' hosil qiladi. Allenlarning chiziqli tuzilishi tufayli, ikki almashgan allenlarda stereoizomerlar mavjud.

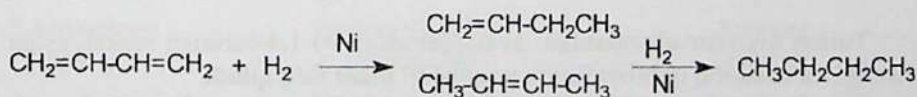
5.1-jadval

Uglerod-uglerod bog'ining uzunligi va gibridlanish holati		
Birikma	Gibridlanish holati	Bog' uzunligi(Å)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^3	1.54
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	sp^2-sp^3	1.50
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	sp^2-sp^2	1.47
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$sp-sp^3$	1.46
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$sp-sp^2$	1.43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp-sp$	1.37

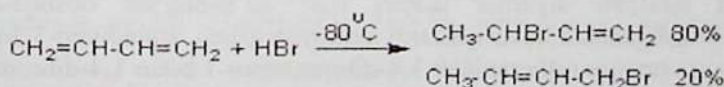


1,3-butadienning p-orbitallarda joylashish tartibi.

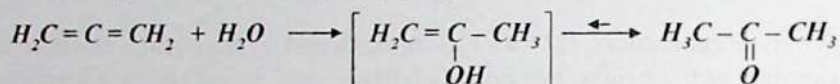
Allenlar kimyoviy jarayonlarda faol hisoblanadi; asosan birikish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi. Birikish reaksiyalari alkenlar kabi amalga oshadi. Elektrofil hujum markazi bo'lib chekkadagi (sp^2 - gibridlangan) uglerod atomlari xizmat qiladi. Allenlar vodorod ta'sirida alkenlar, so'ngra alkanlar hosil qiladi (gidrogenlash).



Galogenvodorodlar Markovnikov qoidasiga muvofiq birikadi.



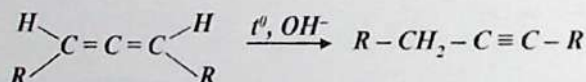
Suvning birikishida oraliq mahsulot – *yenol* lar hosil bo‘lib, ular o‘z navbatida beqarorligi tufayli ketonlar hosil qilib qayta guruhlanadi.



Allenlarning dimerlanishi o‘ziga xos amalga oshadi va halqadagi uglerod atomi yon zanjir uglerodi bilan qo‘shbog‘ orqali bog‘langan diyenlar hosil bo‘ladi.

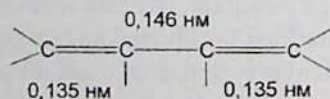


Allenlar qizdirilishidan, ayniqsa, ishqorlar katalizatorligida asetilen uglevodorodlari hosil qilib qayta guruhlanishi mumkin; reaksiyon muhitdagi komponentlarning termodinamik barqarorligi bilan belgilanuvchi muvozanat mahsulotlari hosil bo‘ladi.



Allen tipidagi diyenlar sanoat miqyosida kam ahamiyatga ega.

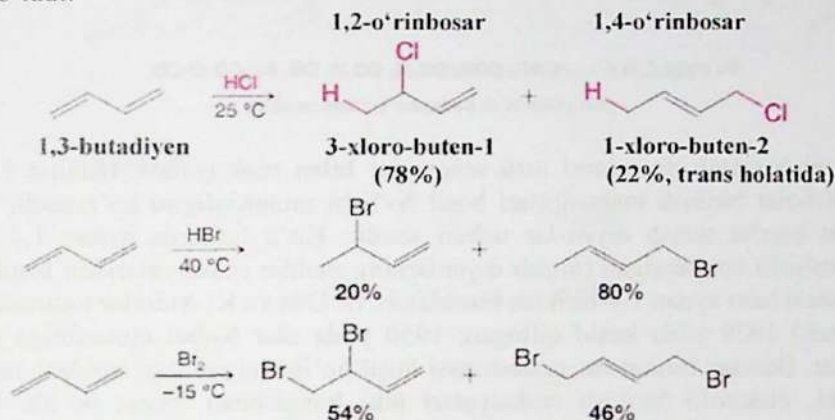
Diyenlarning kimyoviy xossalari qo‘shbog‘larning joylashuvi bilan bog‘liq. Izolyasiyalangan qo‘shbog‘lar bir-biri bilan kam ta’sirda bo‘ladi; ularning har biri alohida – alohida alkendagi qo‘shbog‘ kabi ta’sirlashadi. Alkenlardan farqi to‘liq birikishni amalga oshirish uchun ko‘proq reagent talab etiladi. Bu diyenlar ichida konyugirlangan bog‘ tutgan birikmalarning ahamiyati katta. Bunday diyen birikmalarning ikkita qo‘shbog‘i bitta qo‘shbog‘dek reaksiyaga kirishadi. Bu bog‘larning uzunligi oddiy va qo‘shbog‘larning uzunligidan farq qiladi:



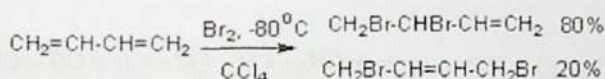
Tutash diyenlar alkenlardan: a) barqarorligi; b) 1,4-birikish reaksiyasiga kirisha olishligi va reaksiyon qobiliyatining yuqoriligi bilan farq qiladi.

Tutash diyenlarga elektrofil birikish. 1,4-birikish. Pentadiyen-1,4 mo‘l miqdor brom bilan galogenli hosila 4,5-dibrompenten-1 hosil qilib ta’sirlashadi. Bunday xususiyat barcha ajralgan diyenlar uchun xos: qo‘shbog‘lar boshqa-boshqa molekulalarda ta’sirlashganidek xususiyatlarni namoyon qiladi. Butadiyen-1,3ni brom bilan reaksiyasida esa taxmin qilinganidek 3,4-dibrombuten-1 bilan 1,4-dibrombuten-2 ham hosil bo‘ladi. Ayni birikmaga HCl ta’siridan nafaqat 3-xlorbuten-1 balki 1-

xlorbuten-2 ham ajratib olingan; gidridlashdan esa buten-1 va buten-2 lar aralashmasi hosil bo'ladi.

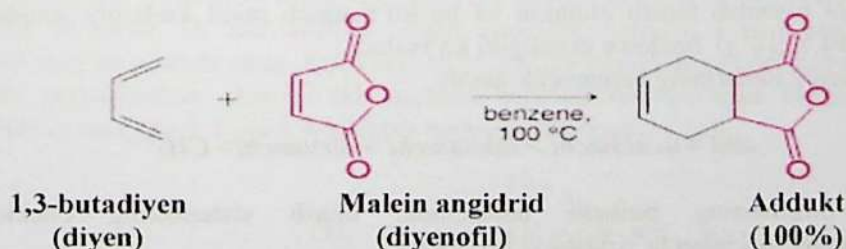


Alkadiyen-1,3 ga elektrofil reagentlar o'son birikadi:

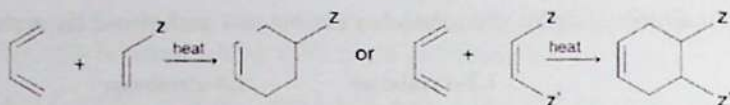


Izopren qoidasidan foydalanib, 1928 yilda nemis kimyogarlari O. Dils va K. Alderlar 1,3-alka-diyenlar qo'shbog' (yoki uchbog') bo'yicha siklik birikmalar hosil qilib birikishi mumkinligini isbotladilar. Bunday reaksiyalar faol qo'shbog' saqlagan birikmalar bilan o'son boradi. *p*-benzoxinon yoki malein angidridini butadiyen bilan ta'sirlashuvi diyen sintezining (O. Dils va K. Alderlar tomonidan amalga oshirilgan) yaqqol namunasi hisoblanadi.

Dils-Alder reaksiyasi 1,3- butadiyenni malein angidridi bilan reaksiyasi bo'lib, 100 °C haroratda olib boriladi.

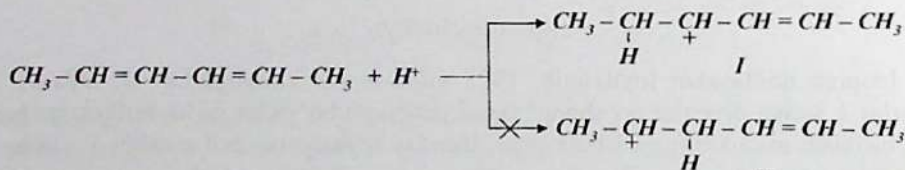


Diyen sintezi ikki molekula 1,3-butadiyenlar o'rtasida ham amalga oshirilishi mumkin. Masalan, izopren siklik dimer – dipenten hosil qiladi. Ba'zan diyen sintezi qaytar jarayon bo'lib, qizdirishdan birikish mahsulotlari parchalanadi (retrodiyen sintezi).



Bu yerda Z va Z' - CHO, COR, CO₂H, CO₂R, CN, Ar, CO-O-CO,
yoki galogen va boshqalar bo'lishi mumkin.

Ko'plab tutash diyenlarni turli reagentlar bilan reaksiyalari, nafaqat 1,2-holat balki 1,4-holat birikish mahsulotlari hosil bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi; bunday xususiyat barcha tutash diyen-lar uchun xosdir. Ko'p hollarda aynan 1,4-birikish amalga oshishi aniqlanilgan (tutash diyenlarning muhim reaksiyalaridan hisoblangan diyen sintezi ham aynan 1,4-birikish hisoblanib, O. Dils va K. Alderlar tomonidan (Kil universiteti) 1929 yilda kashf qilingan; 1950 yilda ular Nobel mukofotiga sazovor bo'lganlar. Bunday birikmalar aralashmasi hosil bo'lishini qanday izohlash mumkin? Ma'lumki, elektrofil birikish reaksiyalari ikki bosqichdan iborat bo'lib, birinchi bosqichda barqaror karboniy ionlari hosil bo'ladi. 4-xlorgeksen-2 va 2-xlorgeksen-3 lar hosil bo'luvchi geksadiyen-2,4 ga HCl ning birikish reaksiyasidagi oraliq karboniy ionlarini ko'rib chiqsak. Vodorodning 2-C ga birikishidan I karboniy ioni hosil bo'lishi kerak.



Hosil bo'luvchi karboniy ionlarining ikkalasi ham ikkilamchi bo'lgani sababli I reaksiya ioni hosil bo'lishini ko'rib o'tsak. I ion oddiy ikkilamchi karboniy ion hisoblanmasdan, musbat zaryad tashuvchi uglerod qo'shbog' saqlagan uglerod atomi bilan bog'langani uchun allil karboniy ion hisoblandi. Allil radikallarining ionlanish potensialidan [188 kkal (787,07·10³ j)] foydalanib, allil karboniy ionining ionlanish potensialini hisoblab topish mumkin va bu ko'rsatgich metil karboniy ionidan 67 kkalga (280,52·10³ j) barqaror ekanligini ko'rsatadi.

Karboniy ionlarining barqarorlik qatori:

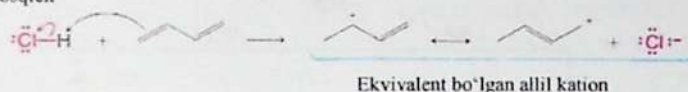


Demak, birikishning birinchi bosqichida, tutash sistemaning chekkadagi uglerodlarning biri bilan ta'sirlashuvi kuzatiladi.

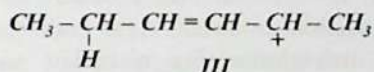
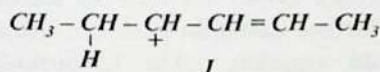
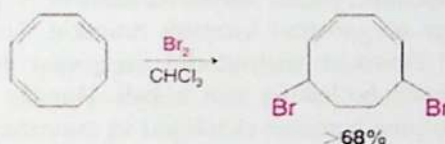
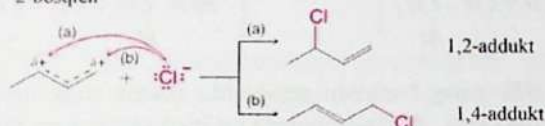


birikish reaksiyasining ikkinchi bosqichi quyidagicha boradi:

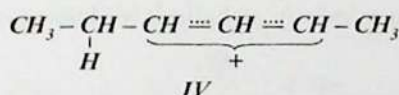
1-bosqich



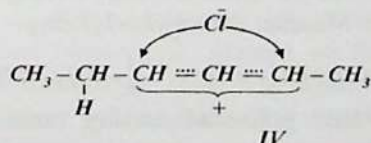
2-bosqich



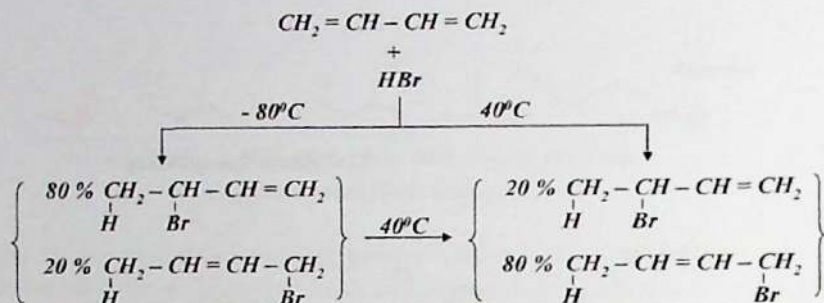
Ekvivalent



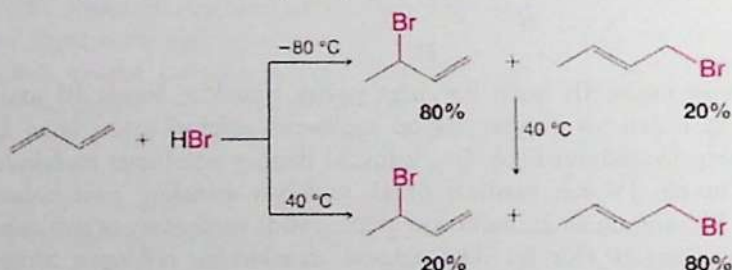
I allil karboniy ionini III holat bo'yicha yozish mumkin; bunda III ioni I ionidan qo'shbog'ning holati va musbat zaryad saqllovchi uglerod atomi bilan farq qiladi. Elektronlarning joylashuvi bilan farq qiluvchi bunday holatlarda molekula rezonans holatida bo'luvchi IV ion tuzilishi orqali yozilishi mumkin; ayni holatda musbat zaryadi aniq bir atomda emas, balki ikki atom orasida taqsimlangan deb qabul qilamiz. Manfiy zaryadlangan xlor bu ikki uglerod atomlaridan hohlagan biriga birikishi mumkin va natijada 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi.



1,2- va 1,4-birikish. Reaksiya tezligi va muvozanat. 1,2- yoki 1,4-birikish mahsulotlarining hosil bo'lish unumi nimalarga bog'liqligini ko'rib chiqamiz.



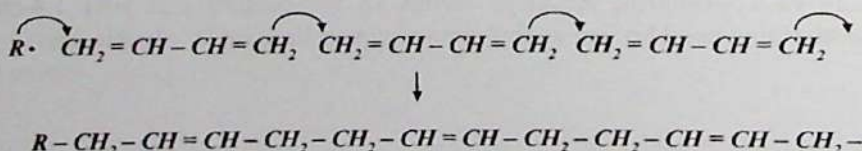
Butadiyen-1,3 ga HBr ning birikishi natijasida ikkala mahsulot 1,2- va 1,4-birikish mahsulotlari hosil bo'ladi. Aralashmadagi bu birikmalarning miqdoriy nisbati asosan reaksiya harorati bilan bog'liq; past haroratlarda (-80°C) 20 % 1,4-birikish va 80 % 1,2-birikish mahsulotlari, yuqori haroratda esa (40°C) aralashmaning tarkibi butunlay teskari tomonga o'zgarishini kuzatish mumkin. Har bir izomer barqaror bo'lishiga qaramasdan 1,2-birikish mahsulotini uzoq vaqt 40°C da qizdirish 1,4-birikish mahsulotining hosil bo'lishiga olib keladi. Bunday qizdirish natijasi 1,4-birikish mahsulotining ko'proq barqaror ekanligini va muvozanat ko'proq 1,4-birikish mahsuloti saqllovchi aralashma tomonga siljiganligini kuzatamiz. -80°C da 1,2-birikish mahsuloti 1,4-birikish mahsulotidan ko'proq bo'ladi va aynan 1,2-birikish tezroq amalga oshirishini bildiradi. Agar reaksiya harorati oshirilsa, dastlabki hosil bo'luvchi reaksiya mahsulotlarining nisbatlari saqlanib qolishi mumkin, lekin 1,2-birikish mahsuloti 1,4-birikish mahsulotiga o'tishi tezlashadi. Past haroratlarda hosil bo'luvchi mahsulotlarning miqdori birikishning tezligini, qizdirishdan hosil bo'luvchi mahsulotlar esa (ikki izomerlar miqdoriy nisbatlari) birikish muvozanatini belgilaydi.



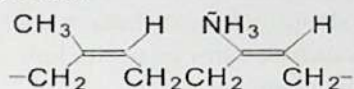
Diyenlarning erkin radikal polimerlanish reaksiyalari. Tabiiy kauchuk radikal polimerlanishi mumkin. Masalan, butadiyen-1,3 dan



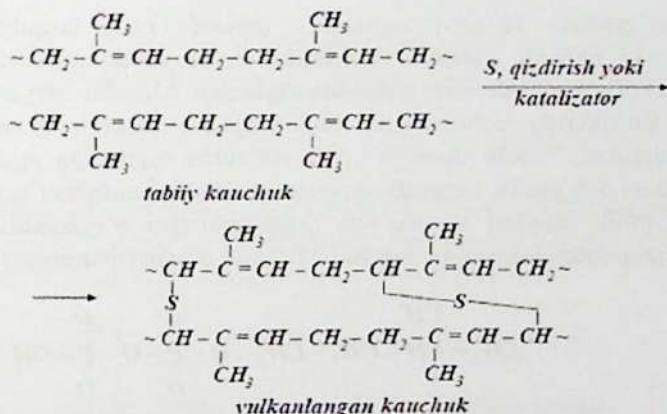
polibutadiyen hosil bo'ladi: polibutadiyenning tuzilishidan ko'rishimiz mumkinki asosan 1,4-birikish amalga oshadi.



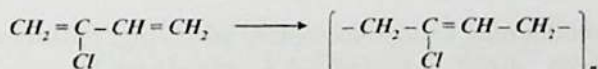
Bunday polimer alkenlardan hosil bo'luvchi polimerlardan qo'shbog'larning mavjudligi bilan farq qiladi. Tabiiy kauchukning tuzilishi bunday sun'iy polidiyenlarnikiga o'xshash. Tabiiy kauchuk tutash diyen 2-metilbutadiyen-1,3 (sis-poliizopren)ning polimeri hisoblanadi.



Tabiiy kauchuk molekulasidagi qo'shbog'lar allil holatidagi vodorodning reaksiya qobiliyatini belgilab bergani uchun katta ahamiyatga ega. Bunday vodorod atomlarining mavjudligi vulkanlanish – turli zanjirlar orasida ko'priq vazifasini bajaruvchi sulfid bog'lari hosil bo'lishini ta'minlaydi. Bunday ko'ndalang bog'lar kauchukka elastiklik va mustahkamlik beradi va yopishqoqligini yo'qotadi.



Tabiiy kauchuklarni o'rnini bosa oladigan mahsulotlar olish maqsadida diyenlarning polimerlanish jarayonlarini o'rganish maqsadga muvofiq. Polixloropren (neopren, duplen) AQSh sanoatida olingan birinchi sun'iy kauchuk hisoblanadi.



Kauchukni o'rnini bosuvchi birikmalarning xususiyati, boshqa polimerlar xossalari bilan o'xshash va o'rinbosarlarning tabiati bilan belgilanadi. Masalan, xloropren ba'zi xususiyatlari bilan (neft, gazolin va boshqa organik erituvchilar ta'siriga barqarorligi) tabiiy kauchukdan ustun hisoblanadi.

Izopren polimerlarini sintez yo'llari bilan olish mumkin; hosil bo'lgan mahsulot tabiiy kauchuk kabi ayni to'yinmagan zanjirga va ayni o'rinbosarga (CH_3 -guruh) ega. Lekin erkin radikal polimerlanish orqali olingan poliizopren fazoviy tuzilishiga ko'ra tabiiy kauchukdan umuman farq qiladi: tabiiy kauchuk deyarli *sis*-konfigurasiyadan, sun'iy kauchuk esa *sis*- va *trans*-izomerlar aralashmasidan iborat. Fazoviy tuzilishi bo'yicha tabiiy kauchukka mutloq o'xshash sun'iy kauchuk olishga 1955 yilda muvaffaq bo'lingan; bunday mahsulot olish uchun yangi tur katalizatorlari – polimerlanishni ta'minlovchi katalizator talab etiladi.

ALKADIYENLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1 - masala. Molekulada qo'shbog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab diyenlar necha turga bo'linadi? Javobingizni misollar asosida tushuntiring.

Yechish. Molekulada qo'shbog'ning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab diyenlar uch turga bo'linadi.

1. *Allen* turidagi diyen uglevodorodlar. Kumulirlangan diyenlarda qo'shbog'lar o'zaro jipslashgan holatda (1,2-alkadiyenlar, bir uglerod atomi ikki qo'shbog' saqlaydi) joylashadi.

$\text{CH}_3\text{-CH=C=CH}_2$ metilallen, butadiyen-1,2

$\text{CH}_2\text{=C=CH}_2$ allen, propadiyen

$\text{CH}_3\text{-CH=C=CH}_2$ metilallen, butadiyen-1,2

2. *Konyugirlangan* bog' tutgan diyen uglevodorodlar. Agar qo'shbog'lar oddiy bog'lar bilan birin-ketin joylashgan bo'lsa, ular tutash qo'shbog'li diyenlar deyiladi.

$\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$ butadiyen-1,3

3. *Ajratilgan* qo'shbog' tutgan diyen uglevodorodlar. Qo'shbog'lar bir-biridan (CH_2) guruhlar orqali ajratilgan bo'ladi. Agar qo'shbog'lar ikki va undan ortiq oddiy bog'lar bilan ajralgan bo'lsa, izolyasiyalangan diyenlar deyiladi.

$\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ divinilmetan, pentadiyen-1,4

Bu tur birikmalar o'zining xossalari bilan alkenlarga o'xshab ketadi.

Mustaqil bajarish uchun mashqlar

1. Quyidagi uglevodorodlarning tuzilish formulalarini yozing: butadiyen-1,2, butadiyen-1,3, izopren, diallil, pentadiyen-1,3, gektsadiyen-2,4.
2. Allil bromid va 3-brombuten-1 dan natriy metali ta'sirida qanday diyen sintez qilish mumkin?
3. Diyen uglevodorodga xlorning birikishidan 2,5-dixlorgeksen-3 hosil bo'ladi. Dastlabki diyen formulasini yozing va nomlang.
4. 2-metilbutadiyen-1,3 ning vodorod, brom, vodorod bromid bilan reaksiyalarini yozing va hosil bo'lgan birikmalarni nomlang.

ALKINLAR

Ta'rif. Alkanlarning $-C_nH_{2n+2}$, alkenlarning esa $-C_nH_{2n}$ umumiy formulalar bilan ifodalanishi birga ma'lum, C_nH_{2n-2} umumiy formula bilan ifodalanuvchi uglerodlar ham mavjud. Umumiy formuladan ko'rinib turibdiki, bunday birliklarda vodorodlar soni ancha kam. Ularni alkinlar va alkadiyenlar deb ataladi. Bir xil umumiy formulaga ega bo'lishiga qaramasdan alkinlar va alkadiyenlar turli funksional guruhlar saqlaydi va turli xususiyatlarni namoyon qiladi.

Alkinlar – alkenlar va alkanlar kabi bir xil $-CH_2-$ gomologik farq orqali gomologik qator hosil qiladi. Alkinlarni nomlashning asosiy ikki turi bo'lib, birinchisi barcha alkinlar asetilenning hosilalari deb qaralib, undagi bir yoki ikkala vodorod atomlari alkil guruhlari bilan o'rin almashinadi (R).

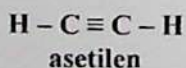
Ikkinchi nomenklatura bu IUPAC sistemasi hisoblanadi. Bu sistemada nomlash qonuniylari xuddi alkenlarni nomlashdagidek, faqatgina *-yen* qo'shimchasi o'rniga *-in* qo'shimchasidan foydalaniladi. Asos sifatida uchbog' saqlovchi eng uzun uglerodlar zanjiri tanlab olinadi, o'rin-bosarlarning va uch bog'ning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi; raqamlash uch bog' yaqin tarafdin amalga oshiriladi.

$CH \equiv CH$	etin, atsetilen
$CH_3 - C \equiv CH$	propin, metilatsetilen
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - CH_2 - C & \equiv & CH \end{array}$	butin-1, etilatsetilen
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - C & \equiv & C - CH_3 \end{array}$	butin-2, dimetilsetilen
$\begin{array}{cccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - CH_2 - CH_2 - C & \equiv & CH \end{array}$	pentin-1, propilatsetilen
$\begin{array}{cccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - CH_2 - C & \equiv & C - CH_3 \end{array}$	pentin-2, metietilatsetilen
$\begin{array}{cccc} 4 & 3 & 2 & 1 \\ CH_3 - CH - C & \equiv & CH \\ \\ CH_3 \end{array}$	3-metilbutin-1, izopropilatsetilen

Alkin radikallari (faol qoldiqlar) mos alkin nomiga *-il* qo'shimchasi qo'shib nomlanadi (alkinil):

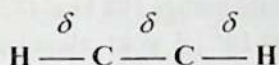
$H - C \equiv C -$	etinil
$CH_3 - C \equiv C -$	propinil - 1
$H - C \equiv C - CH_2 -$	propinil - 2 (propargil)

Alkinlar qatorining eng oddiy vakili asetilen C_2H_2 hisoblanadi. Alkinlarning xususiyatini belgilovchi asosiy farq ularning tuzilishidagi uglerod–uglerod uchbog'ning mavjudligidir.



Uglerod-uglerod uch bog'ni kvant mexanik nuqtai nazaridan kuzatishlar quyidagi tasavvurlarni beradi. Uglerod qo'shni uglerod bilan bog'lanishga ikki ekvivalent *sp*-gibridlangan (bitta *s*- va bitta *p*- orbitalaridan hosil bo'luvchi) orbitalarini sarflaydi. Bu *sp*-orbitalar uglerod atomlari yadrolari bo'ylab o'tkazilgan to'g'ri chiziqda joylashadi; ikki orbitalar orasidagi burchak 180° ($3,141$ rad) ni tashkil etadi. Bunday chiziqli joylashuvdan gibrid orbitalar bir-biridan maksimal uzoqlikda joylashgan. Orbitalarning o'zaro itarilishi ikki chiziqli bog'larning hosil bo'lishiga olib keladi.

Agar asetilendagi ikki uglerod va ikki vodorod atomlari, orbitalari maksimal bir-birini qoplaydigan qilib joylashtirilsa, quyidagicha tuzilish hosil bo'ladi.



Asetilen molekulasini faqat δ - bog'lar tasvirlangan

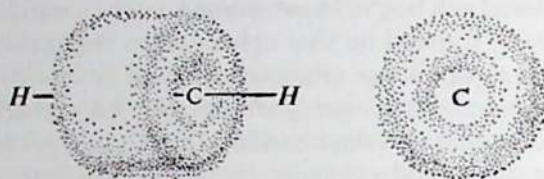
Asetilen – to'g'ri chiziqli molekula; barcha to'rtta atom bir to'g'ri chiziqda joylashgan. Uglerod - vodorod va uglerod - uglerod bog'lar yadrolarni bog'lovchi chiziqqa nisbatan silindrik simmetriyaga ega δ (*sigma*) bog'lar hisoblanadi. *sp*-orbitalarning hosil bo'lishida har bir uglerod atomi, mavjud uchta *p*-orbitalardan bittasidan foydalanadi: ikkita *p*-orbitalar foydalanilmay qoladi. Bu *p*-orbitalarning har biri ikki teng qismlardan iborat bo'lib, *sp*-orbitalar chizig'iga va bir-biriga nisbatan perpendikulyar joylashadi. Har bir *p*-orbital boshqa uglerod *p*-orbitali bilan elektronlar juftlashuvini hosil qilib qoplanadi; Shu bilan ikkita π -bog' hosil bo'ladi. Agar bir π -bog' bulutini yadrolarni bog'lovchi to'g'ri chiziqning ostida va ustida tasvirlansa, boshqa bog' buluti oldinda va orqada joylashadi. Bog' bulutlari orasida qoplanish kuzatilganligi sababli, yadrolarni bog'lovchi chiziq atrofida bitta silindrik π -elektronlar bulutini hosil qiladi.

6. 1 - jadval

Uglerod - uglerod bog'larning termokimyoviy energiyasi

Bog'	Bog' energiyasi, kJ/mol	Bir bog' uchun, kJ/mol
C – C	347,46	344,0
C = C	607,09	307,5
C $\equiv$ C	828,98	270,7

Yuqoridagi ko'rsatgichlar elektronlar difraksiyasi, rentgen nurlari difraksiyasi va spektral usullar orqali tasdiqlangan.



Asetilen molekulası: uglerod - uglerod uchbog' (π -bulut silindrik shaklga ega).

Uglerod - uglerod uch bog' oddiy δ - bog'dan va mustahkam bo'lmagan ikkita π - bog'lardan iborat; uning mustahkamligi 198 kkal ($828,98 \cdot 10^3$ j). Uch bog' alkenlardagi qo'shbog' [145 kkal ($607,09 \cdot 10^3$ j)] yoki alkanlardagi oddiy bog'lardan [83 kkal ($347,46 \cdot 10^3$ j)] mustahkam va ulardan qisqa.

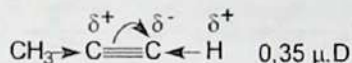
Alkinlar – kam qutblangan birikmalar bo'lgani uchun, ularning fizik xususiyatlari alkan va alkenlarniki bilan mos keladi. Ular suvda erimaydi, ammo oddiy organik erituvchilarda (kam qutblangan) – ligroin, efir, benzol, to'rtxlorli uglerodlarda yaxshi eriydi. Zichliklari suv zichligidan kichik. Alkinlardagi uglerod atomlarining soni ortib borishi bilan qaynash haroratlari ortib boradi; tarmoqlanish qaynash haroratlarning pasayishiga olib keladi. Uglerod skleti bir xil bo'lgan alkinlar, alkenlar va alkanlarning qaynash haroratlari bir-biriga juda yaqin.

6. 2 - jadval

Alkinlarning fizik xossalari

Nomi	Formulasi	$t_{\text{suyuq.}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{qay.}}^{\circ}\text{C}$	20°C dagi zichligi
Etin	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-82	-75	
Propin	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-101,5	-23	
Butin-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-122	9	
Pentin-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-98	40	0,695
Geksin-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-124	72	0,719
Geptin-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	-80	100	0,733
Oktin-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	-70	126	0,747
Nonin-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}\equiv\text{CH}$	-65	151	0,763
Desin-1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$	-36	182	0,770
Butin-2	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-24	27	0,694
Pentin-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-101	55	0,714
Geksin-2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-92	84	0,730
3,3-dimetilbutin-1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-81	38	0,669
Oktin-4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		131	0,748
Desin-5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		175	0,769

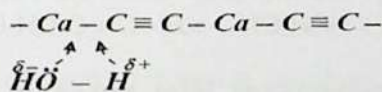
Etin, propin, butinlar gaz, C_5H_{10} dan boshlab esa suyuq moddalar. Asetilenning ionlanish energiyasi (IE) 11,4 eV etilenga (10,4 eV) nisbatan katta bo'lib, bu undagi elektron kuchli bog'langanligini bildiradi. Asetilen molekulasida qutblangan emas, ammo unga biror alkil guruh kiritilsa, u qutblanadi va dipol momentga ega bo'ladi:



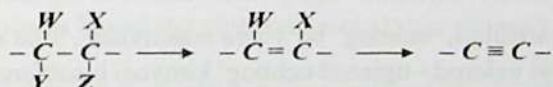
Asetilen birikmalarining d_4^{20} va n_D^{20} lari alkenlarga nisbatan yuqori. C_2H_2 suvda yaxshi eriydi (1,15:1), atsetonda 25:1 va DMFA 33,5:1. Bosim ostida 1 hajm atsetonda 300 hajm C_2H_2 eriydi. C_2H_2 tutab yonadi. C_2H_2 kislorod oqimida yonganda alanganing issiqligi 3150 °Cga yetadi. U qirg'ish ishlarida ishlatiladi. Asetilen termodinamik qarorsiz modda u turtkidan portlaydi.

Asetilenning olish manbalari. Alkinlarning oddiy vakili asetilen – sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan birikma hisoblanadi. Uni kalsiy karbidga CaC_2 suv ta'sir ettirib olish mumkin (F. Veller, 1862). Agar kalsiy karbid kalsiy oksidi va ko'mirni yuqori haroratda ta'sirlashuv mahsuloti deb qaralsa, asetilen juda arzon xomashyolardan hosil bo'ladi.

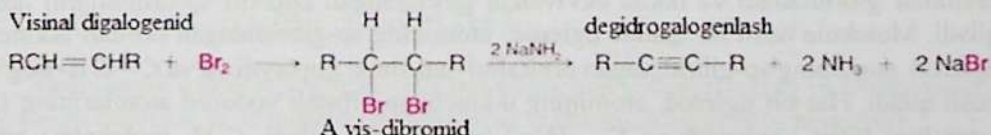
Kalsiy karbidni uglerod – metall kuchli qutblangan bog' saqllovchi metaloorganik birikma sifatida qarash mumkin:



Sanoatda olinish usullari. Uglerod-uglerod uchbog' ikki qo'shni uglerod atomlaridan atomlar yoki atomlar guruhini tortib olish orqali hosil qilinadi.

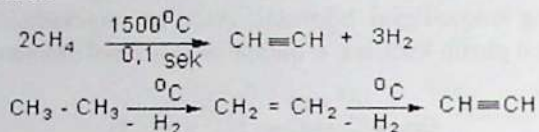


Visinal digalogenidlarni degidrogalogenlash, digalogenid mos alkenlardan galogenlarni biri-kishi orqali oson hosil qilinishi tufayli muhim usul hisoblanadi (ikki bosqichlar orqali qo'shbog'ning uchbog'ga o'tishi). Birinchi bosqich to'yinmagan galogenid olish bosqichi. Bunday, qo'shbog'dagi uglerod atomida galogen saqlagan to'yinmagan birikmalar vinilgalogenidlar deyiladi va ular juda inert hisoblanadi. Maxsus sharoitlarda degidrogalogenlash reaksiyasi vinilgalogenidlar hosil bo'lish bosqichida to'xtatilishi mumkin.

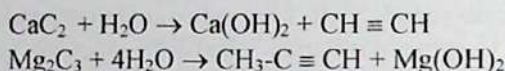


Natriy asetilenidlarini alkilgalogenidlar bilan reaksiyasi orqali, oddiy alkinlardan yuqori alkinlar olish imkoniyati yaratiladi.

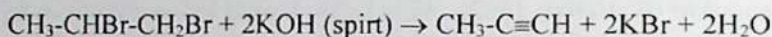
Atsetilen va uning gomologlari sintez qilib olinadi. Sanoatda atsetilen metan va etandan sintez qilinadi:



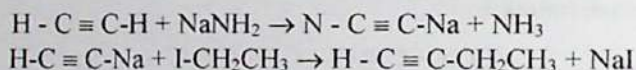
Metallarning karbidlaridan suv ta'sir ettirib olinadi:



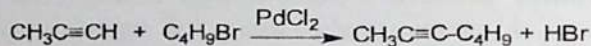
Galogenalkanlarga KOH + spirt eritmasini ta'sir ettirib olish:



Atsetilenning gomologlari atsetilendan yoki alkilatsetilendan olinadi:



Alkilatsetilenning galogenalkan bilan reaksiyasi PdCl_2 katalizatorligida olib borilsa, atsetilenning yangi gomologi hosil bo'ladi:

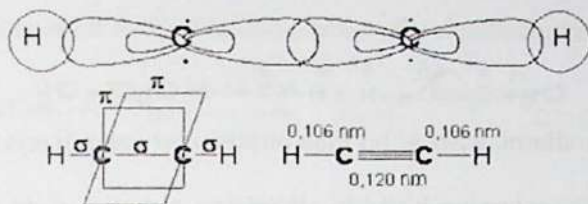


Kimyoviy o'zgarishlari, uchbog' bo'yicha reaksiyalar. Sifat reaksiyalari.

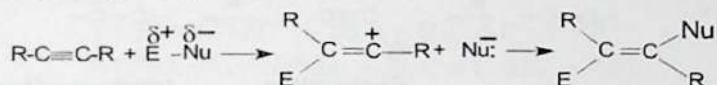
Alkinlar kimyosi uglerod - uglerod uchbog' kimyosi hisoblanadi. Alkinlar ham π -elektronlar saqlagani uchun elektrofil birikish reaksiyalariga kirishadi. Uchbog' qo'shbog'ga nisbatan elektrofil reagentlar hujumiga barqaror.

Uchbog' qo'shbog'ga nisbatan nukleofil (o'zida elektron saqlagan) reagentlar bilan oson ta'sirlashadi; shunday qilib, alkenlar uchun noma'lum bo'lgan nukleofil birikish reaksiyalari alkinlar uchun xos. Birikish reaksiyalaridan tashqari, alkinlar uchun uchbog'dagi uglerod atomi vodorodining kislotaliligi bilan bog'liq bo'lgan o'rin olish reaksiyalari xos.

Alkinlarda uglerod atomlari sp- gibrilalanish holatida bo'ladi. Bitta 2s va bitta 2p orbitallar gibrilalanadi va ikkita ekvivalent gibrilangan chiziqli sp-orbitallarni hosil qiladi. Molekula hosil bo'lganda uglerod atomining sp-gibrilangan orbitali ikkinchi uglerod atomining sp-gibrilangan orbitalini maksimal qoplaydi va va C-C σ - bog'ni hosil qiladi. Har bir uglerod atomining ikkinchi sp-orbitali vodorod atomlarining 1s-orbitallari bilan qoplanadi va C-H σ - bog'ni hosil qiladi. C_2H_2 molekulasida bitta chiziqli yotadi va sp-gibrilangan orbitallar orasidagi burchak 180° ga teng. Har bir uglerod atomining ikkita elektron lari ikkita gibrilalmagan 2p-orbitallarda joylashadi va bu orbitallar bir-birini qoplab, ikkita π -bog'ni hosil qiladi:

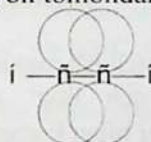


Alkinlar H-elektrofillar-HX, H_2SO_4 , X_2 bilan reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyani umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



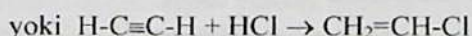
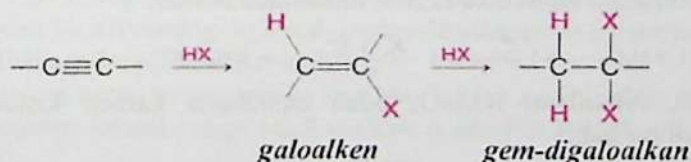
Ammo alkinlarda boradigan elektrofil birikish reaksiyalari alkenlarga qaraganda yomonroq boradi. Buning quyidagi sabablari bor:

1. Alkinlarda uglerod -uglerod bog'i orasidagi masofa qisqargan bo'lganligi sababli,
2. p-orbitallarining bir-birini qoplashi yon tomondan ortadi:

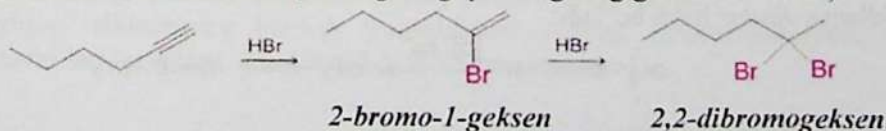


2. 2 p-orbitaldagi 2 ta juft π - elektron lar o'xshash ta'sirlashadi va natijada bir butun simmetrik silindr shakliga o'xshash π - elektron lar sistemasini hosil qiladi.
3. Uglerod atomlari sp- gibridlanish holatida bo'lganda sp^2 - gibridlanish holatidagi uglerod atomlariga nisbatan elektromanfiy bo'lib qoladi. Bu esa π - elektron larning elektrofil reagentlarga nisbatan reaksiyaga kirishish qobiliyatini susaytiradi. Shuning uchun alkinlarda boradigan elektrofil reaksiyalar asosan katalizator ishlatishni talab etadi.

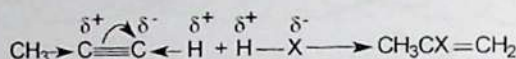
Galogenvodorodlarning birikishi. Galogenvodorod bilan birikish ayniqsa asetilen bilan juda sekin boradi. Bu odatda uchbog'ning protonga kam moyilligi bilan izohlanadi.



Gomologik qatorning boshqa vakillari asetilenga nisbatan tezroq va Markovnikov qoidasiga muvofiq ta'sirlashadi (uchbog'ning qutblanganligiga mos ravishda).

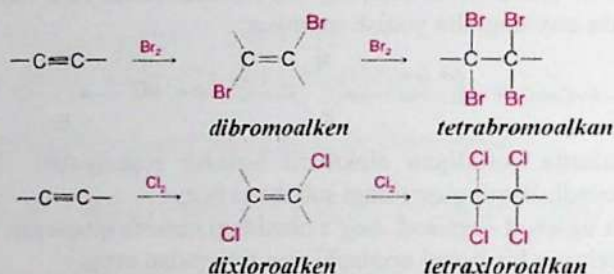


yoki

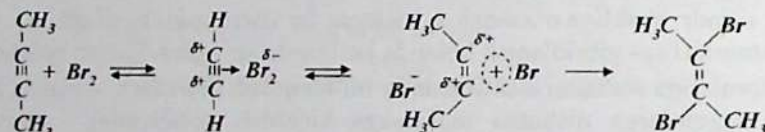


Galogenvodorodlarni uchbog' bo'ylab birikishi bir valentli mis tuzlari ishtirokida tezlashadi.

Alkinlarga galogenlarning birikishi alkenlarga nisbatan qiyin amalga oshadi va trans-izomerlar bilan birga sis-izomerlar hosil bo'lishi mumkin.

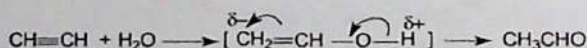


Uch bog' bo'ylab galogenlarning birikish mexanizmi to'liq o'rganilmagan. Alkenlarga galogenlarning birikishi kabi, uch bog' nukleofil zarrachalar hujumi uchun faollashuvchi zaryadning ko'chishi bilan kompleks – π - kompleks hosil qilishi taxmin qilinadi.

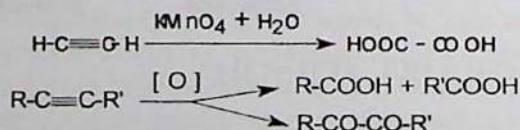


Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida erkin radikallar (masalan, $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$) hosil bo'lishi mumkinligi va birikish erkin radikal yo'nalishida amalga oshishi mumkinligini ham nazardan qoldirmaslik kerak.

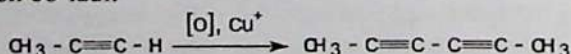
Suvning birikishi HgSO_4 va H_2SO_4 ishtirokida boradi:



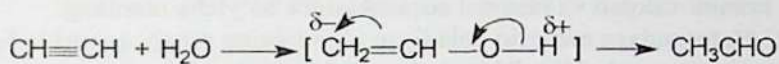
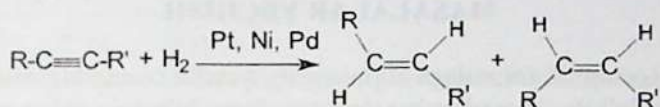
Oksidlash. Alkinlarni KMnO_4 bilan oksidlansa karbon kislotalar yoki α -diketonlar hosil bo'ladi:



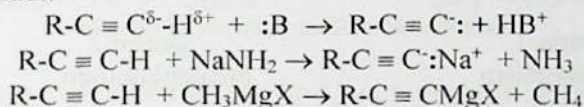
Atsetilen birikmalari havo kislorodi va bir valentli mis tuzlari ishtirokida oksidlansa diinlar hosil bo'ladi:



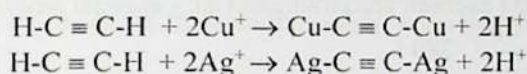
Qaytarish. Qaytarish natijasida sis-va trans-alken mahsulotlar hosil bo'ladi:



Atsetilen va alkilatsetilenlarning C-H bog'lari hisobiga kuchli asoslar ishtirokida atsetilenid hosil qiladi:



Og'ir metallarning ionlari kam eriydigan atsetilenidlar hosil qiladi:



Atsetilen sanoatda ko'p sintezlarda xomashyo sifatida ishlatiladi. Atsetilen va uning gomologlaridan aldegidlar, ketonlar, polimerlar va sintetik kauchuklar olinadi.

Nazorat savollari

1. Quyidagi alkenlarni tuzilish formulalarini yozing: 3-metilpenten-1, simm-metiletileten.
2. C_4H_8 , C_5H_{10} va C_6H_{12} larning izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va sistematik nomenklaturada nomlang.
3. 3-brom-2,2-dimetilpentan va 3,4-dibrom-2,2-dimetilpentandan qanday reagentlar ta'sir ettirib alken olish mumkin.
4. Alkenlardagi qo'sh bog uzunligi va uning tabiati haqida nimalarni bilasiz?
5. Nima sababdan bir xil sondagi uglerod saqllovchi alkenlarda izomerlar soni alkanlarga nisbatan ko'p? Misollar keltiring.
6. Alkenlarda sis-va trans- izomerlarning hosil bo'lishiga asosiy sabab nima?
7. Alkenlar kimyoviy xossalridagi Markovnikov qoidasi va Karash effektini tushuntiring.
8. Spirlarni degidratlash paytida qaysi hollarda alken va qaysi holda efir hosil bo'ladi?
9. Nima uchun Pt va Pd lar eng samarador gidrogenlash reaksiyasi katalizatori hisoblanadi?
10. Nima uchun atsetilen va metilatsetilen kislota li xossaga ega?
11. Dimetilatsetilen bromlansa asosan qanday birikma hosil bo'ladi?
12. Quyidagi alkinlarning tuzilish formulalarini yozing: izopropilatsetilen, etil-uchlamchi-butilatsetilen, 2,6-dimetil-5-etil-3-propilnonin-1.

ALKINLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1 - masala. C_5H_8 empirik formulaga alkinlarning qancha izomerlari muvofiq kelishi mumkin? Bu izomerlarning struktura formulalarini yozing va ularning nomini xalqaro va rasional nomenklatura bo'yicha nomlang.

Yechish. C_5H_8 formulaga muvofiq keladigan alkinlarning asosiy zanjirida beshtadan uglerod atomlari bor ikkita izomeri bo'lishi mumkin:



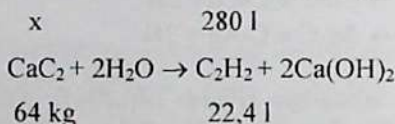
pentin-1
propilasetilen



pentin-2
metiletilasetilen

2 - masala. 1 kg kalsiy karbid suvda eritilganda (n.sh.da) 280 l asetilen ajralib chiqadi. CaC_2 ni texnikaviy karbiddagi massa ulushining foizini aniqlang.

Yechish. 1) avval 280 l asetilen chiqaradigan CaC_2 massasi aniqlanadi:



yoki $22,4 : 64 = 280 : x$

$$x = \frac{64 \cdot 280}{22,4} = 800 \text{ g}$$

2) CaC_2 ning foiz bo'yicha massa ulushi:

1 kg yoki 1000g : 100 % = 800 g : x_1 ;

$$x_1 = \frac{100 \cdot 800}{1000} = 80 \%$$

3 - masala. 6,4 g kalsiy karbidan (n.sh da) 2 l asetilen hosil bo'ladi. Mahsulotning chiqish unumi nazariy jihatdan olganda necha foizni tashkil etadi?

Yechish. $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

64 g ----- 22,4 l

6,4 g ----- x l yoki

$64 : 22,4 = 6,4 : x$

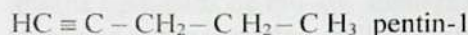
$$x_1 = \frac{22,4 \cdot 6,4}{64} = 2,24 \text{ l} : 100 \% = 2,0 : x_1$$

64

$$x_1 = \frac{2 \cdot 100}{2,24} = \frac{200}{2,24} = \frac{25}{0,28} = 89,3 \%$$

4 - masala. Uch bog tutgan C_5H_8 formulaga to'g'ri keluvchi barcha izomerlarning struktura formulasini yozing va xalqaro nomenklaturada nomlang.

Yechish.



Mustaqil yechish uchun masalalar

- Quyidagi asetilen uglevodorodlarining struktura formulasini yozing va xalqaro nomenklatura bo'yicha nomlang:
a) metiletilasetilen; b) etilizopropilasetilen;
v) uchlamchi butilasetilen; g) ikkilamchi-butilizobutilasetilen.
- Quyidagi alkinlarning struktura formulasini yozing va rasional nomenklatura bo'yicha nomlang:
a) 1-pentin; b) 2-geksin; v) 4-metil-2 pentin; g) 2,5-dimetil-3-geptin;
- Ushbu birikmalarni rasional va xalqaro nomenklaturada nomlang:
a) $CH_3 - C \equiv C - C(CH_3)_3$; b) $(CH_3)_2CH - C \equiv C - CH_2CH_2CH_3$;
v) $CH_3CH_2CH(CH_3) - C \equiv C - CH_2CH_3$; g) $(CH_3)_3C - C \equiv CH$;
d) $(CH_3)_3C - C \equiv C - CH_2 - CH(CH_3)_2$; e) $CH_2 = CH - C \equiv CH$.
- Ko'rsatilgan birikmalarni kislota lik xossalari kamayishi bo'yicha ketma-ketlikda yozing:
a) metilasetilen; b) sulfat kislota; v) propan; g) ammiak; d) suv; e) 1- buten.
- Asetilen molekulasining atom-orbital modelini chizing. $C_{sp}-H$ va $C_{sp^2}-H$ bog'ning farqi nimada? Ikkilamchi va uchlamchi uglerod -uglerod bog'larining uzunligi va energiya qiymatlarini ko'rsating.
- Butin -1 qaysi reagentlar bilan kislota ko'rinishida ta'sirlashadi: a) NaH ; b) KOH ; v) KNH_2 ; g) CH_3COONa ; d) $LiCl$. Reaksiya tenglamalarini yozing.
- Har bir modda bilan Kucherov reaksiyasini yozing:
a) asetilen; b) metilasetilen; v) dimetilasetilen; g) metiletilasetilen.

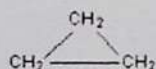
SIKLOALKANLAR

Tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Organik birikmalar orasida atomlar halqa – sikl hosil qilib bogʻlangan birikmalar koʻplab uch-raydi; bunday birikmalar *siklik* birikmalar deyiladi.

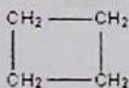
Alitsiklik uglevodorodlar deb-uglerod atomlari oddiy bogʻ bilan bogʻlangan, 3,4,5,6 va hokazo aʼzoli siklik uglevodorodlarga aytiladi. *Ali-* old qoʻshimchasi alifatik qator uglevodorodlariga oʻxshashligini koʻrsatadi. Alitsiklik uglevodorodlar halqasida uglerod atomlari orasida 1 ta yoki 2 ta qoʻshbogʻ boʻlishi mumkin. Ammo olti aʼzoli, tarkibida 3 ta qoʻsh bogʻ tutuvchi aromatik birikmalar alohida sinf sifatida oʻrganiladi.

Alitsiklik uglevodorodlarga misollar:

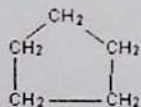
Sxematik koʻrsatish



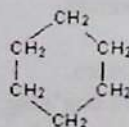
siklopropan



siklobutan



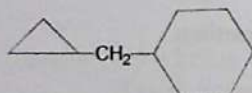
siklopentan



siklogeksan



Alitsiklik uglevodorodlar qatoriga tarkibida bir nechta halqa tutgan uglevodorodlar ham kiradi:

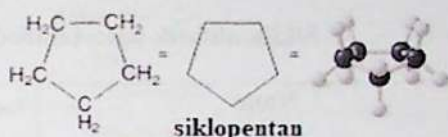
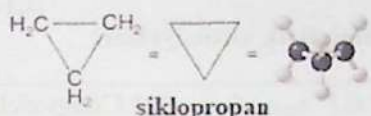


siklopropilsiklogeksilmetan

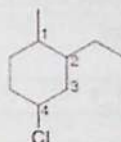
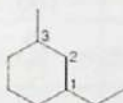
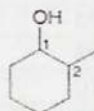
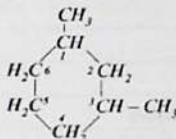
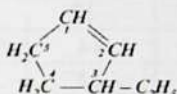
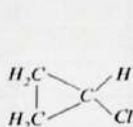


siklopentilsiklogeksan

Nomenklaturasi. Siklik uglevodorodlarning nomlari uglerod atomlari soni teng boʻlgan asiklik uglevodorodlar nomi oldiga – siklo termini qoʻshib hosil qilinadi, masalan:



Halqada saqlanuvchi o'rinbosarlar odatdagidek nomlanib, ularning halqadagi holati raqamlar orqali ko'rsatiladi. Oddiy sikloalken va sikloalkinlardagi qo'shbog' va uchbog'lar saqlovchi uglerod atomlari kichik raqamga ega bo'lishi kerak.

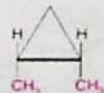


2-metilsiklogeksanol

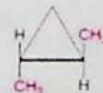
1-etil-3-metilsiklogeksan
(1-etil-5-metilsiklogeksan emas)

4-xloro-2-etil-1-metilsiklogeksan
(xloro-3-etil-4-metilsiklogeksan emas)

Qulaylik uchun alifatik halqalar odatda, oddiy geometrik shakl ko'rinishlarida tasvirlanadi; siklopropan – uchburchak, siklobutan – to'rtburchak, siklopentan – beshburchak, siklogeksan – oltiburchak va hokazo. Bunday shakllarning har bir burchagida uglerod va ikkita vodorod atomlari mavjud deb tasavvur qilinadi.



Sis-1,2-dimetilsiklopropan



trans-1,2-siklopropan



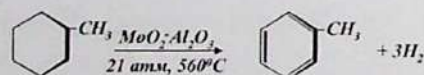
Fizik xossalari. Siklik alifatik uglevodorodlarning fizik xususiyatlari mos asiklik uglevodorodlarning xususiyatlari bilan o'xshash, faqatgina ularning qaynash haroratlari va zichligi biroz yuqoriroq.

Siklik uglevodorodlar qutblangan yoki kam qutblangan birikmalar bo'lgani uchun qutblanmagan yoki kam qutblangan erituvchilarda, to'rt xlorli uglerod, ligroin yoki efirlarda yaxshi eriydi; kuchli qutblangan erituvchi – suvda erimaydi.

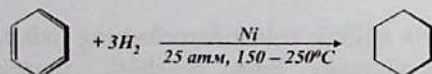
Siklik alifatik uglevodorodlarning fizik xususiyatlari

Nomi	$t_{\text{suuq}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{qayn}}, ^\circ\text{C}$	20° Cdagi zichligi
Siklopropan	-127	-33	
Siklobutan	-80	13	
Siklopentan	-94	49	0,746
Siklogeksan	6,5	81	0,778
Siklogeptan	-12	118	0,810
Siklooktan	14	149	0,830
Metil-siklopentan	-142	72	0,749
Sis-1,2-dimetilsiklopentan	-62	99	0,772
Trans-1,2-dimetilsiklopentan	-120	92	0,750
Metil-siklogeksan	-126	100	0,769
Siklopentan	-93	46	0,774
Siklopentadien-1,3	-85	42	0,798
Siklogeksen	-104	83	0,810
Siklogeksadien-1,3	-98	80,5	0,840
Siklogeptadien-1,4	-49	87	0,847

Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Ba'zi neftlar tarikibida katta miqdorlarda sikloalkanlar (sanoatda naftenlar deb ataladi) saqlanadi; bularga – metilsiklopentan, 1,2-dimetilsiklopentan siklogeksan va metilsiklogeksanlar kiradi. Bu sikloalkanlar katalitik o'zgarishlar natijasida aromatik uglevodorodlar hosil qiladi. Benzol va uning gamologlarini degidridlash (Pt , Pd ; 300 °C) birinchi marta N.D. Zelinskiy va uning shogirdlari tomonidan amalga oshirilgan.

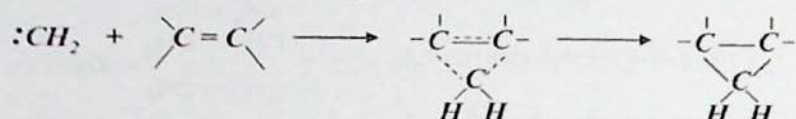


Agar siklik alifatik birikmalardan vodorodni tortib olib, aromatik birikmalar hosil qilish mumkin bo'lsa, qaytar jarayon – vodorodni birikishi orqali aromatik birikmalardan foydalanib siklik alifatik uglevodorodlar, ayniqsa siklogeksan hosilalari olish mumkin. Bunday reaksiyaning yaqqol namunasi benzoldan sof siklogeksan olish hisoblanadi.

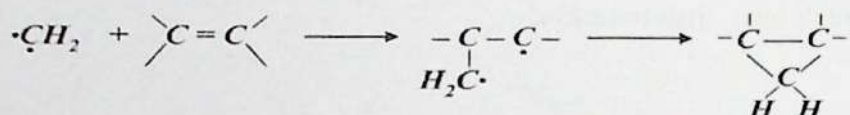


Alitsiklik uglevodorodlarni olishning umumiy usuli turli uglerod atomlarida galoid atomlarini tutuvchi digaloid birikmalarga rux metalini ta'sir ettirib olishdir:

Bir bosqichli birikish reaksiyasida singlet ta'sirlashuvi P. Skell (Pensilvaniya Shtati universiteti) tomonidan taklif etilgan:

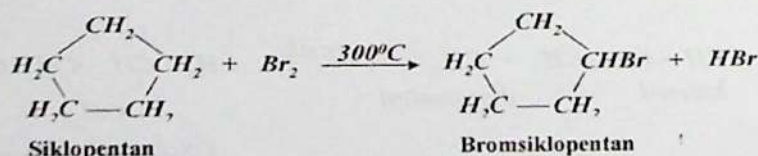
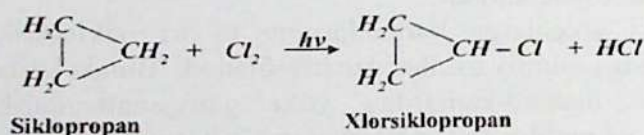


Triplet metilenning (diradikal) ta'siri "birikish – qo'shilish" sxemasida amalga oshadi:

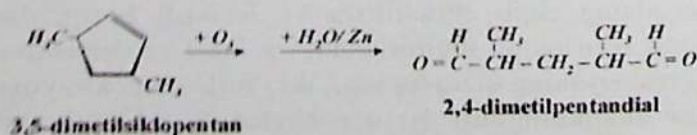
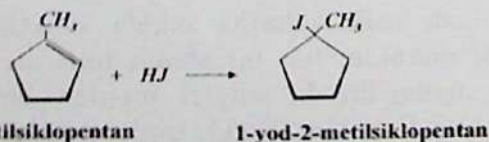
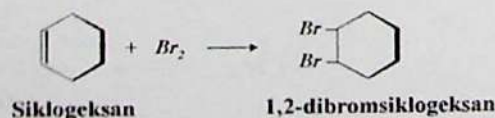


Siklobirikish reaksiyalari almashingan alkenlar uchun xos hisoblanib, faqatgina UB-nur ta'sirida amalga oshiriladi. Alken molekulasida reaksiyaga qo'zg'alangan holatda kirishadi.

Kimyoviy o'zgarishlari. Reaksiya mexanizmlari. Sikloalkanlarning ba'zi muhim va o'ziga xos reaksiyalari e'tiborga olinmasa, kimyoviy o'zgarishlari asiklik analoglari kabi amalga oshadi. Sikloalkanlar uchun erkin radikal o'rin olish reaksiyalari xos, masalan:



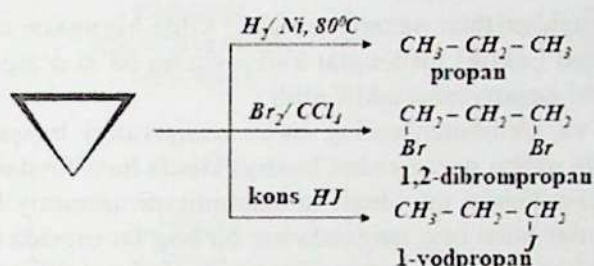
Sikloalkanlar uchun asosan birikish reaksiyalari xos; birikish reaksiyalari elektrofil yoki erkin radikal mexanizmlarda amalga oshishi mumkin; alkenlar kabi ular parchalanish va allil holati bo'yicha o'rin olish reaksiyalariga kirishishi mumkin.



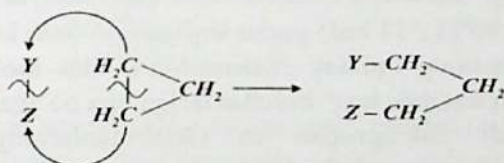
Sikloalkanlarning dastlabki ikki vakili siklopropan va siklobutan boshqa yuqori vakillaridan keskin farq qiluvchi xususiyatlarga ega.

Siklopropan va siklobutanlarga erkin radikal o'rin olish reaksiyalaridan farq qiluvchi birikish reaksiyalari xos; bunda halqa ochiladi va asiklik birikmalar hosil bo'ladi.

Siklopropan vodorod bilan katalizator ishtirokida propan, brom bilan 1,3-dibrompropan, vodorod yodid bilan esa n-propilyodid hosil qilib ta'sirlashadi:

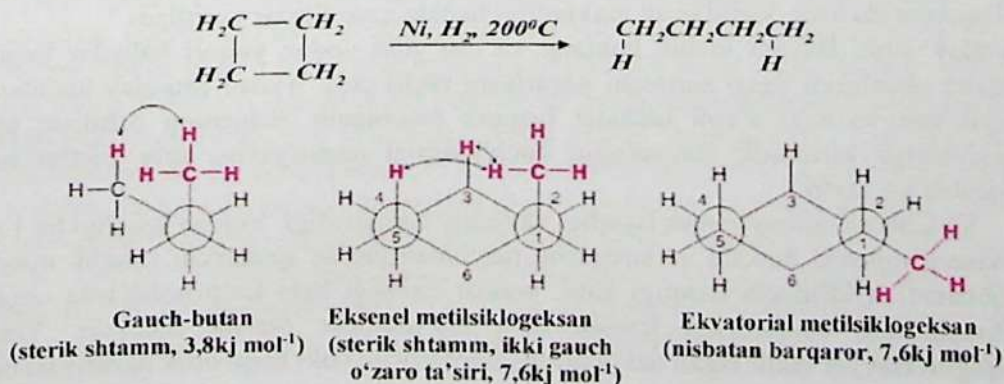


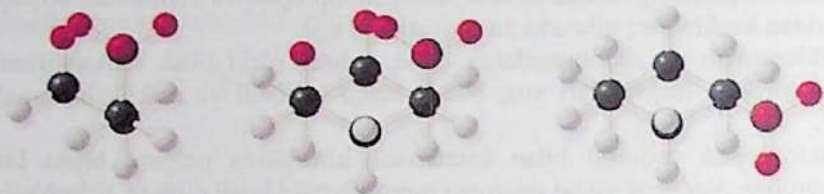
Bu reaksiyalarning barchasida halqa hosil bo'lishida ishtirok etuvchi uglerod-uglerod bog' uziladi va reagentlarning ikkala atomi propan zanjirining chekkadagi uglerodlari bilan birikadi.



Siklopropanga bunday birikish reaksiyalari propilenga nisbatan qiyin boradi. Propilendan farq qilib, siklopropan kaliy permanganatning suvli eritmasi bilan ta'sirlashmaydi.

Siklobutan vodorod bilan katalizator ishtirokida butan hosil qilib ta'sirlashadi, ammo buning uchun siklopropanni gidridlashdan ($80^\circ C$) farq qilib, yuqori harorat ($200^\circ C$) talab etiladi. Siklobutan halqa ochilishi bilan boruvchi yuqoridagi reaksiyalarga kirishmaydi. Demak, siklobutan birikish reaksiyalariga siklopropanga nisbatan qiyin, siklopropan o'z navbatida propilenga nisbatan qiyin kirishadi.





Bayyerning kuchlanishlar nazariyasi. 1885 yilda Myunxen universiteti professori Adolf Bayyer halqali (siklik) birikmalar kimyosining ba'zi o'ziga xos xususiyatlarini tushuntirib beruvchi nazariyasini taklif qildi.

Siklopropan va siklobutanlarning ba'zi reaksiyalari halqaning ochilishi bilan borishini izohlovchi ushbu nazariyadan hozirgi kunda ham foydalaniladi.

Bayyer o'z qarashlarini quyidagicha tushuntiradi: umumiy holda, uglerod atomi to'rtta boshqa atomlar bilan bog'langanda har bir bog'lar orasida tetraedrik burchaklar $109,5^\circ$ ($1,911$ rad) hosil bo'ladi. Lekin siklopropan halqasi 60° ($1,047$ rad) burchakka ega bo'lgan uchburchak, siklobutan halqasi esa 90° ($1,571$ rad) burchakka ega bo'lgan to'rtburchak hisoblanadi. Shuning uchun siklopropan yoki siklobutan uglerod atomlaridagi ikki bog' tetraedrik burchak hosil qila olmaydi va ular orasidagi burchak 60° ($1,047$ rad) yoki 90° ($1,571$ rad) gacha siqilgan bo'lishi kerak.

Bog' burchaklarining bunday chekinishlari, ular molekularining kuchlanish ostida bo'lishini va tetraedrik bog' burchaklariga ega bo'lgan molekulalardan beqaror ekanligini ko'rsatadi. Siklopropan va siklobutanlarning halqa ochilishi bilan reaksiyalarga kirishishining sababi bu kuchlanish "yo'qolishi" va barqaror asiklik birikmalarning hosil bo'lishi deb hisoblanadi. Siklopropandagi burchak chekinishlari ($109,5 - 60 = 49,5^\circ$) siklobutandagidan ($109,5 - 90 = 19,5^\circ$) kattaroq bo'lgani uchun siklopropan molekulasini barqaror saqlash uchun katta kuchlanish talab etiladi va molekula barqaror, halqaning ochilishiga moyilligi yuqori.

To'g'ri beshburchakdagi burchaklar 105° ($1,832$ rad) tetraedrik burchaklarga $109,5^\circ$ ($1,911$ rad) juda yaqin va shuning uchun siklopentan burchak kuchlanishdan mutlaqo erkin bo'lishi kerak. To'g'ri oltiburchakdagi 120° ($2,094$ rad) burchak tetraedrik burchakdan bir muncha katta. Buni Bayyer siklogeksanda ham kuchlanish mavjud bo'ladi deb *xato* izohlaydi, Shundan so'ng siklogeptan, siklooktan molekularida ham kuchlanish mavjudligi haqida *xato* fikrlar yuritiladi.

Shunday qilib, Bayyer kichik halqalar va olti yoki undan yuqori halqalar beqaror halqalar ekanligini ilgari suruvchi nazariyani taklif etdi. Aynan shunday kuchlanish tufayli uch va to'rt a'zoli halqalar beqaror hisoblanib, halqaning ochilishi bilan reaksiyalarga kirishadi; Bayyerning kuchlanishlar nazariyasini aniq faktlar bilan taqqoslab ko'raylik.

Sikloalkanlarning yonish issiqligi va nisbiy barqarorligi. Yonish issiqligi bu 1 mol birikmani uglerod dioksid va suvgacha parchalanishidan ajraluvchi issiqlik miqdori hisoblanadi. Gidridlash issiqligi kabi, yonish issiqligi ham ko'p holatlarda organik birikmalarning barqarorligi haqida aniq ma'lumotlar berishi mumkin. Yonish issiqligini Bayyer taklif etgan halqalarning barqarorlik yoki beqarorlik nazariyasi bilan

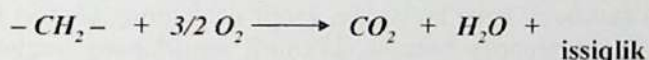
taqqoslaylik. Asiklik alkanlar molekulasida har bir metilen (CH_2) guruhi umumiy yonish issiqligiga o'rtacha $157,4 \text{ kkal/mol}$ ($659 \cdot 10^3 \text{ j/mol}$) energiya qo'shishi hisoblangan va tajribalarda aniqlanilgan (7.2-jadval).

7.2- jadval

Sikloalkanlarning yonish issiqligi

Halqa o'lchami	Yonish issiqligi metilen guruhiga nisbatan hisoblanganda, kkal/mol	Halqa o'lchami	Yonish issiqligi, metilen guruhiga nisbatan hisoblanganda, kkal/mol
Asiklik birikmalar uchun	157,4	10	158,6
3	166,6	11	158,4
4	164,0	12	157,6
5	158,7	13	157,8
6	157,4	14	157,4
7	158,3	15	157,5
8	158,6	16	157,2
9	158,8		

Jadval ma'lumotlaridan ko'rinadiki, siklopropan holatida yonish issiqligi har bir metilen guruhlari yig'indisiga hisoblanganda, asiklik uglevodorodlarnikidan 9 kkal ($37,68 \cdot 10^3 \text{ j}$) ga yuqori ekanligini ko'rish mumkin. Siklobutan uchun bu farq 7 kkal ($29,31 \cdot 10^3 \text{ j}$) ni tashkil etadi. CH_2 – guruhi qanday birikma tarkibiga kirganidan qat'iy nazar yonishidan bir xil mahsulotlar – uglerod dioksid va suv hosil bo'ladi.

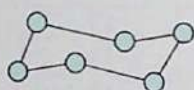


Agar siklopropan va siklobutan yonishidan asiklik birikmalardan ko'proq energiya ajralsa, bu ulardagi CH_2 – guruhi energiyasi katta ekanligidan dalolat beradi. Bunday holatda siklopropan va siklobutan uchun Bayyerning kuchlanishlar nazariyasiga mos ravishda asiklik birikmalardan beqaror ekanligini kuzatish mumkin. Ushbu nazariyaga muvofiq siklogeksandan yuqori halqalar ham beqaror va mos ravishda yuqori yonish issiqligiga ega bo'lishi kerak edi; bunda ularning nisbiy beqarorligi va yonish issiqligi halqaning kattalashishi bilan bir necha bor ortishi kerak edi. Lekin jadval ma'lumotlaridan yuqoridagi fikrga qarama-qarshi o'zgarishni ko'rish mumkin. Hech bir C_4 dan yuqori sikl uchun yonish issiqligi CH_2 – guruhiga nisbatan hisoblangan yonish issiqligidan $157,4 \text{ kkal}$ ($659 \cdot 10^3 \text{ j}$) katta farq qilmasligini kuzatish mumkin. Haqiqatda bunday katta farq faqatgina Bayyer tomonidan eng barqaror deb hisoblangan birikma – siklopentan uchun aniqlangan, bu farq CH_2 – guruhi uchun $1,3 \text{ kkal}$ ($5,44 \cdot 10^3 \text{ j}$) yoki molekula uchun $6,5 \text{ kkal}$ ($27,21 \cdot 10^3 \text{ j}$) ni tashkil etadi. 7 tadan 11 tagacha uglerod atomlari saqlagan halqalar siklopentan yonish issiqligidan katta farq qilmasligi, 12 tadan ko'p uglerod atomlari saqlagan halqalarning yonish issiqligi esa

mos asiklik birikmalarning yonish issiqligi bilan deyarli bir xil ekanligi hisoblab topilgan. Bayyer nazariyasiga zid holatda bu halqalarning hech biri asiklik analoglari bilan taqqoslanganda beqaror emasligini, yuqori sikllarda kuchlanish mavjud bo'lmavligini aniqlash mumkin.

Bayyer nazariyasining xatosi nimada? Bu nazariyasining birgina xatosi, burchak kattaliklarini hisoblashda halqaning tekis deb qabul qilinishida deyish mumkin. Masalan, to'g'ri oltiburchak 120° ($2,094 \text{ rad}$), to'g'ri o'n burchak esa 144° ($2,513 \text{ rad}$) ga teng. Lekin siklogeksan halqasi to'g'ri oltiburchak, siklodekan molekulasida esa – to'g'ri o'n burchak emas. Bu halqalar tekis emas, balki tekislikdan uglerod atomlaridagi har bir bog' $109,5^\circ$ ($1,911 \text{ rad}$) burchak hosil qilib chekinagan.

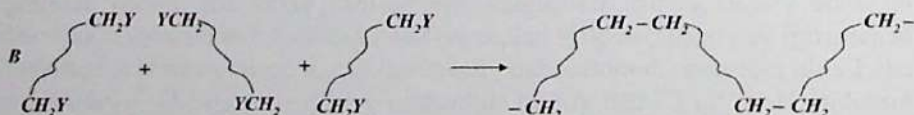
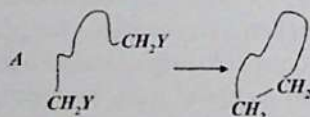
Uch a'zoli halqa tekis bo'lishi kerak, chunki uch uglerod atomining yadrolari bir tekislikda joylashadi. To'rt a'zoli halqa tekis bo'lishi shart emas, ayni holatda chekinish burchak kuchlanishini oshiradi. Besh a'zoli halqa tekis bo'lishi shart emas, bu holda bog'larning tekis joylashuvi bog' burchaklarining deyarli tetraedrik kattalikka ega bo'lishini ta'minlaydi.



siklogeksan siklodekan
tekis bo'lmagan halqalar

Barcha yuqori sikllar tekis emas. Tajribalar va tahlillar siklobutan va siklopentan molekularining chekinishlari burchak kuchlanishlarining oshishiga sabab bo'lishiga qaramasdan tekis emasligini ko'rsatadi.

Yuqori sikllar barqaror bo'lsada ularni sintez qilish juda qiyin. Halqa hosil bo'lishi uchun zanjirning ikki uchi bir-biri bilan yaqinlashishi talab etiladi. Halqa o'lchamlari qanchalik katta bo'lsa, bu zanjir uchlarining bir-biri bilan yaqinlashishi shunchalik qiyin. Bunday holatda, ikki turli zanjirlarning yaqinlashish ehtimolligi yuqori va boshqa mahsulotning hosil bo'lishi kuzatiladi.



A – Halqaning yopilishi; B – Zanjirning uzayishi.

Hozirgi zamon kovalent bog'lanish tasavvurlaridan, Bayyerning burchak kuchlanishlari nimani bildiradi? Ma'lumki, bog' hosil bo'lishi uchun atomlar shunday joylashishi kerakki, bir atom orbitali ikkinchi atom orbitali bilan maksimal qoplanishi

kerak. Ayni atom jufti uchun orbitallarning maksimal qoplanishi bog'ning mustahkam bo'lishiga olib keladi. Uglerod atomi to'rtta boshqa atomlar bilan bog'langanda, uning bog'lovchi orbitallari (sp^3 -orbital) tetraedrning burchaklariga yo'nalgan; har bir juft orbitallar orasidagi burchak $109,5^\circ$ ga ($1,911$ rad) teng. Boshqa uglerod atomi bilan bog' hosil qilishi sp^3 -orbitalning boshqa uglerod atomi sp^3 -orbitali bilan qoplanishi natijasida amalga oshadi. Bunday qoplanish eng effektiv bo'lib, agar ikki sp^3 -orbitallar bir-biri tomonga yo'nalgan bo'lsa, bog' mustahkam bo'ladi. Bu o'z navbatida, agar uglerod atomi boshqa ikki uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa, $C-C-C$ orasidagi burchak $109,5^\circ$ ($1,911$ rad) ga teng bo'lishi kerak. Biroq, siklopropana $C-C-C$ orasidagi burchak $109,5^\circ$ ($1,911$ rad) ga teng bo'lishi mumkin emas va 60° ($1,047$ rad) ni tashkil etadi. Natijada uglerod atomlari shunday joylashadiki, bunda sp^3 -orbitallar bir-biri tomonga emas, qarama-qarshi tomonga yo'naladi. Bunday holatda qoplanish minimal va bog' oddiy uglerod – uglerod bog'dan kuchsiz.

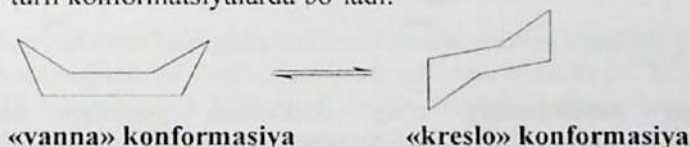


Burchak kuchlanishlari:

- asiklik yoki makrosiklik birikmalar uchun mumkin bo'lgan maksimal qoplanish;
- siklopropan halqasidagi bo'sh (kuchsiz) qoplanish.

Siklik birikmalar barqarorligining pasayishi burchak kuchlanishi bilan bog'liqligi va atom orbitallarining bir-birini kam qoplashi bilan izohlanadi.

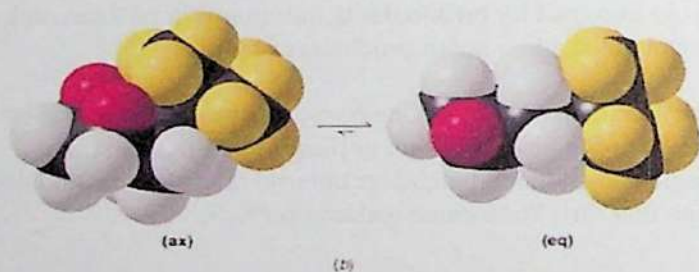
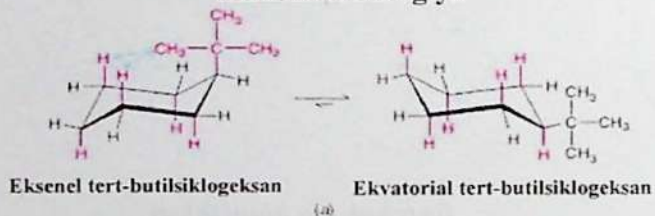
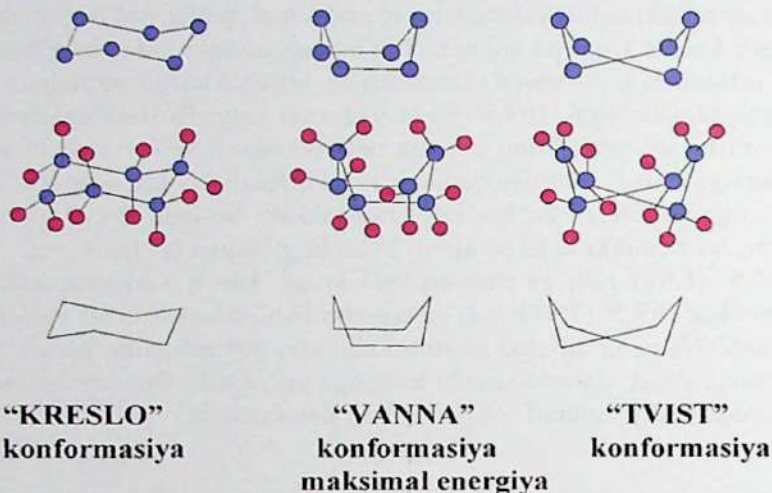
Siklik uglevodorodlarda halqadagi uglerod atomlari bir tekislikda yota olmaydi, shuning uchun ular turli konformatsiyalarda bo'ladi:



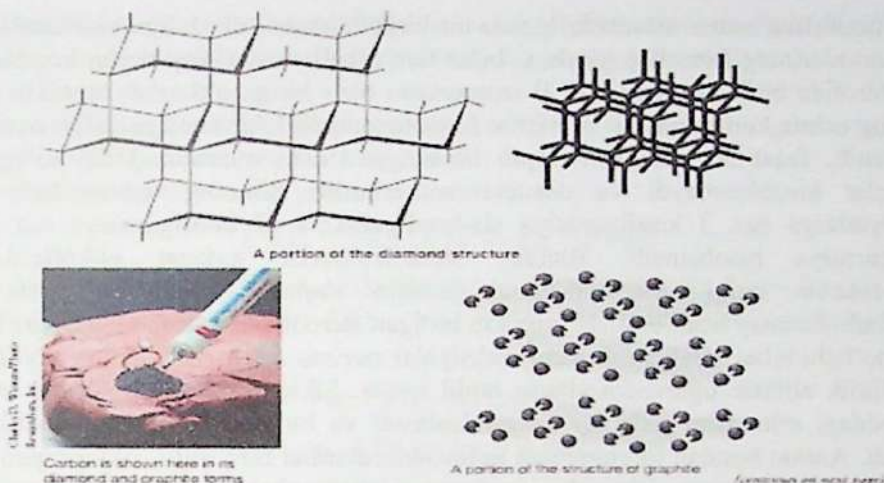
Bunday konformatsiyalar mavjud bo'lishining sababi halqadagi uglerod atomlarining bitta tekislikda yotmasligidir. Bunday konformatsiyalarni to'rt va besh a'zoli halqalar uchun ham yozish mumkin.

Siklogeksan molekulasida uch konformasion shakl ko'rinishida "KRESLO", "VANNA" va "TVIST" shakllarida mavjud bo'ladi.

"Kreslo" shakli. Agar uglerod-uglerod bog' ko'ndalang kesimi bo'yicha qaralsa, har bir holatda konformasiyaning ideal tormozlangan holatini ko'rish mumkin. Bunday konformasiya nafaqat burchak, balki torsion (chekka) kuchlanishdan ham ozod. Molekula minimal energiya zahirasiga ega va shuning uchun konformasion izomer hisoblanadi. "Kreslo" shakli – siklogeksan va uning deyarli barcha hosilalari uchun barqaror konformasiya hisoblanadi.



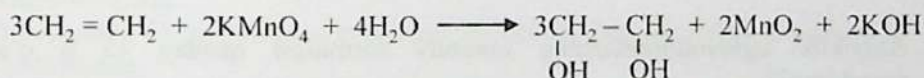
Agar molekulaning o'ng chekkasini yuqoriga ko'tarilsa, “vanna” konformasiyasiga ega bo'lamiz. Atomlarning bunday joylashuvi noqulay joylashuv hisoblanadi. Agar hohlagan uglerod – uglerod bog'ining ko'ndalang kesimi bo'yicha kuzatilsa, har bir holatda chekingan bog'larni ko'rish mumkin. Shuning uchun maksimal torsion kuchlanish yuzaga kelishini taxmin qilish mumkin. Bu kuchlanish kattaligi ikki etan molekulasidagi kuchlanishga teng ekanligi aniqlanilgan. Bunday tashqi vodorod atomlari ta'sirida Van-der-Vaals kuchlanishlari ham yuzaga keladi (Van-der-Vaals kuchlanish vodorodlarning bir-biriga yaqinlashuvi tufayli vujudga keladi). Vanna konformasiyasi kreslo konformasiyasidan beqaror bo'lib, bu beqarorlik 6,9 kkal/molga ($28,89 \cdot 10^3$ j) teng ekanligi hisoblangan. Bu konformasiya o'tish holati konformasiyasi hisoblanadi.



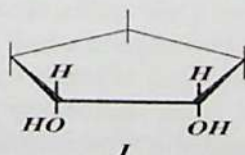
Siklogeksan uchun yana bir konformer mavjud bo'lib, bu tvist-shakl hisoblanadi. Bu konformasiya energiyasi barqaror kreslo shaklidan 5,6 kkal ($23,5 \cdot 10^3$ j) energiyaga katta, siklogeksan molekulasida xona haroratida 10000:1 nisbatlarda kreslo va tvist-shakllarida mavjud bo'ladi.

7-12 uglerod atomlaridan iborat halqalarda ham torsion kuchlanish mavjud bo'lib, shuning uchun ular siklogeksan molekulasidan barqaror. Bundan tashqari yuqori halqalardan vodorod atomlarining bir-biriga yaqinlashuvi kuzatiladi.

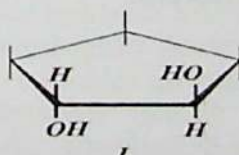
Siklik birikmalardagi stereozomeriya. Alkenlarga oksidlovchilar ta'siri kuzatilganida glikollar hosil bo'ladi. Oksidlovchilar sifatida kaliy permanganatning sovuq ishqordagi eritmasi va chumoli kislota peroksidlaridan (HCO_2OH) foydalaniladi.



Sikloalkenlar ham alkenlar kabi gidroksillanish reaksiyalariga kirishishi mumkin. Siklopenten kaliy permanganat bilan ta'sirlashib suyuqlanish harorati 30°C , qaynash harorati 118°C (22 mm.sim.ust.) bo'lgan $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ tarkibli birikma hosil qiladi. Chumoli kislota peroksidi ta'sirida esa siklopentendan 55°C da suyuqlanadigan, 136°C da (22 mm.sim.ust.) qaynaydigan $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ tarkibli birikma hosil qiladi. Bu birikmalar xossalari o'rganish ular glikollar ekanligini ko'rsatadi va siklopentandiol-1,2 tuzilishiga mos keladi. Lekin ularning fizik xossalari (kimyoviy xususiyatlaridagi) ba'zi farqlar glikollar bir xil moddalar emas balki izomerlar ekanligini ko'rsatadi. Bu glikollar tuzilishi bilan farq qiladi.



SIS - siklopentandiol - 1,2



TRANS - siklopentandiol - 1,2

I va II tuzilishlar ustma-ust tushirilganda bir-biri bilan mos kelmasligini ko'ramiz. Ular faqat atomlarining fazoviy joylashuvi bilan farq qiladi va stereoizomerlar hisoblanadi. Bog' atrofida birikish orqali I va II izomerlarni bir - biriga o'tkazish mumkin emas, Shuning uchun konformasion izomerlar hisoblanmaydi. Ular konfigurasion izomerlar hisoblanib, faqat bog' uzilishi orqali bir-biriga o'tishi mumkin. Ular ko'zgudagi izomerlar hisoblanmaydi va diastereoizomerlardir. Shuning uchun turli fizik xususiyatlarga ega. I konfigurasiya sis-konfigurasiya, II konfigurasiya esa trans-konfigurasiya hisoblanadi. Bunday stereoizomerlar nafaqat glikollarda va siklopentanda, balki turli funksional guruhlar saqlagan boshqa sikllarda ham kuzatiladi. Bunday hosil bo'lishi mumkin bo'lgan stereoizomerlardan faqatgina bittasi hosil bo'lishi bilan amalga oshuvchi reaksiyalar *stereoselektiv reaksiyalar* deyiladi.

Siklik alifatik uglevodorodlarni tahlil qilish. Siklopropan bromning to'rtxlorli ugleroddagi eritmasini juda tez rangsizlantiradi va bu bilan alken yoki alkinlarni eslatadi. Ammo bunday to'yinmagan uglevodorodlardan farq qilib, siklopropan kaliy permanganatning sovuq ishqordagi eritmasi ta'sirida oksidlanmaydi. Boshqa siklik alifatik uglevodorodlar ham, mos asiklik analoglarining xususiyatlarini namoyon qiladi, sikloalkanlarni inertligi, sikloalken va sikloalkinlarni to'yinmaganligi orqali farqlash mumkin. Birikma to'yinmagan uglevodorodlarga xos ta'sirlashuvi isbotlangandan so'ng, uning siklik uglevodorod ekanligi molekulyar formula orqali va mahsulot dekstruksiya­sin­ing xususiyatlari orqali belgilanadi. Masalan, siklogeksan xususiyatlari bo'yicha alkan ekanligidan dalolat beradi, lekin elementlar tahlili va molekulyar massani aniqlash uning umumiy formulasi C_6H_{12} ekanligini ko'rsatadi. Bunday tarkib va xususiyatga faqatgina siklik birikma ega bo'lishi mumkin.

Nazorat savollari

1. Alitsiklik uglevodorodlarning umumiy formulasi qanday va u o'zgarishi mumkinmi?
2. Alitsiklik uglevodorodlar tuzilishidagi Bayyer nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
3. Alitsiklik uglevodorodlarni olishning umumiy usullari qanday? Misollar keltiring.
4. Siklopropan va siklopentanning bir-biridan farq qiluvchi reaksiyalariga misollar keltiring.
5. Siklobutan va siklopentanning turli konformatsiyalarini yozing.
6. 1,2,3- trimetilsiklopropanni olish reaksiya tenglamalarini yozing.
7. Quyidagi birikmalarning tuzilish formulalarini yozing: a) metilsiklopentan; b) 1-metilsiklogeksen; v) 3-metilsiklopenten; g) trans-1,3-dixlorsiklobutan; d) sis-2-brom-1-metilpentan.

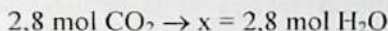
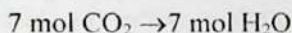
SIKLOALKANLARNING IZOMERIYASI, NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1 - masala. 39,2 g metilsiklogeksan yonishidan 123,2 g CO₂ hosil bo'lgan bo'lsa, ajralgan suv massasini aniqlang?

Yechish: Yonish reaksiyasini yozamiz:



Reaksiyadan ko'rinib turibdiki, sikloalkanlar yonganda teng miqdorda (mol) CO₂ va H₂O hosil bo'lar ekan. Demak, CO₂ necha mol bo'lsa, H₂O ham shuncha miqdorda bo'ladi.



2,8 mol suv necha grammligini topamiz.

$$2,8 \cdot 18 = 50,4 \text{ g.} \quad \text{Javob: } 50,4 \text{ g.}$$

Mustaqil bajarish uchun mashqlar

1. Siklopropan yonishidan 132 g CO₂ va 108 g H₂O hosil bo'lsa, sarflangan kislorod massasini aniqlang.
2. 5,6 g siklobutan yonishidan hosil bo'lgan CO₂ massasini aniqlang.
3. Siklopentan yonishidan 110 g CO₂ va 45 g H₂O hosil bo'lsa, sarflangan kislorod massasini aniqlang.
4. 210 g siklogeksanning xlor bilan reaksiyasidan hosil bo'lgan monoxlorsiklogeksan massasini aniqlang.
5. Siklopropandan 88 gramm propan olingan bo'lsa, sarflangan vodorod hajmini (l, n.sh.) hisoblang.
6. Siklobutandan 14,5 gramm butan olingan bo'lsa, reaksiyada qatnashgan siklobutanning hajmini (l, n.sh) toping.
7. 14 gramm siklopentandan necha gramm pentan olish mumkin?

AROMATIK UGLEVODORODLAR

Sinflanishi. Aromatik halqa. Aromatlik tushunchasi. Xyukkel qoidasi. Aromatik birikmalar asosan ikki guruhga – bir benzol halqali va ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadi. Aromatik birikmalar ham aromatik halqadagi vodorodni galogen, gidroksil va boshqa funksional guruhlariga almashganligiga qarab funksional almashgan birikmalarga bo'linadilar. Ko'p benzol halqali aromatik birikmalar ham o'z navbatida, jipslashgan va jipslashmagan ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadilar.

Aromatik 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 geterotsiklik 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 $4n+2$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) ni qoniqtirishi shart, ya'ni molekuladagi π -elektronlar soni 2, 6, 10 va hokazo bo'lganda molekula aromatik bo'lishi mumkin. Benzol halqasini saqlovchi birikmalardan tashqari, ko'plab birikmalar aromatik xususiyatlarga ega bo'lishi mumkin.

Ma'lumki, aromatik birikmalar molekulyar formulasi o'ta to'yinmaganlikka mos keluvchi, shunga qaramay birikish reaksiyalariga qiyin kirishadigan birikmalar hisoblanadi. Birikish reaksiyalaridan ko'ra bu birikmalar elektrofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Birikish reaksiyalariga inertligi bilan birga bunday birikmalar uchun birikish reaksiyalarida o'ta barqarorlik xos; gidridlash va yonish issiqligi kichik.

Aromatik birikmalar halqali tuzilishga ega va odatda besh, olti yoki etti a'zoli halqalardan iborat, fizik usullar yordamida tekis yoki deyarli tekis tuzilishga ega ekanligi aniqlanilgan.

Nazariy jihatdan birikma aromatik bo'lishi uchun uning molekulasida, molekula tekisligining ostida va ustida joylashuvchi delokallashtirilgan p -elektronlar sistemasidan iborat halqa bo'lishi kerak; bundan tashqari p -elektronlar buluti $(4n+2)$ ga teng p -elektronlar saqlashi kerak. Boshqacha aytganda, aromatik birikmalardagidek barqarorlikka erishish uchun faqatgina elektronlarning delokollanishi yetarli emas. Molekulada aniq qiymatga ega bo'lgan p -elektronlar – 2, 6, 10 va h.k. saqlanishi kerak. Bu shart $4n+2$ yoki Xyukkel qoidasi nomi bilan ma'lum bo'lib (Erix Xyukkel, Nazariy fizika instituti, Shtutgart), kvant mexanika prinsiplariga asoslangan va π -bulut hosil qiluvchi turli orbitallarni to'lib borish shartlari bilan bog'liq. Xyukkel qoidasining to'g'ri ekanligini ko'plab omillar isbotlab beradi. Benzolda oltita p -elektronlar – aromatik sekstet mavjud; olti raqami $n=1$ bo'lganda Xyukkel soni hisoblanadi. Benzoldan va unga o'xshash moddalardan (*naftalin*, *antrasen*, *fenantren*) tashqari ko'plab geterosiklik birikmalar (aniq aromatik xususiyatni namoyon etuvchi) bilan to'qnash kelamizki, ular ham aromatik sekstet hosil qilib tuzilgan.

Xyukkel soni oltiga teng bo'lgan sistemalar ko'p uchraydi. Aromatik halqada p -orbitallar bo'lishi uchun ayni atomlar sp^2 -gibridlangan va bog'lar orasidagi burchaklar 120° ($2,094$ rad) teng bo'lishi kerak. p -buluti hosil bo'lishiga olib keluvchi p -orbitallar maksimal qoplanishi ta'minlanishi, aromatik halqa tekis yoki taxminan tekis bo'lishi kerak. Tekis halqa hosil qiluvchi yoki kuchsiz burchaklar kuchlanishiga ega bo'lgan trigonal gibridlangan atomlar soni beshta, oltita yoki ettita bo'lishi mumkin.

Benzol – aromatik uglevodorodlarning yaqqol misoli hisoblanib, ideal tuzilishga ega; molekula oltita p -elektronlarni uzatuvchi olti atomga ega; bog'lar orasidagi burchaklar trigonal burchaklar bilan to'la mos keladi.

Xyukkel soni 2, 10, 14 bo'lgan holatlarni ko'rib chiqsak, bunday holatlarda benzol va uning hosilalari bilan taqqoslanganda aromatik xususiyat birikmaning o'ta barqarorligi bilan bog'liq, deyish qiyin. Uglerod atomlari soni yuqorida ko'rsatilgan sonlarga teng bo'lgan halqalar, trigonal gibridlangan C atomlar joylashishi uchun kichik yoki juda katta bo'ladi. Shuning uchun aromatiklik hisobiga vujudga keluvchi

barqarorlik burchak kuchlanishlari yoki p-orbitallarning kuchsiz qoplanishi natijasida zaiflashishi mumkin.

Aromatik halqadagi barqarorlikni faqatgina taqqoslash uchun o'rganiladi va aromatik mavjudligini u yoki bu molekulaning hosilalariga nisbatan barqarorroq ekanligi bilan isbotlashning o'zi kifoya. Xyukkel qoidasi $4n+2$ tajribalar orqali to'la isbotlangan.

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



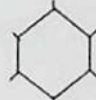
III



IV

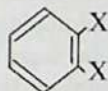
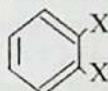


V



VI

Yuqorida keltirilgan barcha formulalar alohida kamchiliklarga ega. Kekule formulasi bo'yicha ben-zol halqasidagi barcha uglerod lar orasidagi masofa teng bo'lmashligi kerak. Chunki $-C=C-$ bog'ning uzunligi $1,34 \text{ \AA}$ ga, $-C-C-$ bog'ning uzunligi esa $1,54 \text{ \AA}$ ga teng. Kekule taklif etgan formulaga muvofiq benzol oddiy sharoitda bromni biriktirib olmaydi, kaliy permanganatni rang-sizlantirmaydi, ya'ni qo'shbo'g'li birikmalarning xossalari qaytarmaydi.



Kekule formulasi bo'yicha benzolning ikki almashgan hosilalari izomerlarining soni ko'p bo'lishi kerak edi. Kekule ularni izomer deb hisoblaydi, lekin bunday izomerlarni hech qachon ajratib olib bo'lmagan. Buning sababini Kekule benzol halqasidagi bog'larning gipotetik assillyatsiyasida deb tushuntiradi, ya'ni

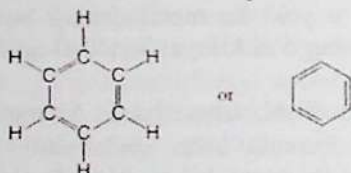


benzolni oksidlovchilar ta'siriga chidamliligi, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qo'shbo'g'larning borligini inkor etadi. Yuqori bosim, harorat, katalizatorlar ishtirokida vodorod, galogenlar va ozonni biriktirib olishi esa uning tuzilishida 3 ta π -bog'lar mavjudligini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

a) Benzol C_6H_6 molekulyar formulaga ega. Element tahlillari va molekulyar massasi, benzol 6 ta uglerod va olita vodorod atomlaridan iborat ekanligini ko'rsatadi. Bu atomlar qanday joylashadi?

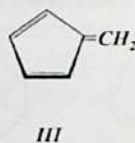
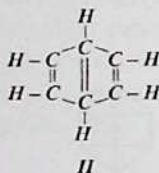
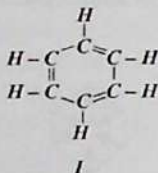
1858 yilda Avgust Kekule (Bonn universiteti) uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan zanjir hosil qilib birikishi mumkinligini taxmin qiladi. Keyinchalik, 1865 yilda,

benzolning tuzilishi haqida – bu zanjirlar halqa hosil qilib yopilishi mumkin, deya dastlabki taxminlarini to'ldiradi:

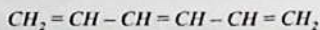


Kekule tuzilishi formulasi

Hozirgi zamon tuzilish nuqtai nazaridan Kekule tuzilishi I formula yordamida ifodalanadi:



IV



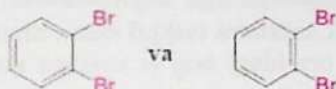
V

C_6H_6 molekulyar formulaga II–V formulalar ham mos keladi. Bu barcha tuzilish formulalari orasida Kekule tuzilishi benzol uchun ko'proq mos keladi; buni asoslash uchun bizga ma'lum bo'lgan izomerlar sonini aniqlash qo'l keladi.

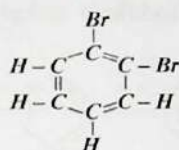
b) Benzol faqatgina bitta monoalmashgan izomer C_6H_5I hosil qiladi. Faqatgina bitta C_6H_5Br – brombenzol, molekuladagi bitta vodorodni brom bilan almashtirib hosil qilinishi mumkin; mos ravishda faqat bitta C_6H_5Cl – xlorbenzol yoki $C_6H_5NO_2$ – nitrobenzol va hokazo olish mumkin. Bunday omil benzol tuzilishiga aniq chegaralar qo'yadi: molekuladagi har bir vodorod atomlari ekvivalent bo'lishi kerak, chunki ularning qaysi biri almashinishidan qat'iy nazar bir xil mahsulot hosil bo'ladi. Bunga asoslanib V tuzilishni, ikkita monobromidlar – 1-brom- va 2-brom-hosilalar hosil qilgani uchun tushirib qoldiramiz; ya'ni V tuzilishda barcha vodorod atomlari ekvivalent emas. Mos ravishda II va III tuzilishlar ham tushirib qoldirilishi mumkin. Taklif etilayotgan tuzilishlardan I va IV formulalar yuqoridagi fikrlarni isbotlashi mumkin.

v) Benzoldan uchta ikki almashgan mahsulotlar $C_6H_4I_2$ yoki $C_6H_4I_X$ olish mumkin; faqatgina uchta dibrombenzol $C_6H_4Br_2$, faqatgina uchta xloritrobenzol $C_6H_4NO_2Cl$ va hokazo olish mumkin. Bu omil tuzilish tanlashda qo'shimcha chegaralar qo'yadi. Masalan, IV tuzilish tushirib qoldirilishi mumkin.

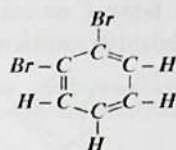
I tuzilishni diqqat bilan kuzatilsa, bromning qo'shbog'ga nisbatan joylashuviga qarab ikkita 1,2-dibromli izomerlar (VI va VII) mavjudligini ko'rishimiz mumkin.



Bu 1,2-dibrombenzollarning izomeriyasi mavjud emas



VI

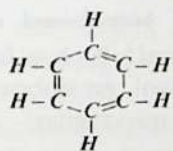


VII

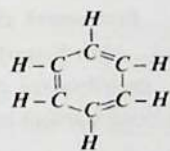
Bunday farqlarni Kekule benzol malekulasi dinamik hosil bo'ladi, deb tushuntiradi. U benzol tuzilishini ikki formulalar orasida benzol molekulasini assillangan VIII va IX tuzilishlar orqali tasvirlaydi:



Benzol halqali bog'lanish izomerlari orasida bunday muvozanat yo'q



VIII



IX

Natijada ikkita 1,2-dibromidlar (VI va VIII) bir-biri bilan harakatdagi muvozanatda bo'ladi va shuning uchun ajratib bo'lmaydi. Keyinchalik tautomeriya tushunchasiga ta'rif berilgandan so'ng, Kekule tasavvurlari tautomer tuzilishlarga mos kelishi isbotlandi.

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

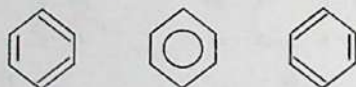
1. Benzol molekulasidagi 6 ta uglerod kuchlanishsiz bir tekislikda yotadi;
2. Benzol molekulasidagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi;
3. π -elektron larning buluti δ -elektrolarning bulutini tekis qoplaydi;
4. Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari orasidagi masofa teng bo'lib,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

Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» $1,67 \text{ ga}$, 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.

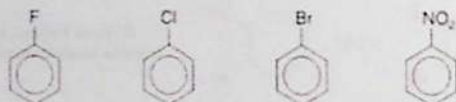
Benzolning tuzilishini isbotlashda termodinamik hisoblar katta ahamiyatga ega. Benzol termodinamik jihatdan ancha barqarordir. Agar siklogeksenni gidrirlash issiqligi $119,7 \text{ kJ/mol}$ bo'lsa, benzolni siklogeksangacha gidrirlash uchun $119,7 \times 3 = 359,1 \text{ kJ/mol}$ issiqlik ajralib chiqishi kerak edi. Haqiqatda esa, $150,7 \text{ kJ/mol}$ kam issiqlik ajralib chiqadi. Bu esa benzolni gipotetik siklogeksatriyenga nisbatan $150,7 \text{ kJ/mol}$ ga barqaror ekanligidan dalolat beradi. $150,7 \text{ kJ/mol}$ issiqlik benzol molekulasining barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi. Yuqoridagilarga asos-

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

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

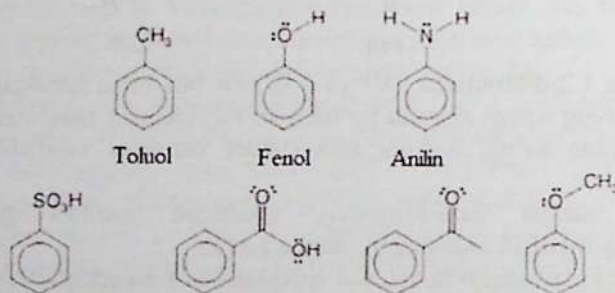


Benzol hosilalarining nomenklaturasi. Benzol halqasini o'rganishda uning ba'zi muhim hosilalari nomenklaturasi bilan tanishish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Ko'plab hosilalarning nomi o'rinbosarlar nomiga **benzol** so'zini qo'shib hosil qilinadi, masalan xlorbenzol, brombenzol, yodbenzol, nitrobenzol.



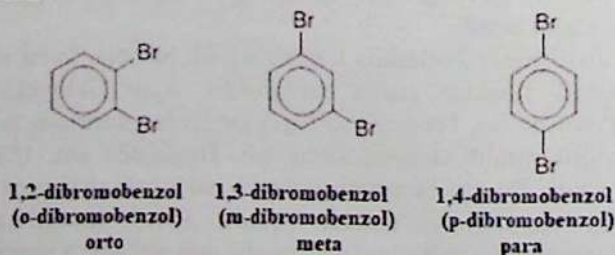
ftorobenzol xlorobenzol bromobenzol nitrobenzol

Ba'zi hosilalar maxsus – o'rinbosarlarning nomi bilan bog'liq bo'lmagan nomlar orqali nomlanadi. Masalan, metilbenzol odatda toluol, aminobenzol – anilin, oksibenzol – fenol deb ataladi. Bu hosilalardan muhimlari quyidagilar:

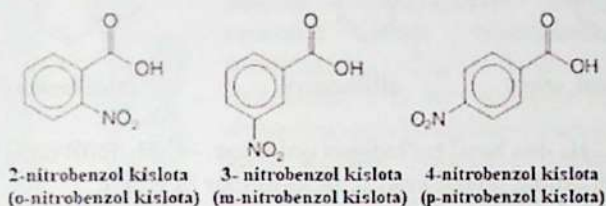


Sulfobenzol kislota Benzol kislotasi Asitobenzol Anizol

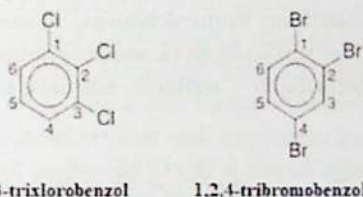
Agar benzol halqasi bilan bir necha guruhlar bog'langan bo'lsa, nafaqat ularni nomini, balki holatini ham ko'rsatish talab etiladi. Uchta mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan ikki almashgan benzol hosilalari *orto*-, *meta*- va *para*- terminlari orqali farqlanadi, masalan:



Quyida ba'zi ikki almashgan hosilalarning nomlanishiga misollar keltiramiz.

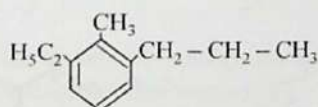


Agar benzol halqasida ikki guruhdan ortiq o'rinbosarlar bo'lsa, ularning holatni ko'rsatish uchun raqamlardan foydalaniladi, masalan:

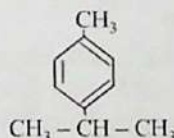


Agar ikki o'rinbosar turli tabiatli bo'lib, monohosilalarning maxsus – trivial nomlari bo'lmasa, o'rinbosarlarning nomi oldinma-ketin "benzol" so'zi bilan qo'shib yoziladi. Masalan, xloronitrobenzol, bromyodbenzol va hokazo. Agar halqadagi o'rinbosarlarning monohosilalarining maxsus nomlari bo'lsa, unda birikma aynan maxsus nomli o'rinbosarning hosilasi sifatida nomlanadi, masalan nitrotoluol, bromfenol va boshqalar.

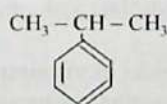
Benzolning bir almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud. Agar benzol halqasida bir necha radikallar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan joydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



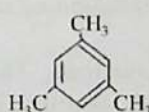
1 - metil - 2 - etil - 5 - propilbenzol



1- metil - 4 - izopropilbenzol, simol

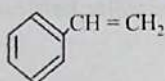


Izopropilbenzol, kumol

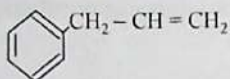


1,3,5 - trimetilbenzol, mezitilen

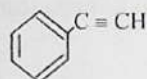
Agar benzol halqasida to'yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa, quyidagicha nomlanadi:



Vinilbenzol, stiroi



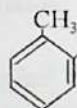
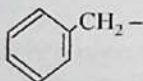
allilbenzol



etilbenzol, fenilatsetilen

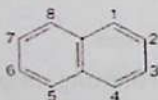
Benzol – C_6H_6 dan hosil bo'ladigan qoldiqqa – C_6H_5 fenil radikali deyiladi. C_7H_8 dan hosil bo'lgan qoldiq benzil yoki o, m, p-tolillar deyiladi:

benzil

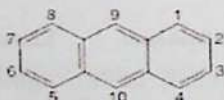


o-tolil

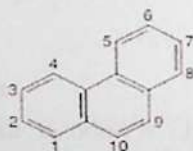
Naftalin va hosilalarining nomenklaturasi. Umumiy ikkita uglerod atomiga ega bo'lgan aromatik halqalar jipslashgan (kondensirlangan) aromatik birikmalar deyiladi. Jisplashgan aromatik birikmalar – naftalin, antrasen va fenantrenlar.



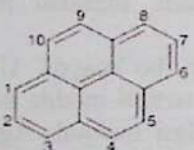
Naftalin
 $C_{10}H_8$



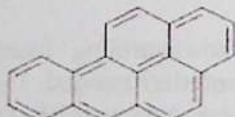
Antrasen
 $C_{14}H_{10}$



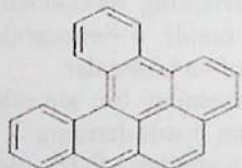
Fenantren
 $C_{14}H_{10}$



Puren
 $C_{16}H_{10}$

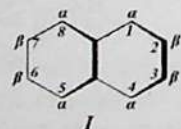
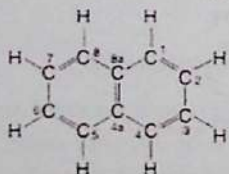


Benzol(a)puren
 $C_{20}H_{12}$



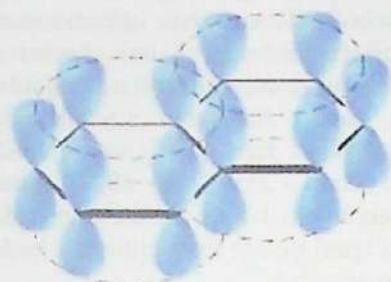
Dibenzol(a,l)puren
 $C_{24}H_{14}$

Naftalin sistemasidagi holatlarni quyidagicha raqamlash qabul qilingan:



Monoalmashgan naftalinning ikki izomeri 1 va 2 raqamlari yoki α - va β - harflari orqali farqlanadi.

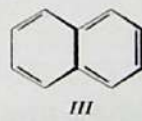
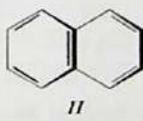
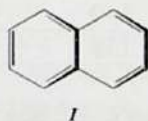
Naftalinning tuzilishi. 1868 yildayoq naftalin ikki ekvivalent jipslashgan benzol halqalaridan iborat ekanligini isbotlovchi ma'lumotlar olingan edi. Masalan, α -nitronaftalin oksidlanishidan nitroftal kislota yoki qaytarilib, so'ngra oksidlanishidan tarkibida azot atomi bo'lmagan ftal kislotaga o'tishi aniqlangan. NO_2 - guruhi saqllovchi halqa oksidlovchi ta'siriga barqaror va reaksiya mahsulotida saqlanib qoladi; NH_2 - guruhi saqllovchi halqa esa oksidlanishga moyilligi yuqori va bunda destruksiyaga uchraydi. Demak, azot atomi halqada belgi (nishon) hisoblanadi.



Naftalin xususiyatlari bo'yicha benzol halqasi xususiyatlarini takrorlagani uchun aromatik halqa hisoblanadi. Molekulyar formulasidan $C_{10}H_8$ kelib chiqib, naftalin molekulasida o'ta to'yinmagan va birikish reaksiyalariga oson kirishishini taxmin qilish mumkin; lekin naftalin birikish reaksiyalarida barqaror (benzol sistemasiga nisbatan kamroq bo'lsada); naftalin uchun elektrofil o'rin olish reaksiyalari xos, bunda vodorod ion holida siqib chiqarilib,

naftalin aromatik xususiyatni saqlab qoladi. Naftalin benzol kabi o'ta barqaror; uning yonish issiqligi hisoblanganidan 61 kkal ($255,39 \cdot 10^3$) ga kam. Tajriba ma'lumotlaridan naftalin xususiyatlari bo'yicha aromatik birikmalarga mansubligini ko'rish mumkin.

Nazariy jihatdan esa naftalin aromatik birikma bo'lishi uchun yetarli hisoblanuvchi tuzilishga ega: u tekis olti a'zoli halqalar saqlaydi; atom orbitallarini kuzatish, uning tuzilishi π -buluti hosil bo'lish imkoniyatiga ega ekanligini ko'rsatadi; oltita elektron – aromatik sekstet saqlaydi. O'nta uglerod atomlari jipslashgan ikki oltiburchaklarning burchaklarida joylashgan. Har bir uglerod atomi uchta boshqa atomlar bilan δ -bog'lar orqali bog'langan; bu bog'lar trigonal sp^2 -orbitallarning qoplanishi orqali hosil bo'lgani uchun, barcha uglerod va vodorod atomlari bir tekislikda joylashadi. Bu tekislikning ostidan va ustidan p -orbitallarning qoplanishi natijasida hosil bo'luvchi π -elektronlar buluti o'rin egallaydi. Bu bulutni ikki π -elektroni umumiy bo'lgan ikki sekstet sistemani qisman qoplanishi deyish mumkin. Valent bog'lar usuliga mos ravishda naftalin uchta tuzilishning rezonans gibridi hisoblanadi. Uning rezonans energiyasi yonish issiqligi orqali aniqlanilgan bo'lib, 61 kkal/mol ($255,39 \cdot 10^3$ j/mol) ga teng.



Rentgenostruktur tahlillar benzolga qarama-qarshi, naftalin molekulasida barcha C – C bog'lar bir xil emasligini ko'rsatadi: $C_1 - C_2$ bog' uzunliklari [$1,365 \text{ \AA}$ ($13,65 \cdot 10^{-2}$ nm)], $C_2 - C_3$ bog' uzunligidan [$1,404 \text{ \AA}$ ($14,04 \cdot 10^{-2}$ nm)] qisqa ekanligi aniqlangan. I, II va III tuzilishlarni kuzatishlar, bog' uzunliklaridagi bunday farqlarni $C_1 - C_2$ ikkita tuzilishda qo'shbog'li va faqat bitta tuzilishda oddiy, $C_2 - C_3$ bog' esa ikkita tuzilishda oddiy va faqat bitta tuzilishda qo'shbog' ekanligi hisobga olinsa, to'g'ri taxminlar ekanligini isbotlaydi $C_1 - C_2$ bog' $C_2 - C_3$ bog'ga nisbatan ko'proq qo'shbog' va aksincha $C_2 - C_3$ bog'lar $C_1 - C_2$ bog'larga nisbatan ko'proq oddiy bog' hisoblanadi).

Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Aromatik uglevodorodlar asosan suyuqliklar bo'lib, kam holatlarda qattiq holda mavjud bo'ladilar. O'tkir hidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori. Masalan, benzol $80,1^\circ\text{C}$ da, geksan esa $68,8^\circ\text{C}$ qaynaydi. Bir xil radikalli izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi.

Aromatik uglevodorod molekulyar massasining har bir $-\text{CH}_2-$ guruhiga ortishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30°C ga ortishiga sabab bo'ladi. Aromatik uglevodorodlarning zichligi atsiklik va alitsiklik birikmalarnikiga nisbatan katta. Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar. Ikki almashgan izomer benzollarda odatda, para-izomer orto- va meta-izomerlarga nisbatan yuqori haroratda suyuqlanadi. Masalan, izomer ksilollarning qaynash haroratlari 6°C ga farq qiladi, suyuqlanish haroratlari esa mos ravishda orto- va meta-ksilollar uchun -25°C va -48°C , para-izomer esa 13°C da suyuqlanadi. Eruvchanlik ham suyuqlanish kabi kristalldagi ichki molekulyar kuchlarni yengib o'tish bilan bog'liq bo'lgani uchun turli erituvchi-larda para-izomer eng kam eruvchanlik xususiyatini namoyon qiladi.

8.1- jadval

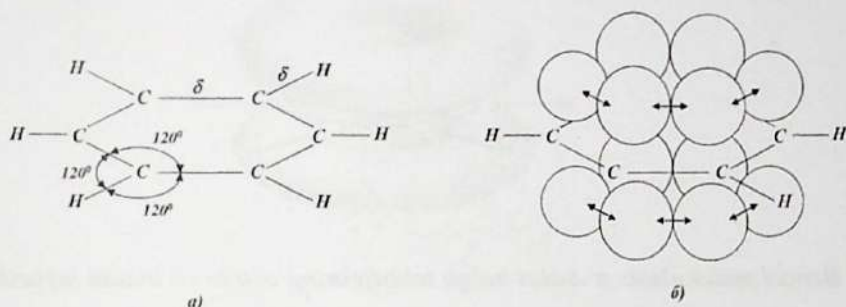
Aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari

Aromatik uglevodorodlar	Suyuqlanish harorati, $^\circ\text{C}$	Qaynash haroratlari, $^\circ\text{C}$	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
Toluol	- 95	111	0,8660
o - ksilol	- 25	144	0,8800
m - ksilol	- 48	139	0,8640
p - ksilol	+ 13	138	0,8610

Benzoldagi uglerod-uglerod bog' uzunligi. Benzoldagi C – C bog'larning uzunligi bir xil. Ko'pchilik qo'shbog'li birikmalarda C = C qo'shbog' uzunligi $1,34 \text{ \AA}$ ($13,4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$) ga teng. Oddiy C – C bog' (yadrolar faqatgina bitta elektron jufti yordamida ushlab turiladigan) nisbatan uzun: masalan, etanda $1,54 \text{ \AA}$ ($15,4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$), propilenda $1,50 \text{ \AA}$ ($15,0 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$) va butadien-1,3 da $1,48 \text{ \AA}$ ($14,8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$). Agar benzol halqasida haqiqatda ham uchta oddiy va uchta qo'shbog'lar bo'lganida, uning molekulasida uchta qisqa [$1,34 \text{ \AA}$ ($13,4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$)] va uchta uzun [$1,48 \text{ \AA}$ ($14,8 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$)] butadien-1,3 dagi kabi bog'lar bo'lishi kerak edi. Rentgenostruktur tahlil orqali aniqlanishicha, benzoldagi barcha oltita bog'lar teng va $1,39 \text{ \AA}$ ($13,9 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$) ekanligini, oddiy va qo'shbog'lar uzunligi orasida ekanligini ko'rsatadi.

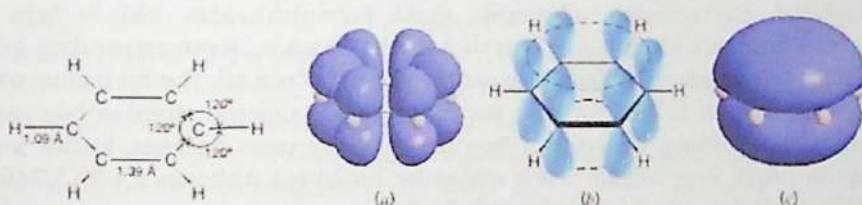
Benzolning tuzilishi haqida orbital tasavvurlar. Benzol molekulasining bog' orbitallarini o'rganibgina uning tuzilishi haqida aniq tasavvurlarga ega bo'lish mumkin. Halqadagi har bir uglerod atomi uchta boshqa atomlar bilan bog'langani uchun, sp^2 - orbitallardan foydalanadi (etilendagi kabi). Bu orbitallar bir tekislikda

joylashadi va uchburchakning burchaklariga yo'nalgan. Agar olti uglerod atomlari va vodorodning olti atomlarini, orbitallarning maksimal qoplanishini ta'minlovchi holatlarda joylashtirilsa, quyidagicha tasvirlangan tuzilishga ega bo'lamiz.



Benzol molekulasini: a) faqat δ -bog'lar tasvirlangan;

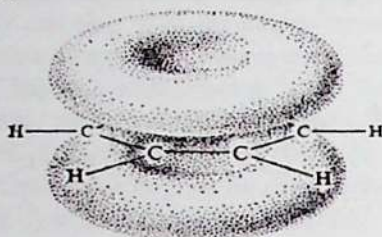
b) π -bog'lar hosil qiluvchi p -orbitallarning qoplanishi.



Benzol C va H atomlari bir tekislikda joylashgan tekis molekula hisoblanadi. Bundan tashqari uglerod atomlari to'g'ri oltiburchakning uchlarida joylashgan o'ta simmetrik molekula, bog' burchaklari 120° (2,094 rad) ga teng. Har bir bog' orbitali atom yadrolarini bog'lovchi chiziq atrofida silindrik simmetriyaga ega, shuning uchun bu bog'larni δ -bog'lar sifatida belgilanadi, lekin shu bilan molekula tuzilishini tasvirlash nihoyalanmaydi. Yana joylashtirilishi kerak bo'lgan oltita elektronlar mavjud. Foydalanilgan uchta orbitallardan tashqari uglerod atomlari to'rtinchi p -orbitalga ega. Bu p -orbitallar ikki teng qismlardan iborat, ularning biri uchta boshqa orbitallar joylashgan tekislikning yuqorisida, boshqasi ostida joylashadi. Har bir p -orbital bittadan elektron bilan band.

Etilen molekulasidagidek, bir uglerod atomi p -orbitali boshqa uglerod p -orbitali bilan qoplanishidan elektronlar umumlashuvi vujudga keladi va qo'shimcha π -bog' hosil bo'ladi. Benzol molekulasida ikki orbitallar bir-birini qoplabgina qolmay, bir uglerod atomi ikki qo'shni uglerod atomlarining p -orbitallari bilan bir xil maksimal qoplanadi. Natijada ikkita uzluksiz elektron buluti (teshik kulcha shaklida) hosil bo'ladi; bu bulutlarning biri atomlar tekisligining ustida, ikkinchisi esa ostida joylashadi. π -elektronlarning bir necha bog'lar hosil bo'lishida ishtirok etishi (elektronlarning delokalizatsiyasi) mustahkam bog' va mustahkam molekula hosil bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun "rezonans energiyasi" o'rniga ko'pincha "delokallanish" terminidan foydalaniladi.

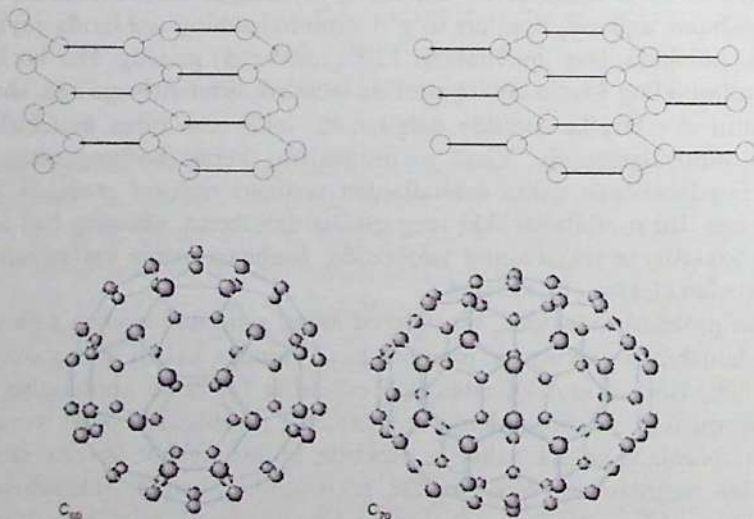
Kovalent bog'ning mustahkamligi elektronning bir yadrodan ikki yadroga kuchliroq tortilishiga asoslangan. Xuddi shuningdek oltita yadrolar ikki yadrodan ko'ra elektronlarga ko'proq tortiladi.



Benzol molekulası: π -bulut halqa tekisligining ostida va ustida joylashgan.

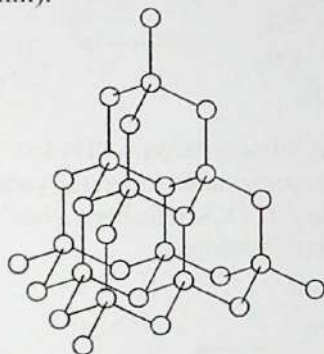
Rentgenostruktur va elektronlar difraksiyasi tahlil usullari orqali benzol tekis simmetrik molekula ekanligi undagi barcha uglerod – uglerod bog'lar bir xil, bog' burchaklari 120° ($2,094 \text{ rad}$) ekanligi isbotlangan.

Uglerod elementining allotropik shakl ko'rinishlaridan biri bo'lgan grafit jipslashgan aromatik sistemaning misoli bo'lishi mumkin; Rentgenostruktur tahlillar, uglerod atomlari qatlamlar hosil qilib tuzilganligini ko'rsatadi. Har bir qatlam uzluksiz geksagonal halqalar to'ridan iborat; har bir qatlamda uglerod atomlari bog' uzunligi $1,42 \text{ \AA}$ ($14,2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$), benzoldagi bog'lardan biroz uzun bo'lgan, kuchli kovalent bog'lanish orqali bog'langan. Turli qatlamlar bir-biriga nisbatan $3,4 \text{ \AA}$ ($3,2 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$) uzoqlikda joylashgan va kuchsiz ta'sirda bo'ladi.



Agar grafit jipslashgan aromatik sistemalar misol bo'lsa, uglerodning boshqa shakl ko'rinishi olmos to'yingan tarmoqlangan aromatik sistemalarning andozasi sifatida qaralishi mumkin. Olmosda har bir uglerod atomi trigonal tuzilishga ega

bo'lgan boshqa to'rtta uglerod atomlari bilan bog'langan (bog' uzunligi oddiy bog' uzunligi kabi $1,54 \text{ \AA}$ ($15,4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$)).



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

Toshko'mir havosiz, yuqori haroratda ($1000-1200^{\circ}\text{C}$) 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. $230 - 270^{\circ}\text{C}$ orasida qaynaydigan moy (og'ir moy) – asosan naftalin va uning gomologlaridan tashkil topgan.
4. $270 - 340^{\circ}\text{C}$ – antratsenli moy.
5. Qoldiq.

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

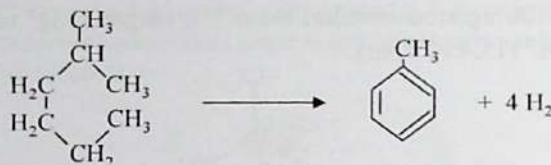
Aromatik birikmalarning muhim manbai bo'lib neft xizmat qiladi. Neft tarkibida 50, hatto undan ortiq aromatik uglevodorodlar bo'lishi mumkin. Undan tashqari, neft tarkibida sikloalkanlar va alkanlar neftni qayta ishlash vaqtida aromatik uglevodorodlarga oson aylanadilar.

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

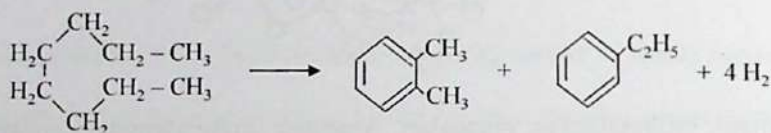
Laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Aromatik halqa hosil qilish. Benzol asosida arenlar sintez qilish. Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

1. 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.

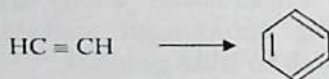
Geksan va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda 4 molekula vodorodni yo'qotib, aromatik uglevodorodlarga aylanadilar:



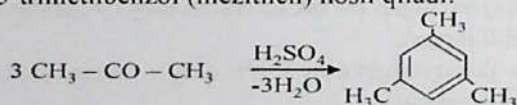
Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochildi.



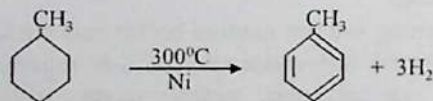
Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kash etgan.



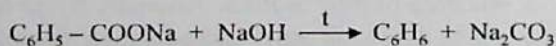
Dimetilketon (atseton)ni konsentrlangan sulfat kislotasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,3,5-trimetilbenzol (mezitilen) hosil qiladi:



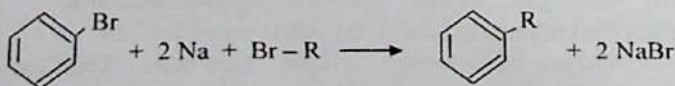
Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi (N.D. Zelinskiy):



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

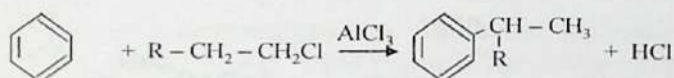


Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

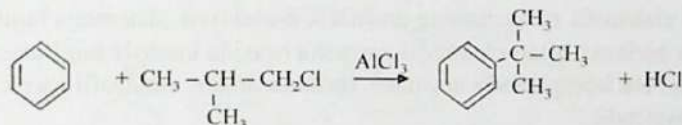


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurs reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

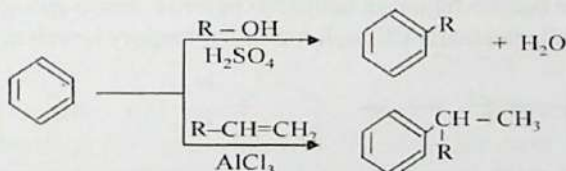
Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni *alkillash reaksiyasi* hisoblanadi. Bu reaksiya 1977 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan alyuminiy (III)- xlorid, alyuminiy (III)- florid, rux, temir (III)-xloridlari ishtirokida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



Bu reaksiyaning kamchiligi shuki, reaksiya vaqtida benzolning bir almashgan hosilalari bilan birga uning ko'p almashgan hosilalari ham hosil bo'ladi. Undan tashqari, reaksiya vaqtida radikallar izo-merlanadi. 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 alyuminiy (III)- xloriddan tashqari kontsentrlangan sulfat, ortofosfat, polifosfor, florid kislotalardan foydalanish mumkin:



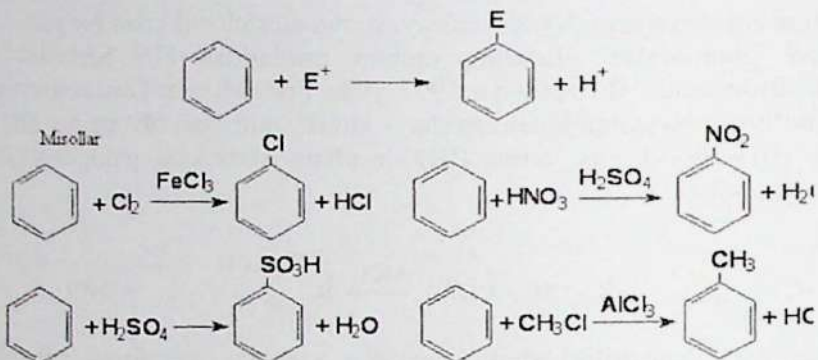
Bu reaksiyaning mexanizmini o'rganish uchun juda ko'p ishlar amalga oshirilgan. Bunda reaksiya ta'sir etuvchi reagentlarni katalizatorlar bilan oraliq kompleks hosil qilishi orqali o'tishi aniqlangan.

Jisplashgan aromatik birikmalar – naftalin, antrasen va fenantrenlar ham toshko'mir smolasidan olinadi va bunda naftalinning miqdori boshqa komponentlarga nisbatan eng ko'p bo'ladi (5 %).

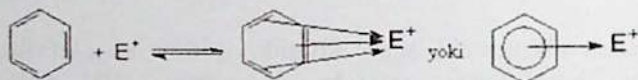
Kimyoviy o'zgarishlari. Reaksiya mexanizmlari. Sifat reaksiyalari.

Delokallanishga qaramasdan π - elektronlar δ - elektronlar kabi mustahkam emas, shuning uchun π - elektronlar elektronlarni qabul qilib olishga intiluvchi reagentlar hujumiga beqaror. Benzol halqasining tipik reaksiyalari, elektrofil reagentlar hujumida elektronlar manbai bo'lib xizmat qiluvchi reaksiyalar hisoblanadi, rezanons barqarorlik tufayli benzol halqasida aromatik xususiyatni saqlab qolgan holda o'rin olish reaksiyasi amalga oshadi.

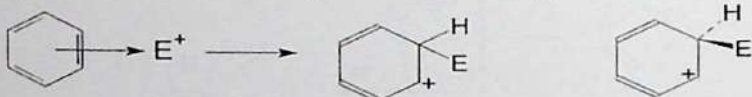
Aromatik halqadagi elektrofil o'rin olish. Benzol va uning gomologlari elektrofil (E^+) reagentlar bilan reaksiyaga kirishib aromatik halqadagi bir yoki bir nechta vodorod atomini hujum qilayotgan elektrofil guruhga almashtiradi:



Elektrofil o'rin olish reaksiyasi mexanizmi: elektrofil o'rin almashinish reaksiyasining umumiy ko'rinishini ifodalash uchun elektrofil zarrachani E^+ deb belgilaymiz. Aromatik qatorda yuqorida keltirilgan barcha o'rin almashinishlar bir xilda, ya'ni elektrofil zarrachaning aromatik π -elektron sistemaga hujumi bilan boradi va aromatik birikma bilan elektrofil zarracha orasida kuchsiz bog'langan π -kompleks hosil bo'ladi. Bu kompleksda aromatik birikma donor, elektrofil zarracha esa akseptor vazifasini bajaradi:



Hosil bo'lgan π -kompleks σ -kompleksga aylanadi va bu aylanish jarayonida aromatik π -sistema buzilib hujumga uchragan uglerod atomi sp^2 -gibridlanishdan sp^3 gibrid holatiga o'tadi, elektrofil YE^+ uglerod bilan haqiqiy kovalent bog' hosil qiladi:

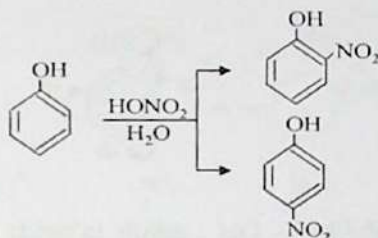


Elektrofil almashinish reaksiyasi σ -kompleksdan proton ajralib chiqishi va aromatik π -elektronlar sistemasining tiklanishi bilan tugaydi:

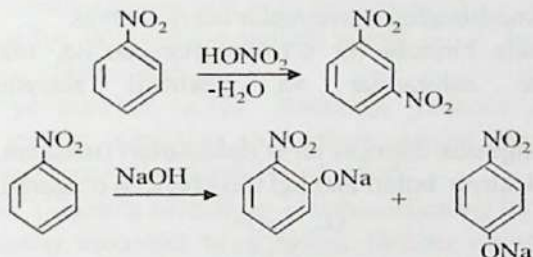


O'rinbosarlarning reaksiya tezligiga ta'siri. Nisbiy reaksiya qobiliyat. Agar benzol halqasidagi vodorodlardan biri, biror-bir funksional guruh bilan almashgan bo'lsa, keyingi ta'sir etayotgan reagentning qaysi vodorod bilan almashinishi uch xil omilga bog'liq bo'ladi:

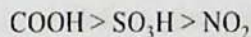
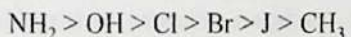
1. O'rinbosarning tabiatiga. Agar benzol halqasida elektrodonor guruhlar $-NH_2$; $-OH$; $-F$; $-Br$; $-J$; $-CH_3$ (bularni birinchi tur o'rinbosari deyiladi) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda almashinish o- va p-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:



2. Ta'sir etayotgan reagentning tabiatiga. 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 p- holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.



Beyshteyn va Gollemanlar tajribalar natijasida o'rinbosarlarning yo'naltirish ta'sirini o'rganib, quyidagi xulosaga keldilar. O'rinbosarlarning yo'naltirish qobiliyati quyidagicha o'zgaradi:

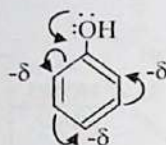


Yo'naltirish qoidasi muhim xarakterga ega emas. Birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomer ham hosil bo'lishi yoki, aksincha, ikkinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida m-izomer bilan bir qatorda o- va p-izomerlar ham hosil bo'lishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda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

3. Reaksiya sharoitining ta'siri. Reaksiya sharoitining o'ziga o'zgarishi yo'naltirishga katta ta'sir etmaydi, lekin hosil bo'layotgan izomerlarning nisbatiga ta'sir etishi mumkin. Yo'naltirishga haroratning ta'siri katta bo'ladi. Masalan, toluolni oddiy sharoitda bromlashda asosan – bromtoluol hosil bo'ladi. Uni 400°C da bromlashda 20 % orto-, 57 % para- va 23 % meta-bromtoluol hosil bo'ladi. 630°C da esa izomeriyalarning nisbati-18,8; 21,2 va 59,9 % bo'ladi.

Yo'naltirishga katalizator ham katta ta'sir etmaydi.

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



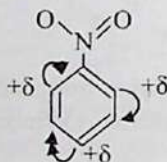
(I)

I shakldan ko'rinib turibdiki, $-OH$ guruh ta'sirida benzol halqasidagi o- va p-hoatlarda elektron bulutining zichligi ortadi, m- holatda esa kamayadi. Shuning uchun ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u o- va p- hoatlarga 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 m-holat vodorodlari almashinadigan jarayonlar mavjud emas.

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

Agar benzol halqasida ikkinchi tur o'rinbosarlari (masalan, $-NO_2$ guruh) bo'lsa, u holda halqadagi elektron buluti zichligi quyidagicha o'zgaradi:



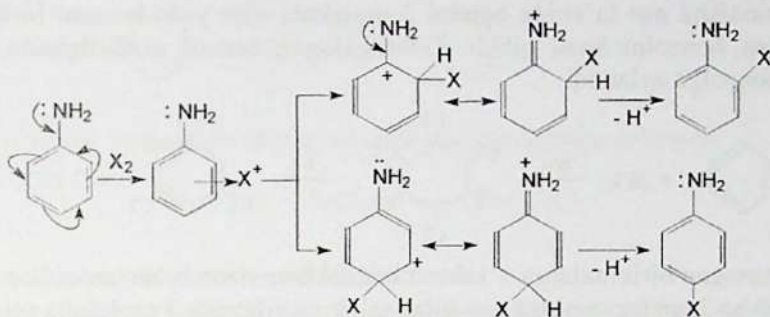
(II)

II shakldan ko'rinib turibdiki, agar ta'sir etadigan reagent elektrofil agent bo'lsa, almashinish meta-holatga, nukleofil agent bo'lsa, orto- va para- hoatlardagi vodorodlar hisobiga boradi.

O'rin almashishning yo'nalishi (oriyentatsiya). Aromatik yadroda o'rin almashinish reaksiyalari quyidagi qoidaga bo'ysinadi:

1. Kirib keluvchi guruhning aromatik yadrodagi o'rni yadrodagi o'rinbosar(lar) xarakteri bilan belgilanadi;
2. O'rinbosarlar ikki guruhga bo'linadi:
 - a) birinchi guruh o'rinbosarlari, bular yadroga kirib keluvchi zarrachani o'ziga nisbatan orto-, para-hoatlarga yo'naltiradi, bular: $-OH$, $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OR$, $-NHCOR$, CH_3 , $-R$, $-Cl$, $-Br$, $-I$.
 - b) ikkinchi guruh o'rinbosarlari, bular kirib keluvchi zarrachani meta- holatga yo'naltiradi: $-H^+R_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CX_3$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$.

Yo'naltirish (oriyentatsiya) sababi: elektrofil almashinishda reaksiya mahsuloti π - va σ -komplekslar orqali hosil bo'ladi va ularda elektron taqsimlanishi:

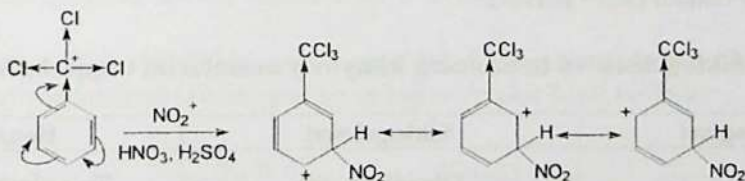


σ - kompleks hosil bo'lgan vaqtda musbat zaryadni neytrallashtirishda o'rinbosarlar ham ishtirok etadi. Agar o'rinbosarda elektron jufti bo'lmasa (CH_3 -, R - kabilar) u holda bular hosil bo'lgan musbat zaryadni neytrallashtirish uchun $\text{C} - \text{C}$ bog' elektronlarining induktiv ta'siri hisobiga sodir bo'ladi.

Galogenlarning yo'naltirish ta'siri. Aromatik yadroga o'rinbosar galogen bo'lganda, u kuchli manfiy induksion va kuchsiz musbat mezomer ta'sirga ega. Reaksiya vaqtida esa mezomer ta'sir kuchli ta'sir qiladi.

Meta yo'naltirish. Yuqorida keltirilgan o'rinbosarlarning ko'plarida π - bog' bor bo'lib, ular kuchli manfiy mezomer ta'sirga ega. Qolgan o'rinbosarlar esa musbat zaryadlangan bo'lib, kuchli manfiy induksion ta'sir qiladi.

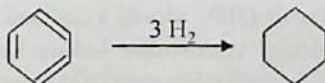
Aromatik yadroga ikkinchi guruh o'rinbosari bo'lsa, o- va p- holatga yo'nalgan elektrofilning hujumi σ - kompleks zaryadini yanada oshirishni talab qiladi, bu esa o'rin almashinishning o'tish holati energiyasining yuqori bo'lishini talab qiladi. Agar elektrofil zarrachaning hujumi m- holatga yo'nalgan bo'lsa, bunda o'rin almashinish reaksiyasi amalga oshishi mumkin:



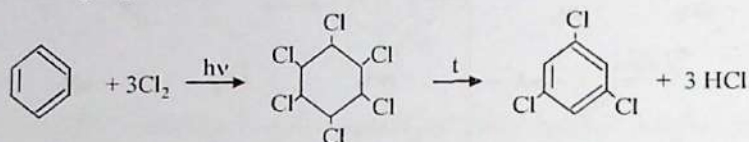
Ikkinchi tur o'rinbosari aromatik yadro elektron buluti zichligini o'ziga tortib elektrofil almashinishni qiyinlashtiradi.

Aromatik uglevodorodlar birikish jarayonlariga qiyinchilik bilan, almashinish jarayonlariga oson kirishadilar, benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli, bu omillarning asosiysi benzol halqasining barqarorligi bilan bog'liq.

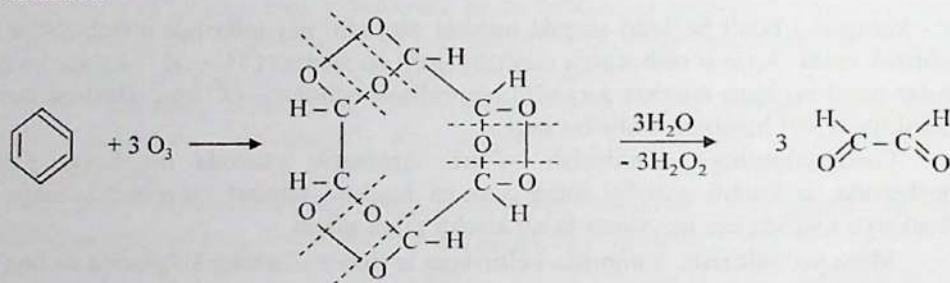
Birikish reaksiyalari. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°C), bosim (200 - 300 atm) va Ni , Pt , yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



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



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



Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'yinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

Benzol birikish reaksiyalaridan ko'ra o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Kekule taklif etgan tuzilishni siklogeksatrien deyish mumkin. Siklogeksatrienni, giklogeksadien va siklogeksen kabi birikish reaksiyalariga oson kirishishini taxmin qilish mumkin, lekin tajribalar bunday emasligini, alkenlar birikish reaksiyalariga oson kirishuvchi sharoitlarda, benzol umuman ta'sirlashmasligi yoki reaksiya juda sekin borishini ko'rsatadi (8.2 - jadval).

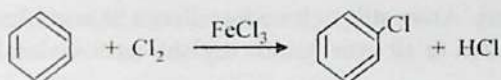
8.2 - jadval

Siklogeksen va benzolning kimyoviy xossalarini taqqoslash

Reagent	Siklogeksen	Benzol
KMnO ₄ (sovuq suvli eritmasi)	Oksidlash, tez	Ta'sirlashmaydi
Br ₂ /CCl ₄ (qorong'uda)	Birikish, tez	Ta'sirlashmaydi
H ₂	Birikish, tez	Ta'sirlashmaydi
H ₂ +Ni	Gidridlash, tez 25°C, 1,4 atm	Gidridlash, sekin 100-250°C, 115 atm

Benzol va uning gamologlari galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash, atsillash kabi reaksiyalarga oson kirisha oladilar. 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 ettirilganda benzoldagi vodorodlar ketma-ket galogen atomiga almashina boradi. Almashinish yo'naltirish qoidasiga muvofiq boradi:

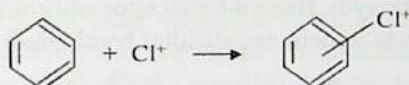


Temir (III)- xlorid ishtirokida xlor geterolitik parchalanishga uchraydi:

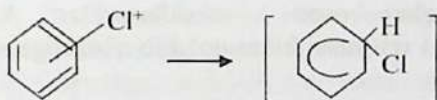


So'ngra reaksiya uch bosqichda sodir bo'ladi.

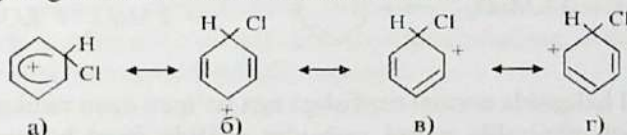
a) π - kompleks hosil bo'lishi. Cl^+ - ioni benzol halqasidagi π - elektron lar bilan o'zaro ta'sir etadi. Natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



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

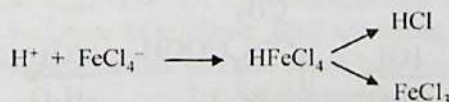


δ - kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

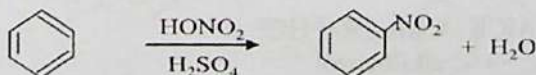


π - kompleksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ - kompleks aromatik xususiyatga ega emas.

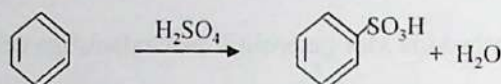
v) protonning H^+ ko'rinishida ajralib chiqishi. Oxirgi bosqichda δ - kompleksdan proton H^+ ko'rinishida ajralib chiqadi va oxirgi mahsulot hosil bo'ladi:



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

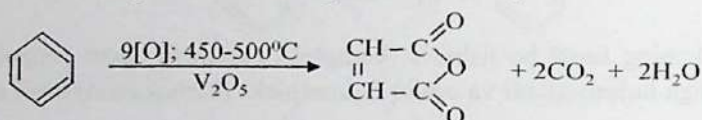


Sulfolash reaksiyasi. Aromatik uglevodorodlarga massa ulushi 65 % dan yuqori bo'lgan sulfat kislota bilan ta'sir ettirilganda tegishli sulfokislotalar hosil bo'ladi:

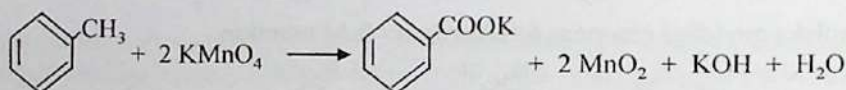


Yuqoridagi uchta reaksiya aromatik uglevodorodlarni qolgan sinf birikmalaridan farqlaydi.

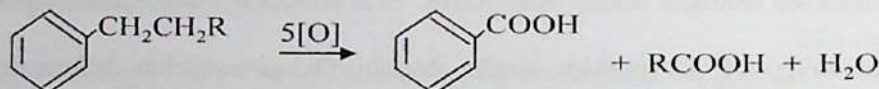
Oksidlanish reaksiyasi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Oddiy sharoitda benzolga kaliy permanganat, vodorod peroksid, xrom aralashmasi kabi oksidlovchilar ta'sir etmaydi. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein angidridini hosil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



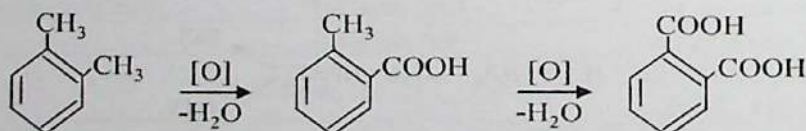
Benzolning gomologlari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi erit-masi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislota hosil qiladi:



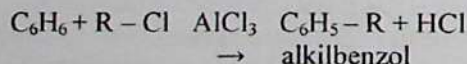
Agar benzol halqasida normal tuzilishga ega bo'lgan uzun radikal bo'lsa, bunday moddani oksidlash natijasida oxirgi mahsulot sifatida faqat benzoy kislota hosil bo'ladi:



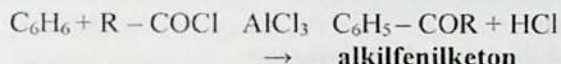
Benzol halqasida bir necha radikal bo'lsa, bunday moddalarni oksidlash natijasida tegishli ko'p asosli kislotalar hosil bo'ladi:



Fridel-Krafts usulida alkillash mexanizmi:



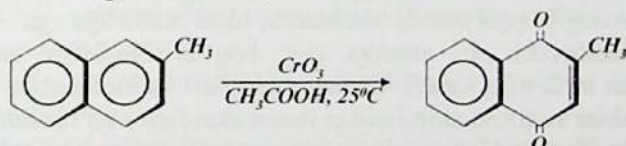
Fridel-Krafts usulida asillash mexanizmi:



Yuqoridagi reaksiyalarning har birida vodorod atomining qandaydir atom yoki atomlar guruhi bilan o'rin almashinishi kuzatilishi mumkin. Hosil bo'luvchi mahsulot benzol xususiyatlarini to'la saqlab qolgani uchun aynan benzol kabi keyingi o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Benzolga biror-bir reagent bilan ta'sir ettirilganda, u benzoldagi 6 ta vodorodning hohlagan biri bilan almashinadi.

Naftalinning reaksiyalari. Naftalin benzol kabi aromatik o'rin olish reaksiyalariga kirishadi, bunday xususiyat naftalinni aromatik birikmalar qatoriga kiritish uchun asos bo'ladi. Naftalin benzolga nisbatan oson (faqatgina benzol hosilalari hosil bo'lish bosqichigacha) oksidlanadi yoki qaytariladi; naftalinning rezonans ta'siridagi barqarorlashuv energiyasi 61 kkal ($255,39 \cdot 10^3 \text{ j}$), benzol uchun – 36 kkal ($150,72 \cdot 10^3 \text{ j}$). Naftalindagi halqalarning biri aromatik xususiyatni yo'qo-tishi uchun faqatgina 25 kkal ($104,67 \cdot 10^3 \text{ j}$) energiya talab etiladi; ikkinchi halqa uchun esa 36 kkal ($150,72 \cdot 10^3 \text{ j}$) energiya sarflanadi.

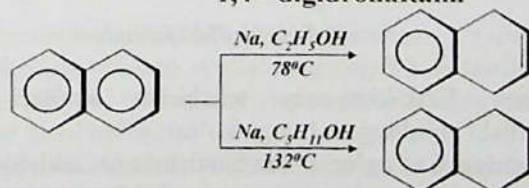
Naftalinni oksidlash. Naftalinni kislorod bilan vanadiy (V) - oksidi ishtirokida oksidlash bir halqaning buzilishi va ftal angidrid hosil bo'lishi bilan amalga oshadi. Ftal angidridiga ehtiyoj yuqoriligi, naftalin esa katta masshtablarda toshko'mir smolasidan hosil bo'lishini e'tiborga olib, bu reaksiyani sanoat ahamiyatiga ega reaksiya deyish mumkin. Naftalinning ba'zi hosilalarini oksidlash, halqalardan birining aromatik xususiyatini yo'qotishi, diketohosilalarning, boshqacha aytganda xinonlarning hosil bo'lishiga olib keladi, masalan:



2 - metil - 1,4 - naftaxinon 70 %

Naftalinni qaytarish. Benzoldan farq qilib, naftalinni kimyoviy reagentlar ta'sirida qaytarish mumkin; etanol va natriy ta'sirida 1,4 - digidronaftalin, izopentil spirti va natriy ta'sirida esa – 1,2,3,4 - tetragidronaftalin (tetralin) hosil bo'ladi. Natriy ishtirokida qaytarish harorati, foydalanila-yotgan spirtning qaynash harorati bilan bog'liq; izopentil spirtidan ($t_{\text{qayn}}=132^\circ\text{C}$) foydalanilgandagi yuqori harorat, qaynash jarayoni ikki bosqichda borishini ta'minlaydi. Etil spirtining qaynash harorati past ($t_{\text{qayn}}=78^\circ\text{C}$) bo'lgani uchun qaytarilish birinchi bosqichda tugaydi.

1,4 - digidronaftalin



1,2,3,4 - tetragidronaftalin

Nazorat savollari

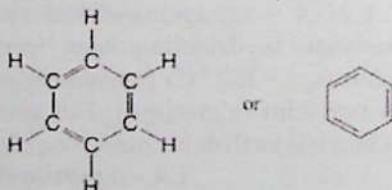
1. Aromatik xossa nimalardan iborat?
2. Aromatik birikmalarning qaysi tabiiy manbaalarini bilasiz?
3. Benzol halqasining tuzilishida yopiq zanjir va qo'shbog'lari borligi qanday isbotlanishi mumkin? Misollar keltiring.
4. Sikllash va aromatlash reaksiyalari nima? Misollar keltiring.
5. Benzol gomologlari bir-biridan qaysi tuzilishlari bilan farq qiladi? Misollarda isbotlang.
6. Benzol halqasidagi yo'naltirish qoidasi nimalardan iborat va u nimalarga bog'liq? Misollar keltiring.
7. Benzol halqasidagi birinchi va ikkinchi tur yo'naltiruvchilarga misollar keltiring.
8. Aromatik birikmalar qaysi maqsadlar uchun ishlatiladi? Misollar keltiring.
9. Ko'p yadroli aromatik birikmalar qanday tuzilishlarga ega bo'lishi mumkin?
10. Trifenilmetan guruhi bo'yagichlari deb qanday moddalarga aytiladi?
11. Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullari necha guruhga bo'linadi?
12. Benzoy kislota misolida aromatik kislotalarning kimyoviy xossalarini tushuntiring.

AROMATIK UGLEVODORODLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1-masala. Benzolning molekulyar formulasini yozing va uning tuzilishini izohlang.
Benzol atomlari qanday joylashadi?

Yechish. Benzol C_6H_6 molekulyar formulaga ega. Benzol – aromatik uglevodorodlarning yaqqol misoli hisoblanib, ideal tuzilishga ega; molekula oltita *p*-elektronlarni uzatuvchi olti atomga ega; bog'lar orasidagi burchaklar trigonal burchaklar bilan to'la mos keladi. Element tahlillari va molekulyar massasi, benzol 6 ta uglerod va oltita vodorod atomlaridan iborat ekanligini ko'rsatadi.

1858 yilda Avgust Kekule (Bonn universiteti) uglerod atomlari o'zaro bir-biri bilan zanjir hosil qilib birikishi mumkinligini taxmin qiladi. Keyinchalik, 1865 yilda, benzolning tuzilishi haqida – bu zanjirlar halqa hosil qilib yopilishi mumkin, deya dastlabki taxminlarini to'ldiradi:



Kekule tuzilishi formulasi

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

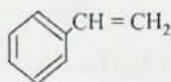
1. Benzol molekulasidagi 6 ta uglerod kuchlanishsiz bir tekislikda yotadi;
2. Benzol molekulasidagi uglerod atomlari sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi;

3. π - elektron larning buluti δ - elektrolarning bulutini tekis qoplaydi;
 4. Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari orasidagi masofa teng bo'lib, u $1,39\text{\AA}$ ($0,139\text{ nm}$) ga tengdir.

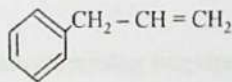
Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» $1,67$ ga, ya'ni ($C = C$ bog' tartibi 1 ga teng, $C - C$ da 2 ga, $C = C$ da 3 ga teng) oddiy qo'shbog' va ucbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

2-masala. Agar benzol halqasida to'yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa, birikma qanday nomlanadi?

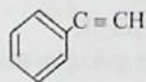
Yechish. Ko'plab benzol hosilalarining nomi o'rinbosarlar nomiga *benzol* so'zini qo'shib hosil qilinadi, masalan: agar benzol halqasida to'yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa, quyidagicha nomlanadi:



Vinilbenzol, stirol



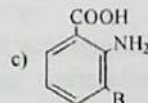
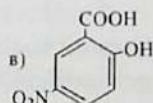
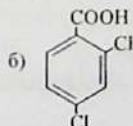
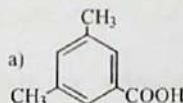
allilbenzol



etinilbenzol, fenilatsetilen

Mustaqil bajarish uchun masalalar

1. Toluoldan, benziliden xloriddan va benzil spirtidan tegishli reaksiyalar yordamida benzaldegid hosil qilish reaksiyalarini yozing.
2. Benzaldegid va asetonni nitrolash va bromlash reaksiyalarini yozing va sharoitini ko'rsating.
3. Fenilsirka, p- toluil aldegidlaridan qaysi biri Kanissaro reaksiyasiga kirishadi. Reaksiya tengla-masini yozing.
4. p- toluil aldegid va p- nitrobenzaldegidlarning benzoin kondensasiyasi mahsulotlarini yozing.
5. Tarkibi $C_8H_8O_2$ bo'lgan monokarbon va tarkibi $C_8H_8O_4$ bo'lgan dikarbon kislotalar izomerlari formulalarini yozing va ularni nomlang.
6. Quyidagi birikmalarni nomlang:



UGLEVODORODLARNING GALOGENLI HOSILALARI

Galogenli hosilalarning sinflanishi. Nomenklaturasi. Uglevodorodlarning eng oddiy funksional guruh almashingan hosilalari galogenli hosilalar hisoblanadi; ular uglevodorod zanjiridagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galogenlar (F, Cl, Br, I) bilan almashinishidan hosil bo'ladi.

Sinflanishi. Galogenli hosilalarni sinflashda galogen atomi bevosita bog'langan uglerod atomining gibridlangan holatini asos qilib olish maqsadlidir.

I. $C(sp^3)$ – galogen bog‘li galogenli hosilalar

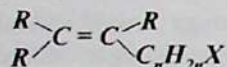
Ularo‘z navbatida quyidagi sinflarga bo‘linadi:

a) galogenalkanlar $C_nH_{2n+1}X$; $C_nH_{2n+2-m}X_m$; $X = F, Cl, Br, J$

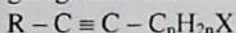
b) pergalogenalkanlar C_nX_{2n+2}

v) galogensikloalkanlar

g) qo‘shbog‘ saqlovchi uglerod atomi bilan galogen bevosita bog‘lanmagan galogenalkanlar



d) uchbog‘ saqlovchi uglerod atomi bilan galogen bevosita bog‘lanmagan galogenalkanlar



e) yon zanjirda galogen atomi saqlagan galogenarenlar $Ar - C_nH_{2n} - X$

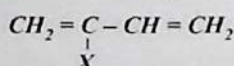
II. $C(sp^2)$ – galogen bog‘li galogenli hosilalar

Bularga quyidagi galogenli hosilalar mansub:

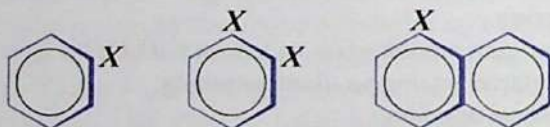
a) qo‘shbog‘ saqlovchi uglerod atomi bilan galogen bevosita bog‘langan galogenalkanlar (vinilgalogenidlar):



b) galogenalkadienlar

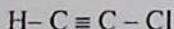


v) galogenarenlar



III. $C(sp)$ – galogen bog‘li galogenli hosilalar

Bu tip birikmalariga galogenasetilenlar, digalogenasetilenlar va galogenalkanlar mansub:



Galogenli hosilalarning ikki muhim sinfi alkilgalogenidlar ($C(sp^3)$ – galogen bog‘li galogenli hosilalarning olinish usullari, fizik-kimyoviy xossalari) va arilgalogenidlar ($C(sp^2)$ – galogen bog‘li galogenli hosilalarning muhim vakillari vinil- va arilgalogenidlar ayni namunalarda taqqoslab o‘rganiladi) bilan tanishamiz.

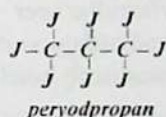
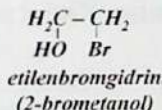
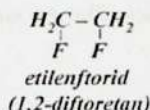
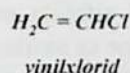
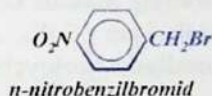
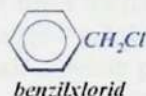
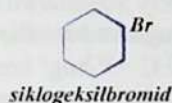
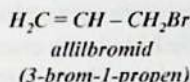
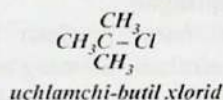


Birlamchi (1*)

Ikkilamchi (2*)

Uchlamchi (3*)

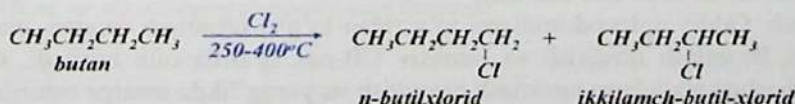
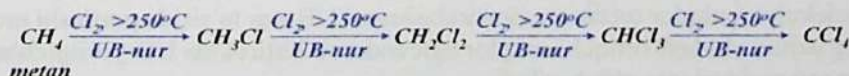
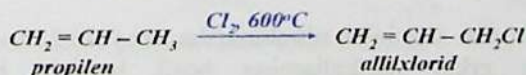
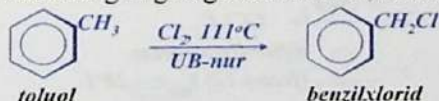
Nomenklaturasi. C(sp³) – galogenbog‘ligalogenlihosilalarni empirik hamda IUPAC sistemasi bo‘yicha nomlash qabul qilingan.



Fizik xususiyatlari. Galogenidlarning qaynash haroratlari va molekulyar massalari kattaligi tufayli, mos alkanlarning qaynash haroratlardan yuqori. Alkil guruhning molekulyar massasi saqlanib, galogen atomining molekulyar massasi ortishi bilan qaynash harorati ham ortadi: ftoridlar eng kichik qaynash haroratiga ega bo‘lsa, yodidlarning qaynash haroratlari eng yuqori.

Alkilgalogenidlar qutblangan molekularlar bo‘lsada, ular suvda erimaydi, chunki ular suv molekulari bilan vodorod bog‘lanish hosil qilmaydi. Ular oddiy qutblanmagan organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Yod-, brom- va polixlorhosilalar suvdan og‘ir.

Manbalari. Alkilgalogenidlar sanoat miqyosida, asosan xloridlar (xlor nisbatan arzonligi tufayli) erkin radikal reaksiyalarni amalga oshirishini ta‘minlovchi sharoitlarda uglevodorodlarni to‘g‘ridan-to‘g‘ri galogenlab olinadi, masalan:



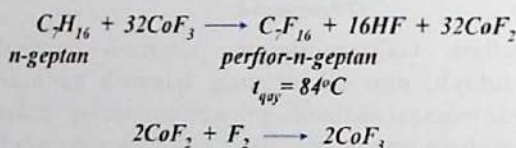
Odatda, bunday reaksiyalarda galogen atomlari soni turlicha bo'lgan izomerlar aralashmasi hosil bo'ladi; shunga qaramay bu reaksiyalardan sanoatda keng foydalaniladi, chunki bu izomerlar aralashmasini bir-biridan fraksion haydash orqali oson ajratish yoki ayrim holatlarda (masalan, arzon erituvchilar sifatida) ajratmasdan foydalanish mumkin.

To'g'ridan-to'g'ri galogenlash uglevodorod zanjirining tuzilishi va galogen atomining tabiati bilan bog'liq. Uglevodorod zanjiri bilan bog'liq barcha muammolar alkanlarning kimyoviy xossalarini o'rganishda batafsil bayon qilingan.

a) Ftorlash. Ftor uglevodorodlar bilan juda tez, shiddatli, hatto portlash bilan ta'sirlashadi, chunki C – F bog' hosil bo'lishida katta energiya ajraladi. Shuning uchun uglevodorodlarni ftorlashda maxsus Sharoitlar: ftorni azot bilan aralashmasi, reaksiya issiqligini yutirish uchun mis to'rli reaktorning maxsus konstruksiyasi zarur bo'ladi.

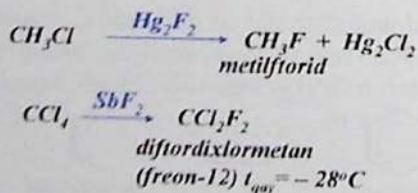
Ftor tashuvchi sifatida metall ftoridlaridan (CoF_2 , AgF , MnF_2) foydalaniladi. Ushbu reagentlar ftor ta'sirida uglevodorodlarni ftorlovchi oraliq mahsulotlar (CoF_3 , AgF_2 , MnF_3) hosil qilishi isbotlangan.

Muhim perftoridlar (per – to'liq almashingan), ftoruglerodlar nomi bilan ma'lum bo'lib, uglevodorodlardagi vodorod atomlari o'rnini noorganik ftoridlar ta'sirida ftor atomlari bilan almashtirib hosil qilinadi.



Uch xlorli kobalt qulay ftorlovchi agent hisoblanadi.

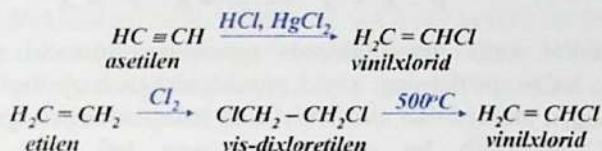
Ftorning ko'pchilik birikmalarini uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri olib bo'lmagani uchun boshqa galogenli uglevodorodlardagi galogeni masalan, xlor atomlari o'rnini noorganik ftoridlar ta'sirida ftor atomlari bilan almashtirib hosil qilinadi.



b) Xlorlash. Uglevodorodlar xlor bilan ultrabinafsha nur yoki 250 – 400 oC haroratda ta'sirlashadi, jarayon erkin radikallarning hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Ekvimolekulyar miqdor metan va xlor aralashmasi UB-nur ta'sirida portlashi mumkin. Shuning uchun xlorlash ortiqcha miqdor uglevodorod ishtirokida UB-yoritgichlar bilan jihozlangan reaktorlarda olib boriladi.

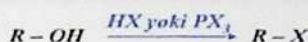
v) Bromlash. Oddiy uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri bromlash (metan, etan) kam ahamiyatli. Bromlash qizdirish va intensiv UB-nur ta'sirida olib boriladi. Geksan, geptan va boshqa alkanlarni bromlash qaynatish va yorug'likda amalga oshiriladi.

g) Yodlash. Uglevodorodlarni to'g'ridan-to'g'ri yodlash mumkin emas. Ba'zi muhim galogenidlar laboratoriya sharoitlarida olinish usullaridan foydalanib olinadi, masalan vinilxlorid:

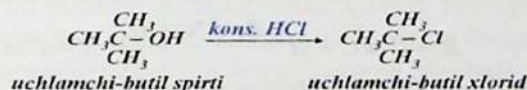
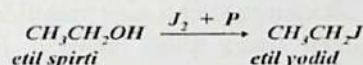
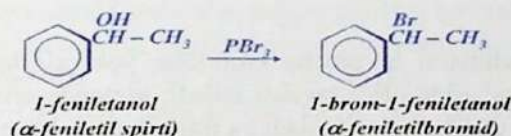
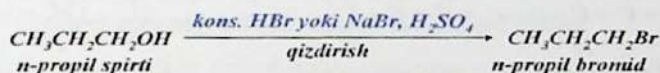


Sintez usullari. Alkilgalogenidlar laboratoriya sharoitlari quyidagi usullarda hosil qilinadi.

1. Spirtlardan olish



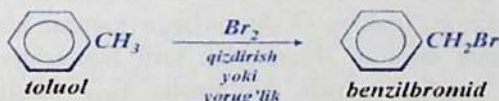
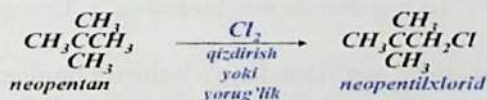
Misollar



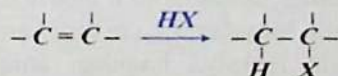
2. Uglevodorodlarni galogenlash



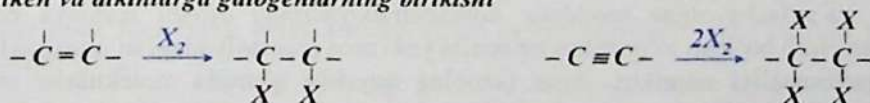
Misollar



3. Alkenlarga galogenvodlarning birikishi



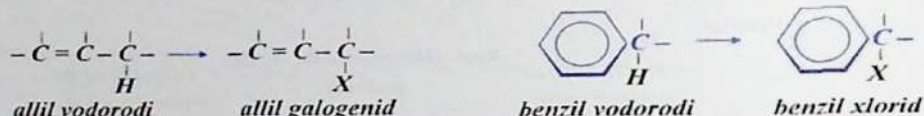
4. Alken va alkinlarga galogenlarning birikishi



5. Galogen atomining almashinishi

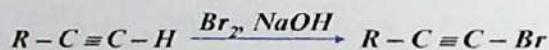


Alkilgalogenidlar katta masshtablarda sanoatda olinuvchi spirtlardan sintez qilinishi mumkin; ba'zi spirtlarning qayta guruhlanishga moyilligi yuqori bo'lsada, OH- guruhini galogen atomi bilan almashtirishda galogenlovchi agent sifatida fosfor galogenidlaridan foydalanib bu muammoni oson hal etish mumkin. Ba'zi galogenidlarni to'g'ridan-to'g'ri galogenlash orqali olish maqsadli hisoblanadi; allil- yoki benzil- molekulalaridagi reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan, qo'zg'aluvchan vodorodlarni galogen atomi bilan almashtirish muhim jarayonlar hisoblanadi.



Alkil yodidlarni ko'pincha bromidlar yoki xloridlarga aseton erituvchiligidagi natriy yodid ta'sirida olish tavsiya etiladi; asetonida erimaydigan natriy xlorid yoki natriy bromid cho'kma hosil qiladi va filtrlash usuli bilan oson ajratish mumkin.

Terminal tuzilishli alkinlarga kuchli asos muhitida galogenlar ta'sir ettirilib, S(sp) – galogen tipidagi hosilalar sintez qilish mumkin. Bunda oraliq asetilenidlar hosil bo'lib, ular o'z navbatida galogen hujumiga uchrashi taxmin qilinadi.



S_N 2-reaksiyasi. Qayta guruhlanish. Elimirlanish: E1 va E2 mexanizmdagi reaksiyalar. Kimyoviy reaksiyalar tezligini uch omil ta'siri orqali quyidagicha ifodalash mumkin:

TEZLIK = "To'qnashuvlar muntazamligi" + "Energetik omil" + "Ehtimollar omili"

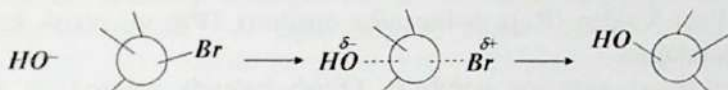
Hozirgacha bu bog'liqlikdan yo'naltirish omillarini va nisbiy reaksiya qobiliyatni o'rganish maqsadida foydalanib, bunda turli reaksiya tezliklari taqqoslangan. Nazorat qilish mumkin bo'lgan bir xil sharoitlarda (harorat, konsentrasiya) o'xshash reaksiyalar turli energetik omillar, shuningdek turli faollashuv energiyasi E_{faol} tufayli har xil tezliklarda amalga oshadi. Ko'pincha E_{faol} farqlaridan foydalanib, oraliq holat mahsulotlarining barqarorligini izohlash mumkin.

Reaksiyaning sharoitlarini o'zgartirish, reaksiyalar tezligini o'rganishda muhim usul hisoblanadi. Masalan, E_{faol} ni turli haroratlardagi tezlikni o'rganish orqali aniqlash mumkin. Lekin reaksiya haqidagi aniq ma'lumotlarga konsentrasiyani tezlikka bog'liqligini o'rganish orqali ega bo'lish mumkin.

Ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasining ortishi reaksiya energiyasi uchun etarli bo'lgan to'qnashuvlar sonini yoki mos orentasiyadagi to'qnashuvlar sonini o'zgartirmasligi mumkin. Agar fazoning qaysidir qismida molekulalar soni ko'p bo'lsa, Shu fazada to'qnashuvlar ko'proq kuzatiladi va reaksiya tezroq amalga oshadi.

To'qnashuvlar muntazamligi, shuningdek reaksiya tezligi konsentrasiyaga uzviy bog'liq.

S_N2 –reaksiyasi: reaksiya mexanizmi va kinetikasi. Metil spirti hosil bo'luvchi metil bromidni gidroksil-ioni bilan reaksiyasi, ikkinchi tartibli bo'lib, reaksiya tezligi ikkala reagentlarning konsentrasiyasiga bog'liq: $v = kCCH_3Br.COH^-$
Buni tushuntirish uchun, reaksiya gidroksil-ioni va metil bromid molekulasida orasidagi to'qnashuvni talab etadi, deb qabul qilamiz



*S_N2 -reaksiya: Konfigurasianing to'liq o'garishi
nukleofil reagent qarama-qarshi tomondan xujum qiladi*

Ba'zi ma'lumotlar hujum vaqtida gidroksil-ioni bromdan uzoqda joylashishini, shuningdek molekulaga qarama-qarshi tomondan hujum qilishini ko'rsatadi. Reaksiya yuqoridagi tasvirdagidek amalga oshadi; gidroksil-ioni metilbromid molekulasida bilan bromdan uzoq bo'lgan tomondan hujum qiladi va bunday to'qnashuv yetarli energiyaga ega bo'lganda, C–OH bog' hosil bo'ladi, C–Br bog' esa uziladi va brom-ioni ajraladi. Oraliq holatni, uglerod atomi OH va Br bilan qisman bog'langan tuzilishi kabi tasavvur qilish mumkin: C–OH bog' hali to'liq hosil bo'lmagan, C–Br bog' esa to'liq uzilmagan. Gidroksil guruhining manfiy zaryadi kamaygan, chunki u o'zining elektronlarni qisman uglerod atomiga uzatgan; brom qisman manfiy zaryadga ega bo'lgan, chunki uglerod atomidan elektron juftini o'zi tomonga tortgan. Bir vaqtda gidroksil-ioni va erituvchi orasidagi dipol-ion bog'lar uziladi, shu bilan birga brom va erituvchi orasida yangi ion-dipol bog' hosil bo'ladi. OH va Br guruhlarini bir-biridan maksimal uzoqlashadi; uch vodorod atomi va uglerod atomi bir tekislikda joylashadi, bunda bog'lar orasidagi barcha burchaklar 120° ($2,084$ rad) ni tashkil etadi; C–H bog'larni g'ildirakdagi spisalar, C–OH va C–Br bog'lar esa g'ildirak o'qlari kabi tasavvur qilish mumkin. Bu mexanizm S_N2 – bimolekulyar nukleofil almashinish mexanizmi deyiladi. "Bimolekulyar" termini reaksiya tezligini belgilovchi bosqich ikki zarrachaning to'qnashuvini o'z ichiga olgani uchun qo'llaniladi.

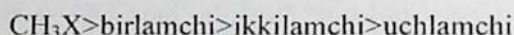
S_N2 – reaksiya: stereokimyosi. Bir xil konfiguratsiyali birikmalar qutblanish tekisligini doimo bir yo'nalishda burishi shart emas; Agar reaksiya natijasida dastlabki moddaga qarama-qarshi konfiguratsiyaga ega bo'lgan birikma hosil bo'lsa, reaksiya o'tish konfiguratsiyasi bilan amalga oshuvchi reaksiya deyiladi. S_N2 -reaksiyalar konfiguratsianing to'liq o'tishi orqali amalga oshadi. Ingold S_N2 -reaksiyalarda, tajribalardagi xatoliklarni hisobga olmaganda, reaksiya to'liq o'tish konfiguratsiyasi bilan amalga oshadi degan xulosaga keladi. Reaksiyalardagi o'tish konfiguratsiyasini izohlash maqsadida birinchi marotaba qarama-qarshi hujum fikri ilgari surildi.

Ko'pchilik alkilgalogenidlarning steriokimyosini to'liq o'rganish mumkin emas, chunki ular optik faol emas; lekin qarama-qarshi hujum borishini inkor etuvchi hech qanday sabab yo'q.

S_N2 -mexanizm stereokimyoviy ma'lumotlar orqali tasdiqlangan. Haqiqatda reaksiya mexanizmi va uning steriokimyosi orasidagi bog'liqlik shunchalik o'rganilganki, boshqa hech qanday ko'rsatgichlar bo'lmaganligi tufayli o'tish konfiguratsiyasining to'liq o'zgarishi S_N2 -reaksiyaning isboti hisoblanadi. Bu reaksiya stereokimyosining o'rganilishi boshqa usullar yordamida olib bo'lmaydigan ma'lumotlarni olish imkoniyatni beradi. Konfiguratsiyaning o'zgarishi assimetrik uglerod atomi bilan uzviy bog'liq bo'lgan reaksiyaning umumiy qonuniyati hisoblanadi. Bunday reaksiyalar konfiguratsiyaning saqlanishiga nisbatan ko'proq uchraydi. Inversiyaning mavjudligi o'tish konfiguratsiyasini aniqlashda qiyinchilik tug'diradi. Paul Valden (Riga politexnika instituti) 1896 yil o'tish konfiguratsiyasi hodisasini aniqlagan.

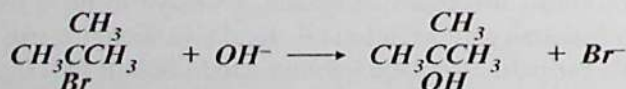
S_N2 -reaksiyasi: reaksiya qobiliyat. O'tish holatida uglerod va gidroksil ioni orasida qisman hosil bo'lgan bog' va uglerod – galogen orasida qisman uzilgan bog'lar mavjud: gidroksil guruhi o'z elektronlarini uglerod atomiga beradi, galogen ioni esa elektronlarni tortib oladi. Ikkala jarayondan biri – bog' hosil bo'lishi yoki uzilishi amalga oshmagunicha uglerod atomidagi zaryadlar yig'indisi, reaksiya boshlanishidagidan farq qilmaydi. O'rinbosarlar ta'sirida elektronlarni tortishi yoki uzatilishi o'tish holati dastlabki modda barqarorligiga va reaksiya tezligiga bir xil ta'sir ko'rsatadi. S_N2 -reaksiyalardagi tezlikning har xil bo'lishini asosan fazoviy omillar, jumladan tezlikdagi farqlar o'rinbosarlarning hajmi bilan bog'lash (ularning elektronni tortish yoki itarish qobiliyati bunda kam ahamiyatli) mumkin. Galogen atomi bilan bog'langan ugleroddagi o'rinbosarlar sonining ortishi S_N2 -almashinish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyatni susaytiradi. Bu o'rinbosarlar alifatik, aromatik, u yoki bu qator o'rinbosarlar bo'lishi mumkin.

S_N2 -reaksiyalarda RX ning reaksiya qobiliyati quyidagi tartibda kamayib boradi:



Elektron effektlarni fazoviy omillar o'zgarimas bo'lganda kuzatish mumkin; bu omillar nisbatan kam ahamiyatli ekanligi aniqlanilgan. Ba'zi S_N2 -reaksiyalar elektrodonor o'rinbosarlar ta'sirida, ba'zilar elektroakseptor o'rinbosarlar ta'sirida tezlashadi, lekin reaksiya tezligini o'zgarishini faqatgina tuzilishdan kelib chiqib aytish mumkin emas. Shunday qilib, S_N2 -mexanizmni uchta isbotlash usuli mavjud: kinetika, steriokimyo va reaksiya qobiliyatga tuzilishning ta'siri.

S_N1 -reaksiya: mexanizm va kinetikasi. Tezlikni belgilovchi bosqich. Uchlamchi-butilbromid va gidroksil-ion orasidagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning tezligi faqatgina uchlamchi-butilbromid konsentratsiyasiga bog'liq.



Reaksiya tezligini gidroksil-ioni konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmashligini qanday izohlash mumkin? Agar reaksiya tezligi COH – bilan bog'liq bo'lmasa, COH – guruhi tezlikni belgilovchi jarayonda ishtirok etmaydi, degan xulosaga olib keladi.

Uchlamchi-butylbromid sekin brom va uchlamchi-butyl karboniy ioniga dissosiasiyalanadi (1-bosqich). Karboniy ionni gidroksil ion bilan tez ta'sirlashadi (2-bosqich) va uchlamchi-butyl spirti hosil qiladi.

Reaksiyaning umumiy tezligi karboniy ionni hosil bo'lishi bilan boruvchi C-Br bog'ning sekin uzilishi bilan bog'liq, hosil bo'lgan karboniy ionni oxirgi mahsulotni hosil qilib, tez gidroksil ion bilan ta'sirlashadi. Reaksiya umumiy tezligini belgilovchi bosqich, reaksiya tezligini belgilovchi bosqich hisoblanadi va ayni holatda bog'ning uzilishi uchun energiya talab etiluvchi bosqich bilan bog'liq. Bu energiya ikki tip ionlari va erituvchi orasidagi ion-dipol bog'larning hosil bo'lishi hisobiga vujudga keladi [bu bog'larning har biri juda kuchsiz, lekin ularning yig'indisi bunday reaksiyalarda 460,55.103 - 628,02.103 j/mol (110 - 150 kkal/mol) energiya beradi].

Bu mexanizm S_N1 deyiladi: monomolekulyar nukleofil almashinish. "Monomolekulyar" termini, reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda faqat bir molekula (erituvchi molekullari hisobga olinmaydi) ishtirok etgani uchun qo'llaniladi.

Uchlamchi-butylbromid bilan gidroksil-ion kabi reaksiyalarda mexanizm birinchi tartibli kinetika bilan mos keladi. S_N1 -reaksiya birinchi tartibli reaksiya hisoblanadi. Umumiy reaksiya tezligi alkilgalogenidning tez yoki sekin ionlanishi va faqatgina uning konsentratsiyasi bilan bog'liq.

S_N1 -reaksiyadagi rasematlashish oraliq karboniy ionining konfiguratsiyani yo'qotishi tufayli amalga oshadi. Ba'zi holatlarda rasematlashish to'la bo'lishi mumkin: masalan, α -feniletikloridning gidrolizi 87 % rasematlashish va 13 % konfiguratsiyaning o'zgarishi bilan amalga oshishi aniqlangan.

To'liq konfiguratsiyaning o'zgarishi bilan amalga oshuvchi S_N2 -reaksiyadan farq qilib, S_N1 -reaksiya rasematlashish orqali amalga oshadi.

S_N1 -reaksiya: reaksiya qobiliyat. S_N1 -almashinishdagi reaksiya tezligini belgilovchi bosqich, karboniy ionining hosil bo'lish bosqichi hisoblanadi. Tajriba ma'lumotlariga asosan ma'lumki, alkilgalogenidlardagi reaksiya qobiliyat hosil bo'luvchi karboniy ionining barqarorligi bilan bog'liq: alkilgalogenidlarning reaksiya qobiliyati karboniy ionlarining barqarorligi qatorida o'zgaradi.

RXning S_N1 -reaksiyadagi reaksiya qobiliyatining o'zgarishi:

allil, benzil > uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi > CH_3X

O'tish holatida musbat zaryad uglerod atomida mujassam bo'lgani uchun, induktiv effekt va rezonans ta'sirida bu uglerod atomi delokallasadi va hosil bo'luvchi karboniy ionini to'la barqarorlashtiradi.

S_N2 -reaksiya tezligi asosan fazoviy omillar hamda o'rinbosarlarning hajmi bilan bog'liq.

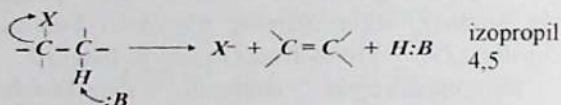
S_N1 -reaksiya asosan elektronlar omili hamda o'rinbosarlarning elektronlarni uzatishi yoki itarishi bilan bog'liq.

S_N1 -reaksiya: qayta guruhlanish. Agar S_N1 -reaksiya karboniy ionining hosil bo'lish bosqichi orqali amalga oshsa, karboniy ionlari uchun xarakterli bo'lgan yana bir reaksiya qayta guruhlanishini ham kuzatish mumkin. S_N2 -reaksiyada esa aksincha, galogen ionni radikaldan nukleofil reagent birikishi amalga oshmagunicha uzilmaydi;

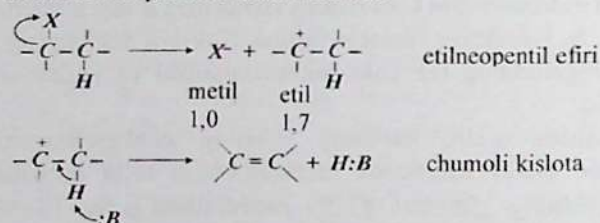
bunday holda oraliq zarrachalar mavjud bo'lmaydi va mos ravishda qayta guruhlanishni taxmin qilish mumkin emas. Tajriba natijalari ham aynan shunday ekanligini ko'rsatadi.

S_N1 -reaksiyada eliminirlanish reaksiyasi asosiy reaksiya hisoblanadi.

Eliminirlanish: E1-va E2-reaksiyalar. Alkenlar olishning muhim va istiqbolli usullaridan biri alkilgalogenidlarni degidrogalogenlash bo'lib, bu jarayon bir bosqichda amalga oshib, dastlab asos uglerod atomidan protonni tortib olishi va bir vaqtda solvatlangan galogen atomining siqib chiqarilishi natijasi hisoblanadi.



Alkilgalogenidlar, ayniqsa uchlamchi-alkilgalogenidlar karboniy va galogenionlari hosil qilib dissosiasiyalanishi bizga ma'lum; karboniy ionni asosga proton uzatib alken hosil qilishini ham bilamiz.



Alkilgalogenidlarning degidrogalogenlanishi ham ikki mexanizmida amalga oshishini tajribalar orqali kuzatish mumkin. Bular E2-mexanizm (bimolekulyar eliminirlanish), bunda reaksiya tezligi reaksiyada ishtirok etayotgan ikki molekulaning mavjudligi bilan belgilanadi va E1-mexanizm (monomolekulyar eliminirlanish), bunda reaksiya tezligi reaksiyadagi birgina mahsulotning konsentratsiyasi bilan belgilanadi.

E1-mexanizmni isbotlash. Birinchi tartibli eliminirlanish reaksiyalari:

- a) S_N1 -reaksiyadagi kabi alkilgalogenidning tuzilishi bilan bog'liq va
- b) agar tuzilish mos kelsa qayta guruhlanish orqali amalga oshadi.

E1-reaksiyalardagi reaksiya tezligining asos konsentratsiyasiga bog'liq emasligi, S_N1 -reaksiyalardagi omillar yordamida izohlanadi. Ikkala reaksiyalarda ham (E1 va S_N1) reaksiya tezligini belgilovchi bosqich ikkinchi bosqichdir. Bundan alkilgalogenidlar reaksiya qobiliyatining o'zgarishi E1-reaksiyalarda ham S_N1 -reaksiyalardagi kabi boradi, degan xulosa chiqarish mumkin.

Birinchi tartibli eliminirlanish karboniy ionining hosil bo'lishi bilan amalga oshuvchi reaksiyalar kabi qayta guruhlanish orqali borishini kuzatish mumkin. 2-metilbuten-2 neopentilbromiddan E1-eliminirlanish reaksiyasidagi qayta guruhlanish tufayli hosil bo'ladi.

E2-mexanizmni isbotlash. Ikkinchi tartibli eliminirlanish reaksiyalari:

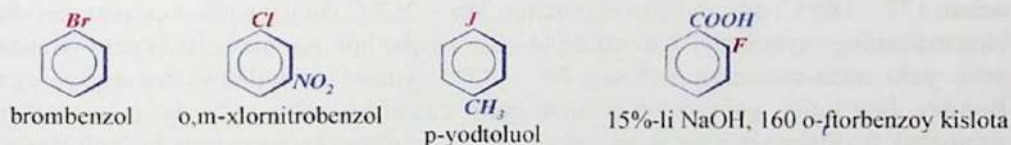
- a) qayta guruhlanishlarsiz amalga oshadi;
- b) kuchli izotop effektini namoyon qiladi;
- v) vodorod-deyteriy almashinishga uchramaydi;
- g) asosan trans-eliminirlanish amalga oshadi.

Ikkinchi tartibli reaksiya sharoitlarida nishonlanmagan izopropilbromidning natriy etilat bilan degidrobromlash reaksiyasi, nishonlangan $(CD_3)_2CHBr$ tarkibli birikmaga nisbatan yetti marotaba tezroq amalga oshishi tajribalarda isbotlangan. Izotop effektidagi bunday katta farq reaksiya tezligini belgilovchi bosqichdagi o'tish holatida uglerod – vodorod bog'ining uzilishidan guvohlik beradi.

Alkilgalogenidlar tahlili. Oddiy alkilgalogenidlar alkanlar uchun xos reaksiyalarni namoyon qiladi: ular sovuq konsentrlangan sulfat kislotada erimaydi; to'rtxlorli uglerod erituvchiligidagi brom bilan, kaliy permanganatning suvli eritmasi bilan, xrom angidridi bilan ta'sirlashmaydi. Ularni alkanlardan sifat tahlili orqali oson farqlash mumkin (natriy bilan toblash), bu galogen atomining mavjudligini ko'rsatadi. Ko'pincha galogenning mavjudligini natriy metalisiz ham aniqlash mumkin. Noma'lum modda bir necha daqiqa qizdiriladi (spirt organik va ionli birikmalarni erita oladi); galogen mavjudligini suyultirilgan azot kislotasida erimaydigan cho'kma hosil bo'lishi orqali aniqlanadi.

Alkilgalogenidlarning barcha reaksiyalari kabi, kumushning azotli nordon tuzining spirtidagi eritmasiga nisbatan reaksiya qobiliyati quyidagi qatorda o'zgaradi: $RJ > RBr > RCl$. Ayni galogen uchun reaksiya qobiliyat quyidagi qatorda kamayib boradi: uchlami > ikkilami > birlami.

Arilgalogenidlar. Aril- va vinilgalogenidlarning tuzilishi. Arilgalogenidlar deb, galogen atomlari aromatik halqa bilan bevosita bog'langan birikmalarga aytiladi. Ularni $Ar-X$ umumiy formula bilan ifodalash qabul qilingan (bunda Ar – fenil, almashingan fenil yoki boshqa aril guruhlari; naftalin, antrasen va h.k.)

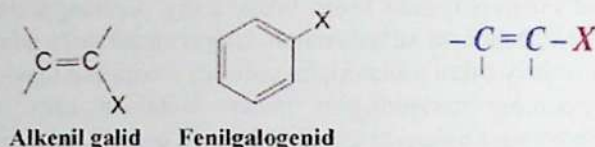


Aromatik halqa saqlovchi har qanday galogenli hosilalarni ham arilgalogenidlar qatoriga kiritib bo'lmaydi. Masalan, benzil xloridni arilgalogenidlar qatoriga kiritish mumkin emas, chunki undagi galogen atomi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan emas (CH_2), o'zining tuzilishi va xossalarga ko'ra benzilxlorid alkilgalogenidlarga o'xshash.

Arilgalogenidlarni alohida o'rganilishining sababi, ular alkilgalogenidlardan olinish usullari va xossalari bilan keskin farq qiladi. Arilgalogenidlar nukleofil almashinish reaksiyalarida sust reaksiya qobiliyat namoyon etadi, lekin aromatik halqada boshqa funksional guruhlarning mavjudligi arilgalogenidlarning reaksiya qobiliyatini keskin oshiradi; bunday guruhlarsiz ham nukleofil almashinish reaksiyalari amalga oshishi mumkin, lekin bunda kuchli asoslar yoki yuqori harorat talab etiladi. Biz aromatik qatorda nukleofil almashinish mexanizmining ikki yo'nalishi mavjudligini kuzatamiz: bimolekulyar almashinish mexanizmi (faollashtirilgan arilgalogenidlar uchun) va eliminirlanish – birikish mexanizmi, bu degidrobenzol deb ataluvchi oraliq mahsulot hosil bo'lishini o'z ichiga oladi.

Arilgalogenid molekulasidagi har qanday funksional guruh o'zi uchun xarakterli hisoblanuvchi reaksiyaga kirishadi. Ma'lumki, galogenlar elektrofil almashinish

reaksiyalarida o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi: ular orto- va para-orientatlar bo'lishi bilan birga dezfaollashtiruvchi ta'sir ko'rsatadi. Aromatik qatordagi nukleofil almashinishda galogenlarning reaksiya qobiliyati sust bo'lishi va reaksiyalardagi ularning anomal ta'siri arilgalogenidlarning tuzilishidagi o'ziga xosligi bilan bog'liq. Shuningdek, arilgalogenidlarni ba'zi aromatik bo'lmagan galogenli hosilalar, ayniqsa, galogen atomi qo'shbog' saqlagan uglerod atomi bilan bog'langan – vinilgalogenidlar bilan taqqoslash muhim xulosalar qilish imkoniyatini beradi:



Vinilgalogenidlar va arilgalogenidlar xossalari turli o'xshashliklarni aniqlash mumkin: nukleofil almashinish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyatining sustligi va uglerod-uglerod qo'shbog'dagi birikish reaksiyalaridagi anomal ta'sir kabi xususiyatlar ulardagi o'xshashliklarni isbotlaydi.

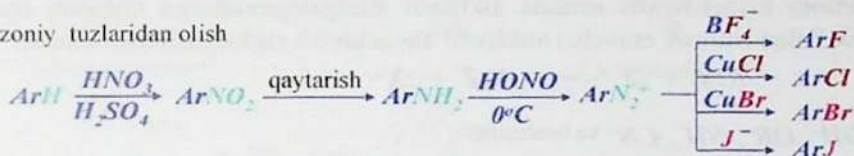
Fizik xususiyatlari. Arilgalogenidlarning fizik xususiyatlari, agar ular turli funksional guruhlar ishtirokida takomillashmagan bo'lsa, alkilgalogenidlariga o'xshash bo'ladi. Masalan, xlorbenzol va brombenzollar n-geksilxlorid va n-geksilbromidlar kabi bir-biriga yaqin qaynash haroratiga ega; alkilgalogenidlar kabi arilgalogenidlar suvda erimaydi va aksincha organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Izomer digalogenbenzollar bir-biriga yaqin qaynash haroratiga ega; dixlorbenzollar uchun 173 – 180°C, dibrombenzollar uchun 285 – 287°C chegarasida. Lekin aynan shu birikmalarning suyuqlanish haroratlarida katta farqlar bor: har bir holatda para-izomer, orto- yoki meta-izomerga nisbatan 70 – 100°C yuqori suyuqlanish haroratiga ega. Bunday bog'liqlik galogentoluollarda ham kuzatiladi. Bu hollarda para-izomer, simmetrik tuzilishga ega bo'lgani uchun kristall to'rlarga ko'proq mos tushadi va eng yuqori suyuqlanish haroratiga ega. Orto- va para-izomerlar saqlovchi reaksiya mahsulotlarini sovitishda aksariyat para-izomerning kristallari ajralishini yuqoridagi fikr bilan tushuntirish mumkin. Ichki kristall ta'sirining kuchliligi tufayli nisbatan yuqori haroratlarda suyuqlanuvchi para-izomer erituvchilarda ham orto-izomerga nisbatan qiyin eriydi va ularni ko'pincha qayta kristallash orqali ajratish yoki tozalash mumkin. Erituvchida qoluvchi orto-izomerni para-izomerdan (ifloslangani uchun) qayta kristallash usulida ajratilishi yoki tozalanishi qiyin kechadi.

Tabiiy manbalari. Arilgalogenidlarni sanoat miqyosida laboratoriyada sintez qilish usullaridan foydalanib olinadi. Arilgalogenidlarni diazoniyl tuzlaridan sintez qilinishi turli sabablarga ko'ra halqaga to'g'ridan-to'g'ri galogen atomini kiritishga nisbatan muhim reaksiya hisoblanadi. Dastavval, diazoniyl tuzlaridan fto'rl yoki yodli hosilalarni olish mumkinligini aytib o'tish kerak. To'g'ridan-to'g'ri galogenlash va bu hosilalarni olish juda murakkab sharoitlarda qiyin amalga oshiriladi. Galogenlash orto- va para-izomerlar aralashmasi hosil bo'lishi bilan amalga oshishi, aksariyat hollarda ularni sof holda ajratish muammosini (ayniqsa orto-izomerni ajratish imkoniyati yo'q) keltirib chiqaradi. Nitrobirikmalarning mos orto- va para-izomerlaridan diazoniyl tuzlarini hosil qilib, so'ngra oxir oqibat u yoki bu izomerni sof holda fraksiya haydash

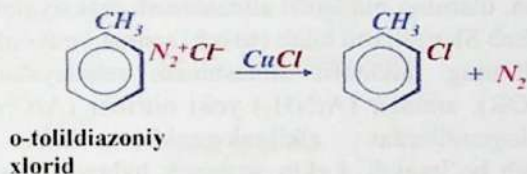
usulida ajratib olish mumkin. Masalan, o- va p-bromtoluollarning qaynash haroratlari uch gradusga: 182 va 185°C farq qiladi; o- va p-nitrotoluollar orasidagi farq esa 16°C ni tashkil etadi: 222 va 238°C.

Laboratoriyada arilgalogenidlar quyidagi usullarda hosil qilinadi:

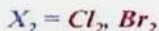
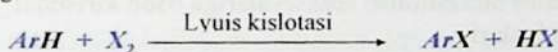
1. Diazoniy tuzlaridan olish



misol:



2. Galogenlash



Lvuis kislotasi: $FeCl_3$, $AlCl_3$ va boshqalar

Misollar:



Bu usullar alkilgalogenidlar olish usullaridan keskin farq qiladi.

a) aromatik halqani to'g'ridan-to'g'ri galogenlash alkanlarni galogenlashdan ko'proq qo'llaniladi, bunda izomerlar aralashmasi (orto- va para-) hosil bo'lishiga qaramasdan, hujum markazi yadro yo'nalishida boradi (alkanlarni galogenlash erkin radikal galogenlash hisoblanib, uglevodorod zanjiridagi har qaysi uglerod atomi hujum markazi bo'lishi mumkin).

b) alkilgalogenidlar odatda mos spirtlardan, arilgalogenidlarni esa fenollardan sintez qilinadi. Arilgalogenidlar Shuningdek diazoniy tuzlaridagi azot atomini almashinishi orqali olinadi; berilgan reaksiya ketma-ketligidan ko'rinib turibdiki, bu aromatik halqaga kiritilgan nitroguruhni galogen atomi bilan almashinishiga ekvivalent hisoblanadi.

Reaksiyalari. Alkilgalogenidlar uchun yuqorida aytib o'tilganidek nukleofil almashinish reaksiyalari xos. Galogen galogenid-ion holida OH^- , OR^- , NH_3 , CN^- va h.k. kabi asoslar ta'sirida siqib chiqarilib, spirtlar, oddiy efirlar, aminlar, nitrillar va h.k. hosil qiladi.

Hattoki Fridel-Krafts usulida alkilgalogenidlar nisbatan (nukleofil aromatik halqa ishtirok etuvchi) nukleofil almashinish reaksiyasi hisoblanadi.

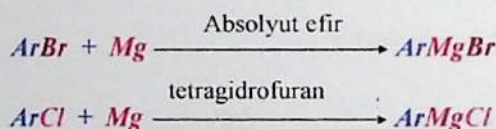


$\text{:Z} = \text{OH}^-, \text{OR}^-, \text{NH}_3, \text{CN}^-$ va boshqalar

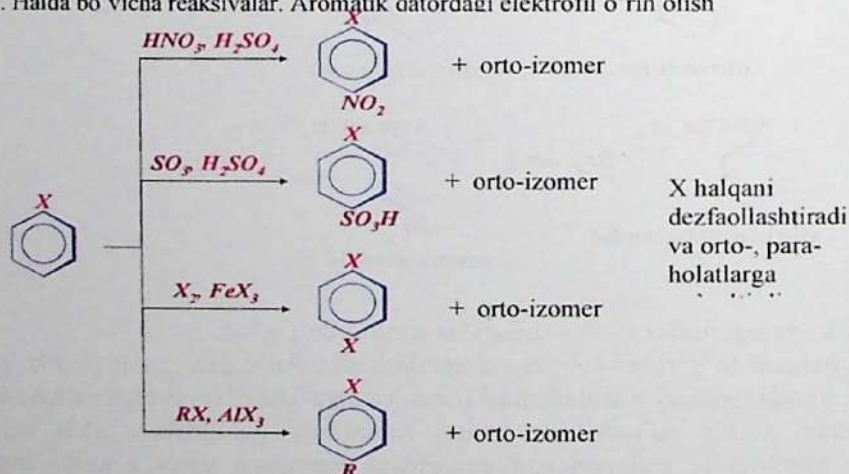
Arilgalogenidlar uchun, ularning nukleofil almashinish reaksiyalariga juda qiyin kirishishi xos. Ba'zi murakkab Sharoitlarni talab etuvchi sanoat jarayonlarini e'tiborga olmaganida, arilgalogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalaridan fenollar (ArOH), oddiy efirlar (ArOR), aminlar (ArNH_2) yoki nitrillar (ArCN) olish uchun foydalanilmaydi. Arilgalogenidlardan alkilgalogenidlar kabi Fridel-Krafts reaksiyasida ham foydalanib bo'lmaydi. Lekin aromatik halqada galogen atomidan tashqari orto- yoki para-holatlarda NO_2 , NO yoki CN kabi elektroakseptor guruhlar saqlagan arilgalogenidlar nukleofil almashinish reaksiyalariga oson kirishadi.

Arilgalogenidlarning reaksiyalari

1. Grinyar reaktivining hosil bo'lishi vinilgalogenid



2. Halqa bo'vicha reaksiyalar. Aromatik qatordagi elektrofil o'r'in olish

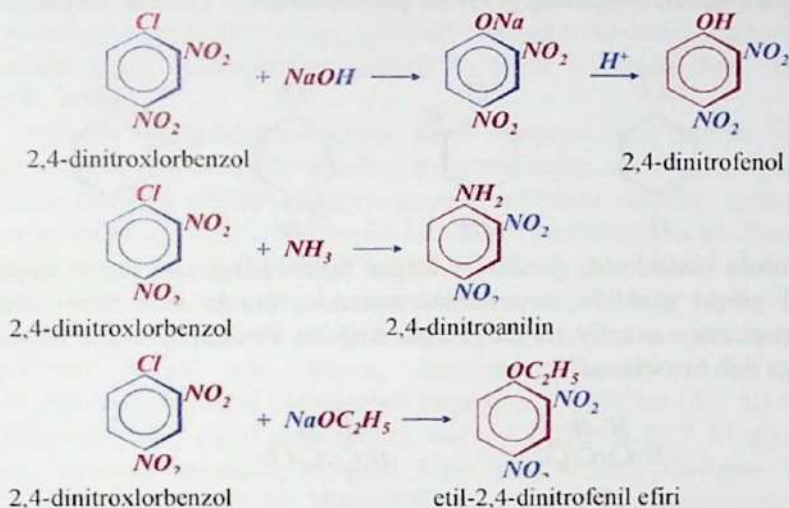


3. Aromatik qatordagi nukleofil almashinish reaksiyalari. Bimolekulyar almashinish

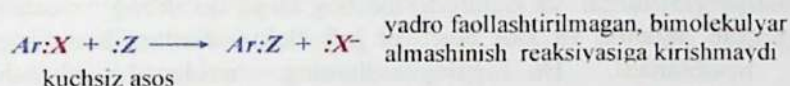


Ar galogenga nisbatan orto- yoki para-holatlarda kuchli elektroakseptor guruhlar saqlanish shart

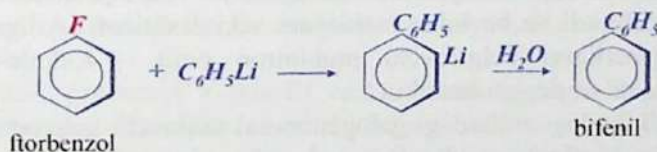
Misollar:



4. Aromatik qatordagi nukleofil almashinish. Eliminirlanish-birikish



Misol:



Galogen bog'langan aromatik halqa ular uchun xos bo'lgan elektrofil almashinish reaksiyalariga: nitrolash, sulfolash, galogenlash, Fridel-Krafts usulida alkillash reaksiyalariga kirisha oladi. Boshqa o'rinsoslar kabi galogen atomi halqaning reaksiya qobiliyatiga ta'sir etadi va u reaksiyalardagi almashinish orientanti hisoblanadi. Avval aytganimizdek, galogen yadroni dezfaollashtiradi, ta'sir etuvchini orto-, para-holatlariga yo'naltiradi.

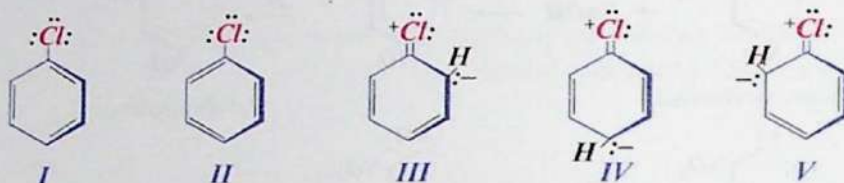
Faollashtirilmagan arilgalogenidlarning reaksiyalari kuchli asoslar ishtirokida yoki yuqori haroratlarda, oraliq mahsulot degidrobzenol hosil bo'lishi bilan amalga oshadi va hozirda organik sintezda keng qo'llanilmoqda.

Aril- va vinilgalogenidlarning tuzilishi. Aril- va vinilgalogenidlarning almashinish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyatining sustligi, alkenlar va dienlarning bunday reaksiyalardagi sustligi bilan mos kelib, ikki asosiy omilga: a) rezonans ta'sirida elektronlarning delokallanishi va b) uglerod atomi gibrirlanishining turiligi va δ -bog' energiyasining farqi bilan bog'liq.

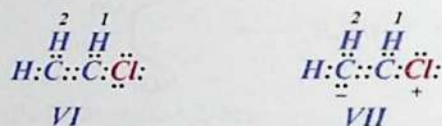
Dastlab rezonans bilan bog'liq omilni ko'rib o'tamiz.

Xlorbenzolni nafaqat Kekule formulasidagi ikki (I va II) tuzilishning gibridi, balki yana uch tuzilishlarning (III, IV va V) gibridi sifatida qarash kerak; bularda xlor

uglerod atomi bilan qo'shbog' orqali bog'langan. III, IV va V tuzilishlarda xlor atomi musbat zaryad tashuvchisi, halqaning orto- va para-holatlari – manfiy zaryadga ega bo'ladi:



Shunga mos ravishda vinilxlorid, qo'shbog' tutgan ugleroddagi xlor atomi saqlagan ikki VI va VII gibrid shaklida tasvirlanishi mumkin; bunda xlor atomi musbat zaryadga, 2-C atomi esa – manfiy zaryadga ega. Aril- va vinilgalogenidlar bir-biriga mos tuzilishga ega deb hisoblanadi:



III, IV va V (xlorbenzol uchun) va VII (vinilxlorid uchun) rezonans tuzilishlar bu molekullarni barqarorlashtiradi va uglerod-xlor bog'larga qo'shbog' xususiyatini beradi. Shunday qilib, uglerod va xlor bog' bir juft elektronlardan iborat bog'dan mustahkamroq hisoblanadi. Bu galogenidlarning nukleofil almashinish reaksiyalaridagi reaksiya qobiliyatining sustligi galogenidlarning rezonans barqarorligi bilan izohlanadi; barqarorlik almashinish reaksiyalarida faollashuv energiyasini E faol oshiradi va bu bilan reaksiyani sekinlashtiradi. Arilgalogenidlar molekulasining beqarorligini belgilovchi muhimroq omil – Kekule formulasi tuzilishidagi rezonans ta'sir deyish mumkin.

Ikkinchi omil alkilgalogenidlardagi galogen atomi saqlovchi uglerod atomi sp^3 -gibridlanishi, aril- va vinilgalogenidlardagi uglerod atom sp^2 -gibridlanishi bilan bog'liq: Shuning uchun uglerod-galogen bog' bunday birikmalarda qisqa va mustahkam bo'lib, molekula ko'proq barqaror hisoblanadi. Aril- va vinilgalogenidlardagi uglerod-galogen bog' uzunligi juda kichik.

9.1 - jadval

Galogenli hosilalardagi bog' uzunliklari va dipol momentlari

Galogenid	Bog'uzunligi, A_o (0,1 nm)		Dipol momentlari, D (3,3.10– 30Kl.m)	
	C – Cl	C – Br	R – Cl	R – Br
$CH_3 - X$	1,77	1,91	–	–
$C_2H_5 - X$	1,77	1,91	2,05	2,02
$n-C_3H_7 - X$	–	–	2,10	2,15
$n-C_4H_9 - X$	–	–	2,09	2,15
$(CH_3)_3C - X$	1,80	1,92	2,13	–
$CH_2 = CH - X$	1,69	1,86	1,44	1,41
$C_6H_5 - X$	1,69	1,86	1,73	1,71

Ma'lumki, qo'shbog' oddiy bog'ga nisbatan qisqa: aril- va vinilgalogenidlardagi uglerod-galogen bog' qo'shbog' xarakteriga ega bo'lib, alkilgalogenidlardagi uglerod-galogen bog' uzunligidan qisqa, ya'ni sp^2 -orbitallar bir-birini qoplashi natijasida hosil bo'luvchi bog', sp^3 -orbitallar ishtirokida hosil bo'luvchi bog' uzunligidan qisqa bo'lishi kerak.

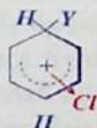
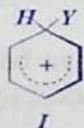
Aril- va vinilgalogenidlarning dipol momenti juda kichik. Organik galogenli hosilalar qutblangan birikmalardir; elektronlarning elektromanfiyligi katta bo'lgan element tomonga siljishi galogen atomini nisbatan manfiy, uglerodni esa musbat zaryadga ega bo'lishini ta'minlaydi. Jadvaldan alkilxlorid va alkilbromidlarning dipol momentlari 2,02-2,15 D ($6,7 \cdot 10^{-30}$ - $7,1 \cdot 10^{-30}$ Kl.m) chegarasida ekanligini ko'rishimiz mumkin. Benzol halqasidagi va uglerod-uglerod qo'shbog'dagi o'ta qo'zg'oluvchan π -elektronlar aril- va vinilgalogenidlarni yuqori dipol momentlariga ega bo'lishini ta'minlashi kerak edi. Biroq, haqiqatda bunday emas. Xlorbenzol va brombenzollarning dipol momentlari faqatgina 1,7 D ($5,6 \cdot 10^{-30}$ Kl.m), vinilxlorid va vinilbromidlarning dipol momentlari esa - 1,4 D ($4,6 \cdot 10^{-30}$ Kl.m) ga teng. Bu ayni molekulalarning rezonans tuzilishi bilan mos keladi. Galogen atomi qo'shbog' saqlagan tuzilishlar (III, IV, V va VII) da, musbat zaryad galogen atomida, manfiy zaryad esa uglerod atomida saqlanadi; ayni Shu gibrid holatlar elektronlarni galogen tomonga harakatlanishiga to'sqinlik qiladi. Aril- va vinilgalogenidlarda umumiy elektronlarning yo'nalishi galogen tomonga siljiydi, lekin bu siljish boshqa organik galogenli hosilalarga nisbatan kuchsiz hisoblanadi.

Yana bir taxminga ko'ra, sp^2 -gibridlangan uglerod sp^3 -gibridlangan uglerod atomiga nisbatan elektromanfiyligi katta, elektronlarni uzatishga moyilligi kam va shuning uchun nukelofil almashinish reaksiyalarida reaksiya qobiliyati sust hisoblanadi.

Aromatik qatordagi elektrofil reaksiyalarda galogenning ta'siri. Galogenlar aromatik qatordagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarida o'ziga xos ta'sir ko'rsatadi: ular orto- va para-orientatlar bo'lib qolish bilan birga dezfaollashtiruvchi xususiyatni namoyon qiladi. Dezfaollashtirish elektronlarni tortish xususiyati bilan bog'liqligi, orto-, para-orientasiya esa elektronlarni uzatish bilan xarakterlanishi bizga ma'lum. Galogen elektronlarni ham uzatishi ham tortishi mumkinmi degan savol tug'ilishi tabiiy. Tajribalar aynan shunday ekanligini ko'rsatadi.

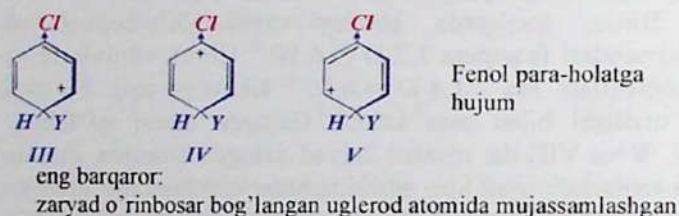
Aromatik qatordagi elektrofil o'rin olish reaksiyalarida o'rinbosarning reaksiya qobiliyati "oraliq karboniy ion qanchalik barqaror bo'lsa, u shunchalik tez hosil bo'ladi" prinsipiga asoslangan.

Reaksiya qobiliyatni ko'rib chiqamiz. Benzol molekulasiga elektrofilning hujumi (I) karboniy ionining hosil bo'lishiga, xlorbenzolga hujum esa (II) ionning hosil bo'lishiga olib keladi. Xlorning elektrakseptor induktiv effekti (II) karboniy ionidagi musbat zaryadni kuchaytiradi va shu tufayli barqarorlik susayadi va reaksiya sekinlashadi.

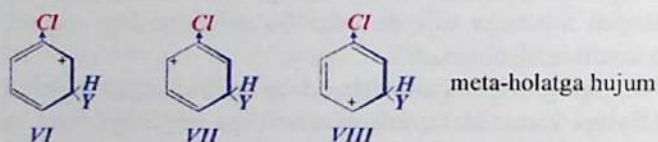


Cl elektronlarni tortadi: karbanionni beqarorlashtiradi, yadroni dezfaollashtiradi

Orientasiyani izohlash uchun xlorbenzolning para- va meta-holatlar bo'yicha hujumi amalga oshishidan hosil bo'luvchi karboniy ionlari tuzilishlarini ko'rib chiqsak. Bu karboniy ionlarining har biri: para-holat uchun III – V va meta-holat uchun VI – VIII gibrid tuzilishlardan iborat. Bu olti tuzilishlardan birida (VI) musbat zaryad xlor atomi bog'langan uglerod atomida mujassamlashgan. Xlor o'zining induktiv effekti tufayli o'zi bog'langan ugleroddan elektronlarni kuchli tortadi va bu effekt VI tuzilishni o'ta beqaror bo'lishin ta'minlaydi; VI tuzilish gibrid tuzilishiga eng kam ulush qo'shadi, natijada meta-holat hujumi natijasida ushbu tuzilishdan hosil bo'luvchi oxirgi mahsulot eng kam bo'ladi. Agar induktiv effekt hujumga ta'sir etuvchi yagona omil bo'lganda nafaqat dezfaolashuvni, balki meta-orientasiyani ham kuzatish mumkin bo'lar edi.

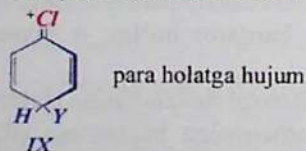


Fenol para-holatga hujum



meta-holatga hujum

Lekin, almashinishdagi reaksiya qiyinchiliklarini, bog' uzunligi va dipol momentlarni kuzatishda galogen benzol halqasi bilan bir juftan ortiq elektronlarni umumlashtiradi va musbat zaryadni o'zida mujassamlashtira oladi deb hisoblangan edi. Bunday tasavvurni misolimizda ham qo'llab ko'rsak. Para-holatga hujum natijasida hosil bo'luvchi ion, nafaqat III – V tuzilishlarning gidridi balki xlor atomida musbat zaryad mujassamlashgan va halqa bilan qo'shbog' orqali bog'langan IX tuzilishning ham gibridi hisoblanadi. Bu tuzilish boshqa tuzilishlarga nisbatan barqaror bo'lishi kerak, chunki har bir atom (vodorod atomlaridan tashqari) to'liq oktet elektronlariga ega.



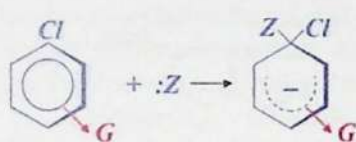
para holatga hujum

nisbatan barqaror: har bir atom elektronlar oktetiga ega

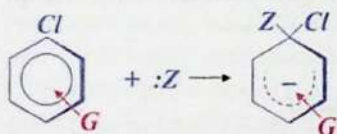
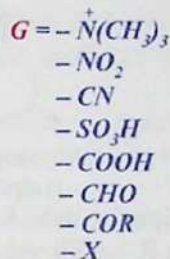
Bunday tuzilish meta-holat bo'yicha hujum natijasida hosil bo'luvchi ionlar uchun mos kelmaydi. IX tuzilish gibrid ionga o'zining eng ko'p ulushini qo'shadi.

Galogen o'zining induktiv effekti ta'sirida elektronlarni tortishga va bu bilan oraliq karboniy ionini beqarorlashtirishga harakat qiladi. Buni barcha holatlar, ayniqsa orto- va para-holatlar bo'yicha hujum natijasida yaqqol ko'rish mumkin.

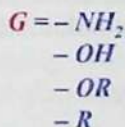
Galogen o'zining rezonans effekti tufayli elektronlarni halqa tomon uzatishga harakat qiladi va bu bilan oraliq karboniy ionini barqarorlashtiradi. Elektronlarning bunday uzatilishi galogenga nisbatan faqatgina orto- va para-holatlar bo'yicha hujumlar natijasida effektiv bo'lishi mumkin.



G elektronlarni tortadi:
karbanionni barqarorlashtiradi,
yadroni faollashtiradio-xtortoluol



G elektronlarni itaradi:
karbanionni beqarorlashtiradi,
yadroni dezfaollashtiradi

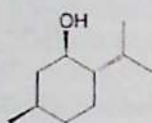


Nazorat savollari

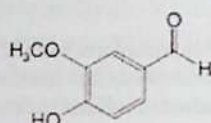
1. a) etan, b) etilen, v) etil spirtlaridan etilbromid sintez qilish sxemalarini yozing. Laboratoriya sharoitlarida etilbromid olish uchun qaysi usuldan foydalanish maqsadli hisoblanadi?
2. Izopropil spirtidan foydalanib, quyidagi birikmalarni olish sxemalari taklif qiling:
a) izopropil bromid; b) allil bromid; v) 1-xlor-2-propanol; g) 1,2-dibrompropan.
3. n-butilbromidning quyidagi reagentlar bilan reaksiyasi natijasida hosil bo'luvchi asosiy organik mahsulotlarning formulalarini yozing va nomlang:
a) NaOH (suvli eritmasi); b) KOH (spirtli eritmasi); v) sovuq, kons. H_2SO_4 ; g) Zn/H.
4. Butilbromidning quyidagi reagentlar bilan reaksiyalarini yozing:
a) NH_3 ; b) NaCN; v) $C_6H_5NH_2$.
5. n-butilbromidni quyidagi mahsulotlarga o'tishida amalga oshishi mumkin bo'lgan qo'shimcha reaksiya mahsulotlarini yozing:
a) NaOH ning suvli eritmasi ta'sirida 1-butanol hosil bo'lishi;
b) CH_3ONa ta'sirida metil-n-butil efiri hosil bo'lishi.
6. Brombenzolning quyidagi reagentlar bilan ta'sirlashuvidan hosil bo'luvchi asosiy organik mahsulotlarning tuzilish formulalarini yozing va nomlang: a) Mg, efir;
b) qaynayotgan 10%-li NaOH.

GIDROKSIHOSILALAR. SPIRTLAR. GLIKOLLAR

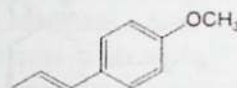
Sinflanishi, tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Inson dimog'iga yoquvchi xushbo'y hidli moddalar tarkibida spirt yoki efir guruhlari saqlaydi. Bularga quyidagilar kiradi:



(-)-mentol
(yalpizdan)

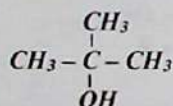


Vanillin
(vanil loviyasidan)



Anetol
(arpabodiyondan)

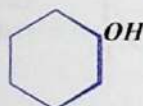
Spirtlar deb, $R - OH$ umumiy formulaga mos keluvchi birikmalarga aytiladi, bunda R – alkil yoki almashingan alkil guruhlari. Bu guruhlar birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi; atsikl yoki sikl, qo'shbog' yoki uchbog', galogen yoki aromatik halqa saqlashi mumkin. Masalan:



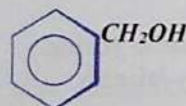
uchlamchi-butil spirti



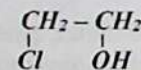
allil spirti



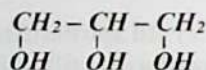
sikloheksanol



benzil spirti



etilenxloridrin



glesirin

Ikki yoki undan ortiq gidroksil guruhi tutgan birikmalarga ko'p atomli spirtlar deyiladi.

Tarkibida ikkita gidroksil guruh tutgan bo'lsa glikollar deyiladi.

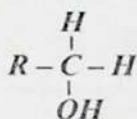
Barcha spirtlar gidroksil ($-OH$) guruhi yoki guruhlari saqlaydi va ularning fizik yoki kimyoviy xususiyatlarini ayni shu guruhlar belgilab beradi. R ning tuzilishi spirtlarning ba'zi reaksiyalardagi xususiyatini belgilab beradi va reaksiya tezligiga ta'sir ko'rsatadi.

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

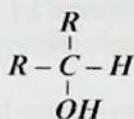
Tuzilishida ikkita gidroksil guruhi bo'lgan birikmalar ikki atomli spirtlar yoki glikollar deb ataladi. Glikollarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}(OH)_2$ bilan ifodalanadi.

Uch atomli spirtlarning birinchi vakili glitserin hisoblanadi.

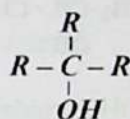
Sinflanishi. Spirtlar gidroksil guruhi saqlovchi uglerod atomi nechta uglerod bilan bog'langanligiga qarab sinflanadi.



birlamchi spirt



ukkilamchi spirt



uchlamchi spirt

Faqatgina bir reaksiya – gidroksil guruhi saqlagan uglerod atomidagi vodorod (yoki vodorodlar) bo'yicha amalga oshuvchi oksidlanish reaksiyalari spirtlarning har bir sinfi uchun turlicha kuzatiladi. Odatda, turli sinf spirtlarining reaksiya tezliklari har xil bo'lib, reaksiya mexanizmi turlichadir.

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

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

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

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



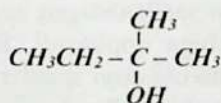
etil spirti



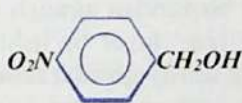
izopropil spirti



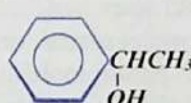
izobutil spirti



uchlamchi-pentil spirti

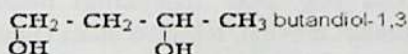
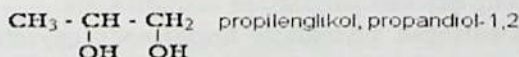
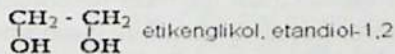


p-nitrobenzil spirti

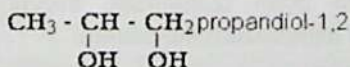


α-feniletil spirti

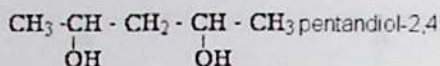
Glikollar va ko'p atomli spirtlarda gidroksil guruhlar 1,2; 1,3 va hokazo holatlarda joylashgan bo'lishi mumkin:



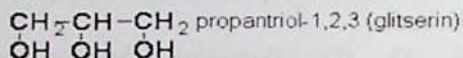
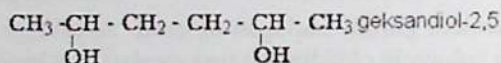
α-glikollarda OH-guruhlar yonma-yon joylashgan bo'ladi:



β-glikollarda OH -guruhlar 1,3-holatda joylashgan bo'ladi:



γ -glikollarda OH-guruhlar 1,4-holatda joylashgan bo'ladi:



Fizik xossalari. Vodorod bog'lanish. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Ko'plab qutblanmagan birikmalarda uglevodorodlar uchun xos bo'lgan fizik xususiyatlarning barchasini kuzatish mumkin: qaynash va suyuqlanish haroratlarining nisbatan past ekanligi, qutblanmagan erituvchilarda erishi va o'z navbatida qutblangan erituvchilarda, masalan, suvda erimasligi. Spirt molekulasida kuchli qutblangan gidroksil guruhi saqlangani va bu kuchli qutblangan guruhda vodorod atomining mavjudligi ularning fizik xususiyatlarini oddiy uglevodorodlardan keskin farq qilishiga sabab bo'ladi.

Spirtlarning uglevodorodlardan asosiy farqi, ularning (dastlabki spirtlarning) suvda yaxshi erishi hisoblanadi. Spirt molekulasining qutblangan OH- guruhleri saqlashi, suv molekulasidagi molekulalararo ta'sir kuchlari kabi, kuchlar ta'sirida bo'lishini ta'minlaydi. Natijada ikki turdagi molekulalarning aralashishi kuzatiladi; bunda suv yoki spirt molekulasini bir-biridan ajratish uchun sarflanadigan energiya, suv va spirt molekulalari orasida bog' hosil bo'lishi hisobiga qoplanadi. Bunday xususiyat OH- guruhi molekulaning asosiy qismini tashkil etuvchi quyi spirtlar uchun xosdir. Uzun alifatik zanjirga ega bo'lgan yuqori spirtlar uchun alkanlarning fizik xususiyatlari mos keladi. Uglerod atomining soni ortishi bilan suvda eruvchanligining o'zgarishini quyidagicha ko'rish mumkin: dastlabki uch birlamchi-spirit suv bilan yaxshi aralashadi; 100 g suvda 8 g normal butil spirti; 2 g normal pentil spirti, 1 g-geksil spirti, yuqori spirtlar esa yanada kam erishini ko'rsatadi.

Spirtdagi uglerod atomining soni ortishi bilan qaynash haroratining ortishini, tarmoqlanish ortishi bilan esa kamayishini kuzatish mumkin. Spirtlarning qaynash harorati mos uglevodorodlarning qaynash haroratidan sezilarli katta.

Spiritlar suv kabi – assotsilangan suyuqliklar hisoblanadi, qaynash haroratlari anomal yuqori bo'lishi ularda vodorod bog'lanish mavjudligi bilan izohlanadi. Efirlarda va spirtlarda ham kislorod atomlari mavjud, lekin bu atom faqatgina uglerod bilan bog'langan; ulardagi vodorod atomlari kislorod bilan bog' hosil qilish uchun yetarli darajada musbat zaryadga ega emas.

Quyi spirtlarning suvda yaxshi erishi suv va spirt molekulalari orasida mavjud bo'lgan vodorod bog'ning hosil bo'lishi bilan izohlanadi; bunday ta'sir spirt molekulalari yoki suv molekulalari orasida ham kuzatilishi mumkin.

Ba'zi muhim spirtlarning fizik xususiyatlari

Spirtning nomi	Formulasi	T _{suyuq} °C	T _{qayn.} °C	20 °C dagi zichligi	Suvda eruvchanl igi g/100 g
Metil	CH ₃ OH	- 97	64,5	0,793	∞
Etil	CH ₃ CH ₂ OH	- 115	78,3	0,789	
n-Propil	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	- 126	97	0,804	
n-Butil	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	- 90	118	0,810	
n-Pentil	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	- 78,5	138	0,817	
n-Geksil	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	- 52	156,5	0,819	
n-Geptil	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	- 34	176	0,822	
n-Oktil	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	- 15	195	0,825	
n-Detsil	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₂ OH	6	228	0,829	
n-Dodetsil	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ OH	24			
n-Tetradetsil	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₂ OH	38			
Izopropil	CH ₃ CHOHCH ₃	- 86	82,5	0,789	∞
Izobutil	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	- 108	108	0,802	10,2
Ikkilamchi-butil	CH ₃ CH ₂ CHOHCH ₃	- 114	99,5	0,806	12,5
Uchlamchi-butil	(CH ₃) ₃ COH	25,5	83	0,789	∞
Izopentil	(CH ₃) ₂ COHCH ₃	- 117	132	0,813	2
Faol pentil, 2-metil-1- butanol	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH		128	0,816	3,6
Uchlamchi-pentil	CH ₃ CH ₂ C(OH)(CH ₃) ₂	- 12	102	0,809	12,5
Siklopentanol	siklo-C ₅ H ₉ OH		140	0,949	
Siklogeksanol	siklo-C ₆ H ₁₁ OH	24	161,5	0,962	
Allil	CH ₂ =CHCH ₂ OH	- 129	97	0,855	∞
Kroton	CH ₃ CH=CHCH ₂ OH		118	0,853	16,6
Metilvinilkarbi nol	CH ₂ =CHCHOHCH ₃		97		
Benzil	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	- 15	205	1,046	4
α-Feniletil	C ₆ H ₅ CHOHCH ₃		221	1,013	1,6
Difenilkarbinol	(C ₆ H ₅) ₂ CHOH	69	298		
Dolchin	C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ OH	33	257,5		

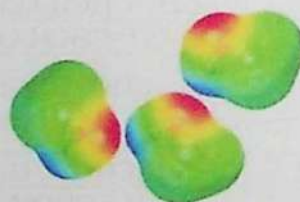
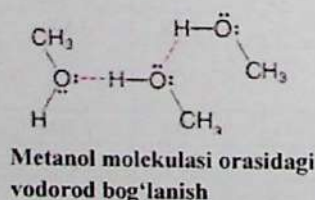
Vodorod bog'lanish. Assotsiatsiya. Uglevodorodlarning qaynash harorati uning tuzilishi va molekulyar massasi bilan belgilanadi; bu o'zaro Van-der-Vaals kuchlari hisobiga ta'sirda bo'luvchi molekulalar uchun xos.

Ba'zi kislorodli moddalarning tuzilishi va qaynash harorati

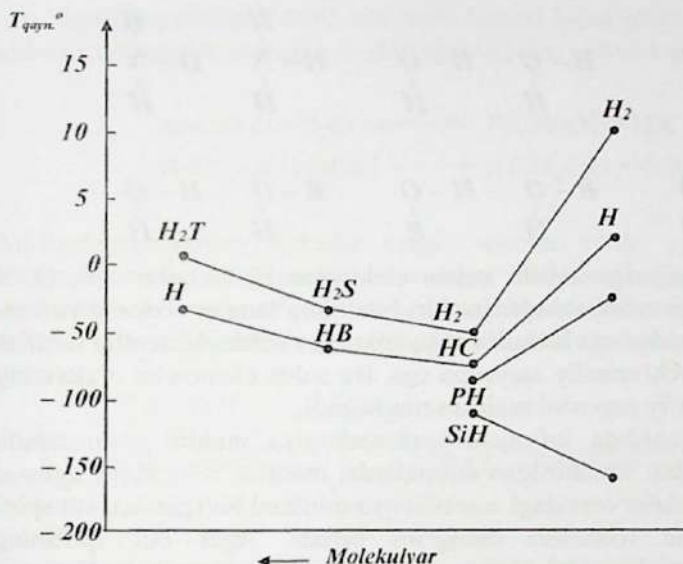
Nomi	Tuzilishi	Molekulyar massasi	Dipol momenti	T _{qay.} °C
n- pentan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	72	0	36
dietil efiri	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	74	1,18	35
n-propil spirt	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	79	2,10	47
n- butanal	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	72	2,72	76
n- butil spirti	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	74	1,63	118

Jadvalda bir-biriga yaqin molekulyar massaga ega bo'lgan, lekin tuzilishi bilan farq qiluvchi birikmalar taqqoslangan. Bundan n-pentan zanjirining o'rtasidagi -CH₂- metilen guruhi o'rinda (molekulyar massasi 14), kislorod atomi (molekulyar massasi 16) mavjudligi, qaynash haroratiga ta'sir etmasligini va deyarli bir xil ekanligini ko'rish mumkin. Shu bilan birga n-butil spirtining qaynash harorati deyarli 80 °Cga yuqori ekanligini kuzatamiz. Qaynash harorati orasidagi bunday katta farqni qanday izohlash mumkin? Spirtlar kuchli qutblangan OH- guruhi saqlaydi, shuning uchun qaynash haroratini ayni xususiyat bilan bog'lash mumkin. Yana bir muhim omil ham mavjudki, n-butil spirtining dipol momenti (1,63) dietil efirining dipol momentidan (1,18) katta va n-pentanning (0) dipol momentidan juda katta ekanligi bilan bog'liq. Dipol-dipol ta'sir natijasida vujudga keluvchi molekullararo kuchlarni yengish uchun katta energiya kerak bo'ladi va mos ravishda qaynash yuqori haroratlarda amalga oshadi. Yuqorida keltirilgan jadvaldagi boshqa birikmalarni taqqoslashlar, boshqa qo'shimcha omillarning mavjudligini va bu omillar OH-guruhidagi o'ziga xoslik bilan bog'liqligini ko'rsatadi. C = O guruhi saqlovchi aldegidning dipol momenti (n-propilxlorid ham) n-butil spirtining dipol momentidan ancha katta, lekin shunga qaramasdan ayni birikmalarning qaynash haroratlari ancha past.

Spirtlardagi OH- guruhining ta'siri juda katta va buni faqatgina qutblanishning ortishi bilan bog'lab tushuntirish mumkin emas. Buni izohlash uchun, noorganik kimyoga murojaat etib, vodorod saqlovchi qator birikmalarning qaynash haroratlarini kuzatib o'tsak.



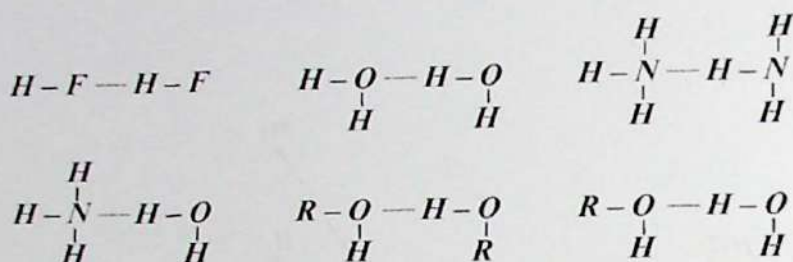
Vodorod bog'lar mavjud bo'lgan suyuqliklar *assotsialangan suyuqliklar* deyiladi; ularda qaynash haroratining anomal yuqori bo'lishi, vodorod bog'ni parchalash uchun talab etilgan yuqori energiya bilan bog'liq. Vodorod bog'lar odatda punktir chiziqlar orqali tasvirlanadi.



10.1- rasmi. Ba'zi gidridlar molekulyar massasining qaynash haroratiga bog'liqligi. Qaynash haroratiga vodorod bog'ining ta'siri.

Grafikdan molekulyar massaning kamayishi bilan qaynash harorati kamayib borishini ko'rish mumkin. Ushbu qonuniyatdan uchta chekinishni kuzatish mumkin: HF, H₂O va NH₃, HJ, HBr, HCl ga o'tishda qaynash harorati kamayadi: HF ning molekulyar massasiga nisbatan olinsa - 100°Cdan katta bo'lmisligi taxmin qilinsada, uning qaynash harorati 19 °C gacha ko'tariladi. HF - galogen vodorodlar orasida molekulyar massa jihatidan eng yengili bo'lishiga qaramasdan eng yuqori qaynash haroratiga ega. Keyingi ikki guruhda H₂O va NH₃ uchun qaynash harorati mos ravishda oshib boradi, lekin to'rtinchi guruhda birinchi vakili uchun bunday qaynash haroratining ortishi kuzatilmaydi: CH₄ (eng yengil birikma) SiH₄ dan past haroratda qaynaydi. Shunday qilib, uchta birikma (HF, H₂O va NH₃), ketma-ketlik qonuniyatidan chekingan holatida kuzatiladi va anomal yuqori haroratga ega. Bu anomal hodisalarni tushuntirish uchun, turli omillar ko'rib chiqilib vodorod bog'lanish tushunchasi taklif etildi: vodorod atomi ikki elektromanfiy atomlar orasida ko'priq vazifasini o'taydi, bunda ulardan biri kovalent bog' orqali, boshqasi esa - elektrostatik tortish kuchlari orqali bog'langan. Bu elektrostatik bog'ning energiyasi 5 kkal/mol (20,93·10³ j/mol) [ko'pchilik kovalent bog'lar uchun bu ko'rsatgich 50100 kkal/mol (209,34·10³-418,68·10³ j/molni tashkil etadi)].

Vodorod bog' bu o'ta kuchli dipol-dipol ta'sirlashuv deyish mumkin. Agar vodorod atomi elektromanfiy atom bilan bog'langan bo'lsa, elektron buluti elektromanfiy atom tomonga kuchli siljigan bo'ladi va vodorod yadrosi ochiq qoladi. Bunday yadrodagi katta musbat zaryad ikkinchi molekula elektromanfiy atomining manfiy zaryadi bilan kuchli tortiladi. Bunday tortishuv kovalent bog'dan kuchsiz bo'lishiga qaramasdan, boshqa dipol-dipol ta'sirlashuvlardan ancha kuchli hisoblanadi.



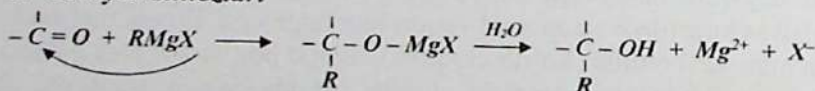
Vodorod bog'lanish vujudga kelishi uchun elektromanfiy atomlar – F, O, N bo'lishi kerak; faqatgina shu uchta atomlardan biri bilan bog'langan vodorod yadrosi yetarli darajada musbat zaryadga ega bo'ladi va faqatgina shu uchta elementlar tortilish vujudga kelishini ta'minlovchi manfiy zaryadga ega. Bu uchta elementlar o'zlarining kichik atomlarida katta manfiy zaryadni mujassamlashtiradi.

Vodorod bog'ni o'rganishda infraqizil spektroskopiya muhim o'rin tutadi. Qutblanmagan erituvchilardan suyultirilgan eritmalarida, masalan to'rt xlorli uglerod da, yoki gaz fazada (molekularlar orasidagi assotsiatsiya minimal bo'lganda), etil spirti 3640 sm^{-1} da O–H uchun tebranish chizig'ini beradi. Agar etil spirtining konsentratsiyasi ortib borsa, bu chiziq kengayib 3350 sm^{-1} da kuzatiladi. Vodorod atomining ikkinchi kislorod bilan ta'sirlashuvi O – H bog'ni zaiflashtiradi va natijada energiya hamda tebranishlar chastotasi ham susayadi.

Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Absolyut spirt. Fermentativ gidroliz. Spirtlardan foydalanib, boshqa ko'plab alifatik birikmalarni: alkanlar, alkilgalogenidlar, efirlar, aldegidlar, ketonlar, kislotalar, murakkab efirlar va boshqa mahsulotlarni olish mumkin. Spirtlardan olingan alkilgalogenidlardan Grinyar reaktivini, ularning aldegid va ketonlar bilan reaksiyasi orqali esa murakkab spirtlarni sintez qilish imkoniyati yaratiladi. Spirtlardan nafaqat dastlabki xomashyo sifatida, balki ko'plab sintezlarning erituvchisi sifatida, tayyor mahsulotlarni qayta kristallashda foydalanish mumkin.

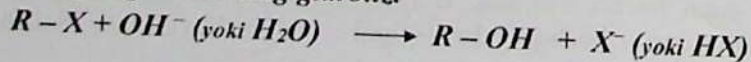
Spirtlar katta miqdorlarda mavjud va arzon. Ayrim spirtlarning sintez usullari quyida berilgan:

1. Grinyar sintezlari

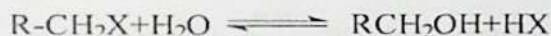


Grinyar usulida spirtlar olish o'ziga xos o'rin tutadi. Laboratoriyada qimmat, kam bo'lgan murakkab spirtlar olish uchun oddiy xomashyolardan foydalanish rejalashtirilganda Grinyar usulida oson sintez qilish mumkinligini kuzatish mumkin. Grinyar usulida spirt olish uchun alkilgalogenidlar, aldegidlar va ketonlar, epoksidlar, murakkab efirlar xomashyo bo'lib xizmat qiladi. O'z navbatida Grinyar reaktivi bo'lib xizmat qiluvchi alkilgalogenidlar olishda spirtlardan foydalanish mumkinligini yodga olsak, Grinyar usuli oddiy spirtan murakkab spirtlarga o'tish deyish mumkin.

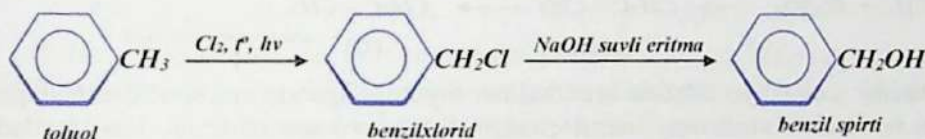
2. Alkilgalogenidlarning gidrolizi



Spirtlar galoidalkillarni suv yoki NaOH bilan gidroliz qilib olinadi. Suv bilan gidroliz qilinganda reaksiya qaytar, ishqor bilan gidroliz qilinsa oxirigacha boradi:



Alkilgalogenidlardan gidroliz orqali spirtlar olish, spirtlar arzon bo'lgani va alkilgalogenidlar olish uchun xomashyo hisoblanganligi uchun ham qo'llaniladi; sanoatda ham aynan spirtlardan galogenidlar olish tavsiya etiladi. Galogenidlardan spirt sintez qilishning namunasi sifatida toluoldan benzil spirti olishni keltirish mumkin.



Eliminirlanishga moyil galogenidlar uchun qo'shimcha reaksiya mahsulotlari - alkenlar hosil bo'lishini yoddan chiqarmaslik kerak. Mos erituvchi tanlash reaksiyaning maqsadli yo'nalishini ta'minlaydi: agar asoslarning suvli eritmalardan foydalanilsa almashinish, asosning spirtli eritmasidan foydalanilganda esa eliminirlanish amalga oshirishini kuzatish mumkin. Hatto asoslarning suvli eritmalarda ham uchlamchi- va qisman ikkilamchi-alkilgalogenidlarning degidridlashga moyilligi yuqori bo'lib, katta miqdorlarda alkenlar hosil qilishi kuzatiladi. Bunda galogenidlar uchun oddiy suv yordamidagi gidrolizdan foydalanish maqsadlidir.

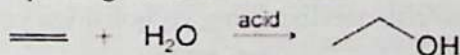
Oddiy spirtlarni olishda asosan ikki maxsus usullardan foydalaniladi: alkenlarning gidrotatsiyasi (alkenlarni neftdan krekning orqali olinishini eslatib o'tamiz) va uglevodorodlarning fermentativ gidrolizi.

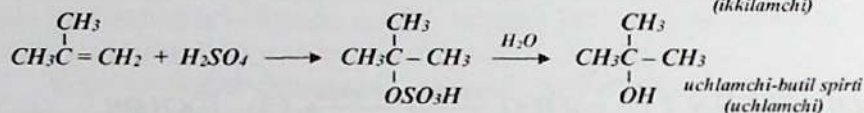
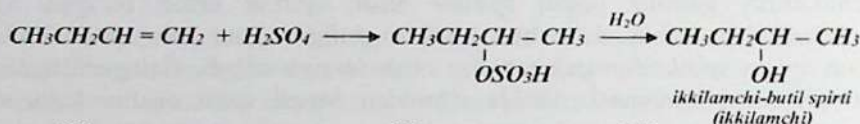
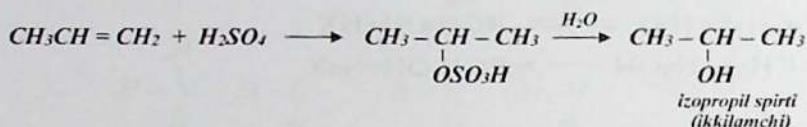
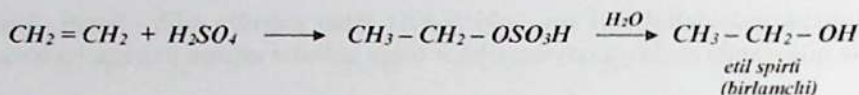
Alkenlarning gidrotatsiyasi. To'rtta yoki beshta uglerod saqlagan alkenlar, neftni krekninglash mahsulotlari aralashmasidan ajratib olinadi.

Bu usul orqali faqatgina Markovnikov qoidasiga mos hosil bo'luvchi spirtlar olinadi: izopropil spirti (n-propil emas), ikkilamchi-butil spirti (n-butil emas), uchlamchi-butil spirti (izobutil-emash). Bu usulda faqatgina bitta birlamchi spirt - etil spirti olish mumkin.

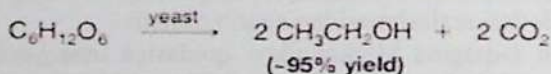
Uglevodlarning fermentativ gidrolizi. Shakarni bijg'ituvchilar ta'sirida fermentativ gidrolizi - qadimdan ma'lum bo'lgan kimyoviy jarayon hisoblanadi; bu jarayon hozirda ham o'z ahamiyatini yo'qotmagan va etil spirti olishda qo'llaniladi. Shakar turli manbalardan olinishi mumkin. Donli mahsulotlardan olinuvchi kraxmal asosida sintez qilinuvchi etil spirti "non spirti" ham deyiladi.

Alkenlarga to'g'ridan-to'g'ri suv biriktirib yoki sulfat kislota biriktirib va so'ng gidroliz qilib, juda oson spirtlarga o'tkazish mumkin:

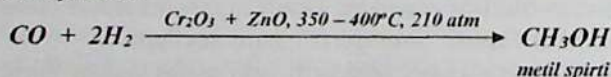




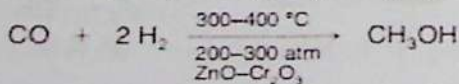
Dastlabki xomashyo sifatida kraxmaldan foydalanilganda etil spirtidan tashqari, oz miqdor bo'lsada sivush moy (nemischadan: fusel – yomon ichimlik) hosil bo'ladi. Sivush moyi birlamchi spirtlarning aralashmasi bo'lib, asosan izopentil spirti, oz miqdor n-propil, izobutil va optik faol pentil (2-metil-1-butanol) spirtlari saqlaydi. Kraxmalni CLOSTRIDIUM ACETO BUTYLICUM bakteriyasi yordamida fermentativ gidrolizi *Veysman reaksiyasi* deb atalib, hozirda takomillashgan va istiqbolli usul hisoblanadi; natijada n-butil spirti (60 %), etil spirti (10 %) va aseton (30) CH_3COCH_3 aralashmasi hosil bo'ladi. Bu jarayon birinchi jahon urushi vaqtida Xaim Veysman (Manchester universiteti) tomonidan kash qilingan, dastlab aseton olish uchun foydalanilgan (asetondan tutunsiz porox olishda foydalanilar edi); butil spirti qo'shimcha mahsulot hisoblanib, ko'p holatlarda tashlab yuborilgan. Urushdan so'ng avtomobil sanoati uchun lok kimyosining rivojlanishi butil spirtini atsetonga nisbatan qimmatliroq mahsulotga aylantirdi, atseton esa qo'shimcha mahsulotga aylandi. Hozirda har ikkala mahsulot ham organik sintezda katta ahamiyatga ega.



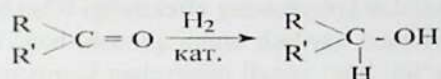
Metil spirti sintezi. Ko'pchilik sinf birikmalarining dastlabki vakili sintezida kuzatilganidek, spirtlarning dastlabki vakili metil spirti ham boshqa spirtlarni olinish usullaridan farq qiluvchi – noorganik mahsulotlardan olinadi. Uglerod oksidi va vodorod 350-400 °Cda ba'zi metall oksidlari saqlovchi katalizator yuzasidan o'tkazilib metil spirti hosil qilinadi.



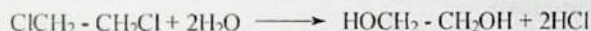
Metanol zaharli, uni istemol qilish, bug'lari bilan nafas olish yoki teri bilan ta'sirda bo'lishi (uzoq muddat) ko'rish qobiliyatining yo'qolishiga yoki o'limga olib keladi.



Aldol kondensatlanish. Murakkab spirtlar sanoat miqyosida aldol kondensatlanish orqali aldegid va ketonlardan olinadi; aldegid va ketonlarni Ni, Pt, Pd ishtirokida vodorod bilan qaytariladi:



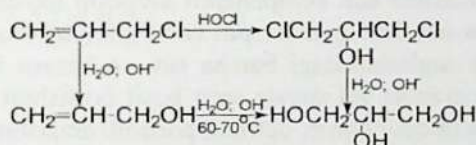
Glikollar bir atomli spirtlar kabi olinadi. To'yingan uglevodorodlarning digalogenli birikmalaridan yoki xlorgidrinlardan olinadi:



Alkenlardan oksidlab ham glikollar olish mumkin (Vagner reaksiyasi):



Glitserin 1779 yilda K. Sheyele tomonidan yog'ni ishqor bilan qo'rg'oshin oksidi ishtirokida gidroliz qilib olingan. Hozir sanoatda glitserinning ma'lum qismi yog'dan, asosiy qismi esa sintetik usul bilan allilxlorid yoki allil spirtidan olinadi:



Etil spirti. Etil spirti (etanol) insoniyat foydalanuvchi qadimiy organik birikmalardan biri bo'lib, muhim ahamiyatga ega. Etil spirti qo'llanilishi maqsadiga qarab turli mahsulotlardan – etilendan gidratatsiya orqali, shakarning fermentativ gidrolizi orqali, neftdan va turli boshqoqli ekinlardan olinadi. Spirtli ichimliklar ishlab chiqarish maqsadlarida spirt turli o'simliklardan ajratib olingan shakarning fermentativ gidrolizi orqali olinadi. Ichimliklarning xususiyati xomashyoning tabiati (bug'doy yoki arpa, uzum yoki qulupnay, malina, kaktus yoki momoqaymoqdan), gidroliz jarayonini amalga oshirish sharoiti, gidroliz mahsulotlarini ajratish usuli bilan bog'liq.

Tibbiyot nuqtai-nazaridan etil spirti narkotik moddalar qatoriga kiritilgan; boshqa spirtlarga nisbatan kam zaharli. Etil spirtining sanoat miqyosida katta masshtablarda foydalanilishi, muhim bir muammo yechimini topishni taqozo etadi: sanoatda qo'llaniluvchi spirt iste'mol uchun yaroqsiz bo'lishi kerak. Bu muammo spirtga *denaturat* – yoqimsiz ta'm beruvchi yoki uni zaharli qiluvchi moddalar qo'shish orqali hal etiladi. Bunday denaturatlarning yuzga yaqin turi bo'lib, bulardan metil spirti va aviatsiya benzini qo'shishdan keng foydalaniladi.

95 % spirt: azeotrop aralashma. Ichimlik spirtidan tashqari barcha etil spirti 95 % li suvli eritma holida ishlatiladi va 95 % spirt deyiladi. Sof (absolyut) spirt olish mumkin, ammo bunday spirt qimmat va zarur holatlarda ishlatiladi. Nima uchun aynan 95 % li? Etil spirti dastlab suvli aralashma holida olinadi; so'ngra bu aralashma fraksion haydash orqali ajratiladi. Barcha haydash usullarida bo'lgani kabi avval yengil uchuvchan, past qaynash haroratiga ega bo'lgan modda haydaladi. Etil spirti va suv aralashmasida etil spirtining qaynash harorati t_{qy} 78,3°C, suvniki esa 100 °C, 95

% spirt va 5 % suv aralashmasiniki esa 78,15 °C. Effektiv rektifikatsion kolonkalardan foydalanilganda avval 95 % li spirt, so'ngra spirtning konsentratsiyasi past bo'lgan oraliq fraksiya va undan so'ng suv haydaladi. Demak, 95 % li etil spirtini yanada konsentrlash rektifikatsion kolonkaning effektivligi bilan bog'liq emas.

Malumki, aralashmani haydash orqali ajratish, bug' tarkibi suyuqlik tarkibidan farq qilishi bilan bog'liq; bug' yengil uchuvchan komponentlarga boy. 95 % li spirt haydash orqali alohida komponentlarga ajratilishi mumkin emas, chunki bug' ham suyuqlik ham bir xil tarkibga ega; haydash vaqtida 95 % spirt individual bitta modda kabi xususiyat namoyon qiladi.

Bir xil tarkibli bug'lar hosil qiluvchi o'ziga xos xususiyatga ega bo'lgan suyuq aralashmalar *azeotrop*lar yoki *doimiy qaynovchi aralashmalar* deyiladi. 95 % li spirt ikki komponentdan iborat bo'lgani uchun *binar azeotrop* deyiladi.

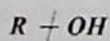
Absolyut spirt. *Absolyut spirt* deyiluvchi 100 % li etil spirtini boshqa uch komponentli azeotrop hosil qilish orqali olish mumkin. 75 % suv, 18,5 % etil spirti va 74 % benzoldan iborat aralashma – 64,9°Cda qaynaydigan (minimum qaynash haroratiga ega bo'lgan) azeotrop hosil qiladi. Misol uchun 150 gramm 95 % li etil spirti (141,5 gramm spirt va 7,5 gramm H₂O) va 74 gramm benzoldan iborat aralashmani ajratishni kuzataylik. Dastlab uch komponentli azeotrop haydaladi: bu azeotropning 100 grammi 7,5 gramm suv, 18,5 gramm spirt va 84 gramm benzol saqlaydi. Tajribalar orqali, dastlab bunday aralashmadagi barcha suv va benzol haydalishini, spirt esa qisman haydalib, 124 gramm sof suvsiz spirt hosil bo'lishini ko'rishimiz mumkin. Odatda, benzol ortiqcha miqdor olinib, uch komponentli aralashmani haydashdan so'ng binar azeotrop (*t_{qay}* 68,3°C) holida haydaladi va bu bilan yanada toza spirt olish imkoniyatiga ega bo'linadi. Ba'zi hollarda absolyut spirt tarkibidan suvning hatto izlarini yo'qotish talab etiladi. Bunga spirtni magniy metali bilan qayta ishlash orqali erishish mumkin; bunda suv erimaydigan Mg(OH)₂ga o'tadi va so'ng spirt haydab olinadi.

Kimyoviy o'zgarishlari, gidroksil va gidroksil guruhi vodorodi bo'yicha reaksiyalar. Spirtlarning kimyoviy xususiyatlari ulardagi funksional guruh – OH gidroksil guruhining mavjudligi bilan belgilanadi. Spirtlar kimyosini o'rganish bilan gidroksil guruhi mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan barcha birikmalar, qisman bo'lsada, oksigalogenidlar, oksikislotalar, oksialdegid-larning kimyoviy xususiyatlarini o'rganamiz.

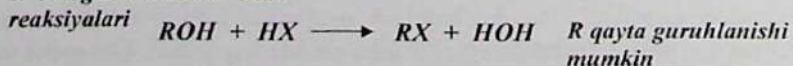
Spirtlarning reaksiyalarida ikki bog'lardan biri C – OH dan – OH- guruhining ajralishi yoki - OH dagi bog'ning uzulishini kuzatish mumkin. Bunday reaksiyalar almashinish, eliminirlanish kabi reaksiyalar bo'lishi mumkin.

Spirtlarning reaksiyalari

C – OH bog' uzulishi



1. Galogenvodorodlar bilan

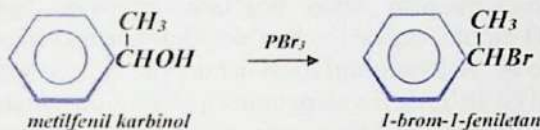
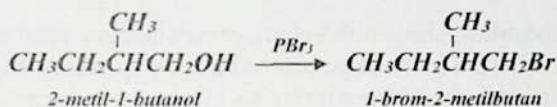


2. Fosfor-(III)-galogenidlar bilan reaksiyasi



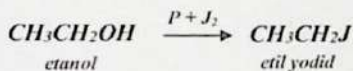
($PX_3 = PBr_3, PJ_3$)

Misollar

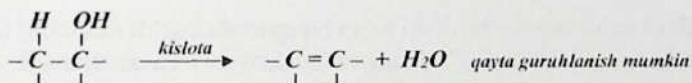


HX ning reaksiya qobiliyati: $HJ > HBr > HCl$

ROH ning reaksiya qobiliyati: *allil, benzil* > *uchlamch* > *ikkilamchi* > *birlamchi*

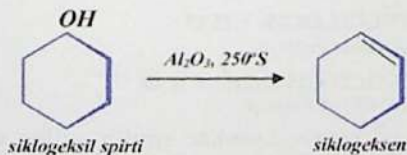
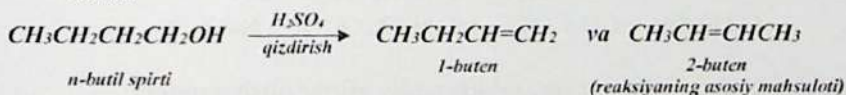


3. Degidratasiya



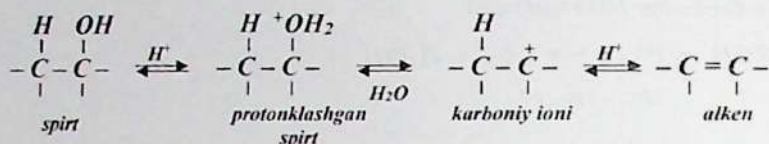
ROH ning reaksiya qobiliyati: *uchlamch* > *ikkilamchi* > *birlamchi*

Misollar



Degidratasiya. Mexanizmi. Degidratasiya jarayoni quyidagi bosqichlar orqali o'tadi:

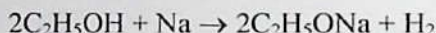
- 1) protonlashgan spirtning hosil bo'lishi ROH_2^+ ,
- 2) uning karbonyon ioni hosil qilib sekin dissotsiatsiylanishi
- 3) karbonyon ionidan tezda vodorod ionining ajralishi va alken hosil bo'lishi.



Kislota spirt molekulasining protonlashishiga olib keladi, protonlashgan spirt esa asos – suv molekulasini oson yo‘qotadi. Bu mexanizm protonlashgan spirtning E_N1-eliminirlanishi misoli hisoblanadi. Umumiy hollarda spirtlar va alkilgalogenidlarning eliminirlanishidagi asosiy farqini protonlashish bilan bog‘lash mumkin. Spirt protonlashish va oson ajraluvchi H₂O guruhi saqlashi uchun degidratlanish jarayoni kislota muhitida amalga oshirilishi kerak. E_N2-eliminirlanish uchun kuchli asos talab etilsada, substratdan karboniy ioni hosil bo‘lib dissotsiyalanguniga qadar hujum amalga oshishi kerak. Kuchli asos va kislota muhiti tabiiyki bir vaqtda mavjud bo‘lmaydi: har qanday asos spirtga nisbatan aynan spirt hisobiga oson protonlashadi.

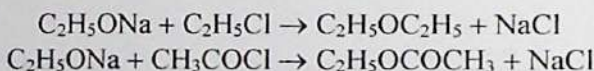
4. Faol metallar bilan reaksiyalari M = Na, K, Mg, Al va boshqalar.

Spirtlar natriy metali bilan reaksiyaga kirishib alkogolyatlarni hosil qiladi:

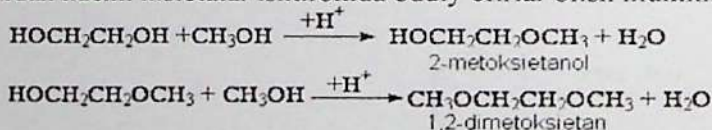


ROH ning reaksiya qobiliyati: CH₃OH > birlamchi > ikkilamchi > uchlamchi

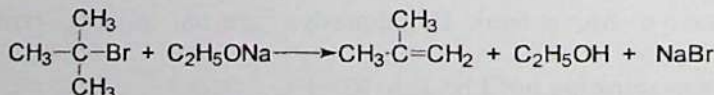
Alkogolyatlar kuchli asoslar bo‘lishi bilan bir qatorda kuchli nukleofil reagentlar hisoblanadi. Ular oson alkillanadi (Vilyamson reaksiyasi) va atsillanadi. Reaksiya natijasida oddiy va murakkab efirlar hosil bo‘ladi:



Glikollardan kuchli kislotalar ishtirokida oddiy efirlar olish mumkin:



Alkogolyatlar ta‘sirida galogenalkanlardan galogenvodorodlar ajralib, etilen va asetilen uglevodorodlar hosil bo‘ladi:



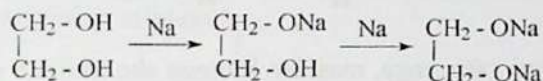
Spirtning tuzilishiga qarab S_N1 yoki S_N2 reaksiyaga kirishish qobiliyati quyidagi qatorda kamayib boradi:



Glikollarda suv va spirtlar kabi vodorod bog‘lari hosil bo‘lgani uchun qaynash haroratlari yuqori bo‘ladi. Glikollarda bitta yoki ikkita gidroksil guruhidagi vodorod

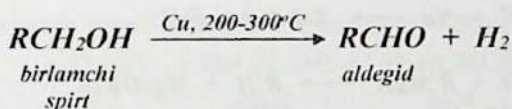
reaksiyaga kirishishi mumkin. Birinchi vodorodning almashishi ikkinchi gidroksil guruhning elektron oqseptor ioni ta'sirida oson boradi. Glikol etanolga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi.

Glikolyatlar quruq glikollarga metallar (Na, K, Mg, Al) ta'sir ettirib olinadi:

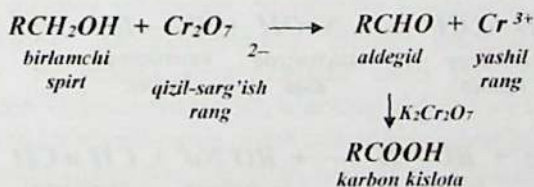


Spirtlarning okidlanishi. Spirtlarni oksidlanishidan hosil bo'luvchi birikmalarning tuzilishi, OH- guruhi bog'langan uglerod atomidagi vodorod atomlarining soni, ya'ni spirt birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi ekanligi bilan bog'liq. Spirtlarning oksidlanishidan aldegidlar, ketonlar, karbon kislotalar hosil bo'ladi.

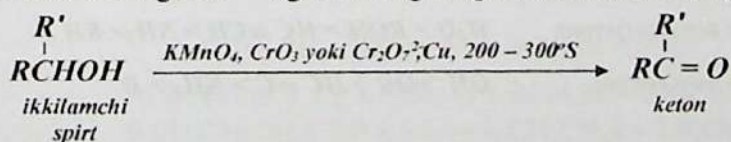
Birlamchi spirtlarni mis metali ishtirokida yuqori haroratlarda qizdirish orqali aldegidlarga RCHO o'tkazish mumkin. Uglerod -kislород qo'shbog' ikki vodorod atomlarining elimirlanishi natijasida (H_2 molekula holidi) hosil bo'lgani uchun bu jarayon *degidridlash reaksiyasi* deyiladi. Reaksiya spirt bug'larini $200 - 300^\circ\text{C}$ gacha qizdirilgan mis qirindilari to'ldirilgan quvur orqali o'tkazishga asoslangan. Aldegid - ta'sirlashmagan spirt aralashmasi sovitilgandan so'ng, haydash orqali ajratiladi:



Ba'zi birlamchi spirtlar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ta'sirida aldegidlargacha oksidlanadi. Aldegidlar spirtlarga nisbatan oson oksidlangani uchun (bunda karbon kislotalar hosil bo'ladi), ularning hosil bo'lishi bilan reaksiya muhitidan chiqarib olish talab etiladi.

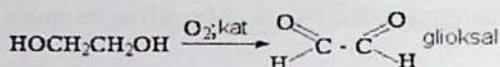


Ikkilamchi spirtlar kaliy permanganat yoki xrom oksidlari ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ suvli eritmasining muz sirka kislota dagi eritmasi, Cr_2O_3 ning piridin bilan aralashmasi va hokazo) ta'sirida ketonlar R_2CO hosil qilib oksidlanadi. Ketonning oksidlanishi maxsus sharoitlarda uglerod - uglerod bog'ning uzulishi bilan amalga oshadi.

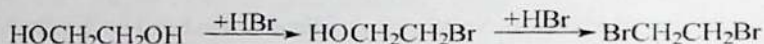


Uchlamchi spirtlar kislota ishtirokida tezda alkenlarga degidratlanadi va so'ng oson oksidlanadi; asos muhitida oksidlanmaydi.

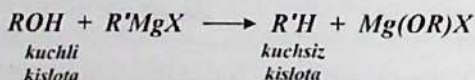
Glikollar oksidlanganda oxirgi mahsulot CO_2 va H_2O hisoblanadi, lekin glikolni gliksalgacha katalitik oksidlash usuli ham mavjud:



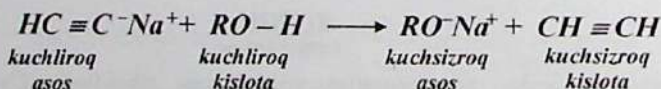
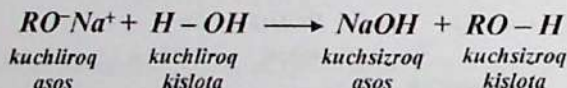
Gidrosil guruhni galogenga, masalan bromga almashtirish mumkin:



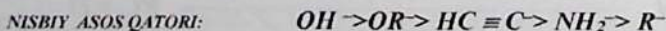
Spirtlar kislota sifatida. Spirtlar kuchli elektromanfiy element – kislorod bilan bog‘langan vodorod atomi saqlagani uchun, sezilarli kislota xususiyatini namoyon etishini taxmin qilish mumkin. O–H bog‘ning qutblanganligi nisbatan musbat zaryadlangan vodorodning ion holida ajralishini oson lashtiradi; boshqa tomondan, elektromanfiy kislorod qolgan elektron larning manfiy zaryadini oson taqsimlashi mumkin. Spirtlarning kislota ekanligini vodorod ajraladigan faol metallar bilan reaksiyalari yoki ularning tuzlardan (masalan, Grinyar reaktividan) kuchsiz kislota - uglevodorodlarni siqib chiqarishi isbotlaydi:



Spirtlar (metanoldan tashqari) – suvga nisbatan kuchsiz kislotalar, asetilen yoki ammiakka nisbatan kuchli kislotalar hisoblanadi.

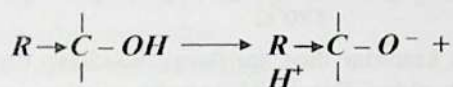


Nisbiy kislota lilik almashinish reaksiyalari orqali aniqlangan. Kislota va asos qatorida o‘zgarishlarni quyidagicha kengaytirish mumkin:



Spirtlar suvga nisbatan kuchsiz kislotalar bo‘lgani uchun alkogolyatlarni spirt va o‘yuvchi natriy (NaOH)dan sintez qilish mumkin emas: alkogolyatlar spirtlarni faol metallar (Na) bilan reaksiyasi orqali olinadi.

Spirtlar suvdan alkil guruhining mavjudligi bilan farq qiladi. Uning kislota liligi undagi qoldiq anionning manfiy zaryadni taqsimlash qobiliyati bilan bog'liq. Alkil guruhlari elektron larni uzatish qobiliyatiga ega bo'lgani uchun, u gidroksil ioni zaryadiga nisbatan manfiy zaryadni kuchaytiradi va anionni yanada barqarorlashtiradi. Shuning uchun alkil guruhining induktiv effekti spirtlarning – nisbatan kuchsiz kislota (suvga nisbatan) ekanligini ta'minlaydi.



*R elektronlar uzatadi:
zaryadni oshiradi, ionni
beqarorlashtiradi, kislota
xususiyatini susaytiradi*

R – elektron lar uzatadi, zaryadni oshiradi, ionni beqarorlashtiradi, kislota ning nisbatan kuchsiz bo'lishini ta'minlaydi. Induktiv effekt o'zgarishi alkil guruhining tuzilishi bilan bog'liq. Eng katta induktiv effektga uchta alkil guruhi bo'lgan uchlamchi-spirit ega bo'lishi kerak (bunda OH- guruhi bilan bog'langan uglerod ga uchta alkil guruhi elektron lar uzatadi). Spirtlar kuchsiz kislotalardir.

Spirtlarning kislota liligi: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{birlamchi} > \text{ikkilamchi} > \text{uchlamchi}$

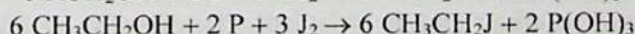
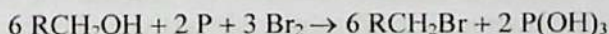
Spirit:	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CHOH}$
pK _a :	15,2	15,8	16,9	19,2

(suvdagi eritma uchun)

Eng kuchlisi metanol hisoblanadi.

Spirtlar asosidagi sintezlar. Spirtlar uglerod skeletini saqlab qolgan holda muhim birikmalar sintez qilishda ishlatiladi. Spirtlardan foydalanib, boshqa ko'plab alifatik birikmalarni: alkanlar, alkilgalogenidlar, efirlar, aldegidlar, ketonlar, kislotalar, murakkab efirlar va boshqa mahsulotlarni olish mumkin. Spirtlardan olingan alkilgalogenidlardan Grinyar reaktivini, ularning aldegid va ketonlar bilan reaksiyasi orqali esa murakkab spirtlarni sintez qilish imkoniyati yaratiladi. Murakkab spirtlardan foydalanib murakkab aldegidlar, ketonlar, kislotalar, galogenidlar, alkenlar, alkanlar va boshqalar olish mumkin.

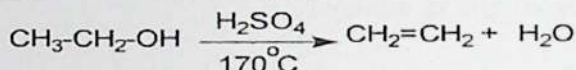
Alkilgalogenidlar spirtlarga galogenvodorodlar yoki fosforgalogenidlar ta'sir ettirib olinadi. Bu maqsadda fosforgalogenidlari ko'proq qo'llaniladi, chunki bunday sharoitda qayta guruhlanish kuzatilmaydi.



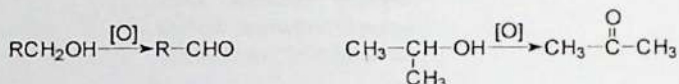
Toza holdagi alkil xloridlarni olishning eng yaxshi usuli spirtlarni tionilxlorid bilan reaksiyasi hisoblanadi. Reaksiya tez va qo'shimcha mahsulot hosil qilmasdan boradi:



Alkenlar spirtlarni to'g'ridan-to'g'ri degidratlash orqali yoki oraliq alkilgalogenidlarni degidrogalogenlash orqali hosil qilinishi mumkin; qayta guruhlanishning oldini olish maqsadida qo'shimcha bosqichni o'z ichiga olishga qaramasdan degidrogalogenlash usulidan foydalaniladi.

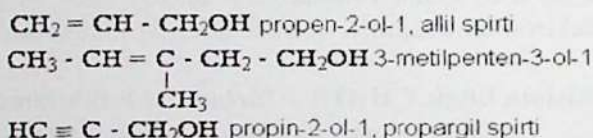


Murakkab aldegidlar va ketonlar mos spirtlarni oksidlash orqali hosil qilinadi. Birlamchi spirtlar oksidlanib aldegidlarni, ikkilamchi spirtlar esa ketonlarni hosil qiladi.



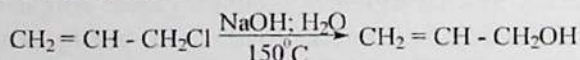
Glitserin ham spirtlarga xos bo'lgan barcha reaksiyalarga kirishadi.

To'yinmagan spirtlar. Allil spirti. To'yingan spirtlar tarkibida qo'shbog' yoki uchbog' bo'lishi mumkin va ular quyidagicha nomlanadi:

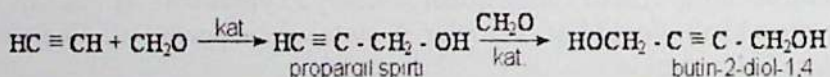


To'yinmagan spirtlarni to'yingan spirtlarning olinish usullari bo'yicha olish mumkin.

Allil spirti sanoatda allil xloriddan olinadi:



Mis atsetilenidi ishtirokida suvli eritmada bosim ostida atsetilen va formaldegid reaksiyalaridan foydalanib spirtlar (V.Reppe) olinadi:



Spirtlarning ishlatilishi. Spirtlar orasida metil va etil spirtlarning ahamiyati katta. Metil spirti asosan chumoli aldegidi ishlab chiqarishda, erituvchi sifatida, turli molekular tarkibiga metil guruhini kiritishda, metil-, dimetil- va trimetilamin olishda ishlatiladi.

Etill spirti erituvchi sifatida, butadien-1,3 olishda va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Propil-, izopropil-, butil spirtlar sirt aktiv birikmalar olishda, aldegid va ketonlar, murakkab efirlar olishda ishlatiladi. Plastmassalar olishda, erituvchi sifatida va boshqa sohalarda keng ko'lamda ishlatiladi.

To'yinmagan spirtlar organik sintezda (propargil spirti), parfyumeriya sanoatida (geraniol, lenalol) keng ko'lamda ishlatiladi. Allil spirtidan sanoatda gliserin ishlab chiqarishda va karbon kislotalarning allil efirlarini olishda foydalaniladi.

Ko'p atomli spirtlar (etilenglikol) erituvchilar sintez qilishda, avtomobil va traktor dvigatellari uchun antifriz (etilenglikol, glitserin) sifatida ishlatiladi.

Oddiy efirlar. Spirt molekulasidagi vodorodning uglevodorod qoldig'iga almashishidan hosil bo'lgan birikmalarga oddiy efirlar deb aytiladi. Bunda uglevodorod qoldig'i bir xil (R-O-R) yoki har xil (R-O-R') bo'lishi mumkin.

Oddiy efirlarni quyidagicha nomlanadi:

$C_2H_5-O-C_2H_5$ dietil efiri; etoksietan;

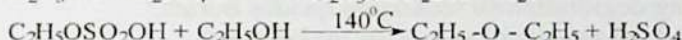
CH_3-O-CH_3 dimetil efiri; metoksimetan;

$CH_3-CH_2-O-CH_3$ metiletil efiri, metoksietan va hokazo.

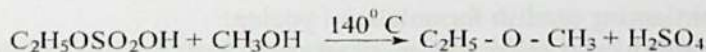
Oddiy efirlar natriy alkogolyatlarni galoidalkillari bilan reaksiyasidan olinadi (Vilyamson usuli):



Eng muhim efir bo'lgan dialkil efirni etil spirtiga ortiqcha miqdordagi sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi:



Reaksiyaning ikkinchi bosqichida boshqa spirt ta'sir ettirilsa aralash efir hosil bo'ladi:



Agar spirt $300^\circ C$ da Al_2O_3 ta'sirida qizdirilsa suv chiqib ketib, oddiy efir hosil bo'ladi:

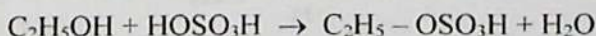


Dietil efir metallorganik sintezlarda va tibbiyotda keng qo'llaniladi. Diizopropil efiri va metil- uchlamchi-butil efirlari benzinning sifatini oshirishda antidetanator sifatida ishlatiladi.

Murakkab efirlar eterifikasiya reaksiyasi bilan, ya'ni spirtga kislota ta'sir ettirish yo'li bilan olinadi.



Eterifikasiya reaksiyasi sulfat kislota ishtirokida boradi va qaytar reaksiyadir. Murakkab efir suv molekulasini biriktirib olib, spirt bilan organik kislotaga o'tadi. Bu reaksiya gidrolizlanish, boshqacha aytganda *sovunlanish reaksiyasi* deb ataladi va murakkab efirlarning eng ahamiyatli xususiyati hisoblanadi. Eterifikasiya reaksiyasi sulfat kislota ishtirokida ikki bosqichda boradi. Sulfat kislota dastlab spirt bilan nordon murakkab efir hosil qiladi, so'ngra bu efir organik kislota bilan reaksiyaga kirishadi:





Murakkab efirlar jumlasiga o'simlik va hayvon yog'lari kiradi. Glitserin va yuqori molekulyar kislotalarning murakkab efirlari *yog'lar* deb ataladi. Yog'lar tarkibiga ko'pincha palmitin $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, stearin $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, olein $-\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, linol $-\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$, linolen $-\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ kislotalar kiradi. Tabiiy yog'lar tarkibiga ko'pincha molekulasida juft sonli uglerod atomi bo'lgan va tarmoqlanmagan uglerod zanjirli kislotalar kiradi.

Gidrolizlanish (sovunlanish) reaksiyasi yog'lar uchun xos reaksiyadir. Yog'lar o'yuvchi ishqorlar ta'sirida gidrolizlansa, sovun hosil bo'ladi. Sovunlar qattiq hamda suyuq bo'ladi. Yuqori molekulyar kislotalarning (C_{16} - C_{18} kislotalar) natriyli tuzlari qattiq, kaliyli tuzlari esa suyuq bo'ladi. Suyuq sovun ko'pincha tibbiyotda ishlatiladi.

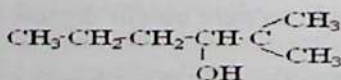
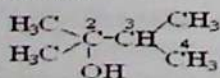
Nazorat savollari

1. Nimaga asosan spirtlarni birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarga bo'linadi?
2. Birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarni qaysi reaksiya yordamida farqlash mumkin?
3. Spirtlarning degidratlanish reaksiyasi qanday boradi?
4. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ tarkibli spirtning izomerlari soni nechta?
5. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ tarkibli spirtlarning izomerlarini sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
6. Quyidagi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing:
a) izoamil spirti; b) allil spirti; c) 2-metilgeksanol-3; d) 2,3-dimetilbutanol-2.
7. Quyidagi to'yinmagan spirtlarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang:
a) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$; b) $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
d) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.
8. Allil spirti, butandiol-1,3, geksantriol-1,3,4 larning tuzilish formulalarini yozing.
9. Glitserinni nitrolash reaksiyasini yozing va hosil bo'lgan moddani nomlang.
10. Etilenglikolning sirka kislota si bilan sulfat kislota ishtirokida boradigan reaksiyasini yozing.
11. Oddiy efirlar qanday moddalar hisoblanadi?

SPIRTLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

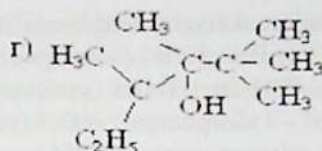
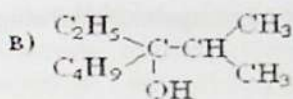
- 1 - masala. Quyidagi moddalarni halqaro nomenklaturada nomlang:
a) dimetilizopropil karbinol; b) propilizopropil karbinol;
v) etilbutilizobutilxor karbinol; g) metil- ikkilamchi butil-uchlamchi butil karbinol.

Yechish:



2, 3 - dimetil butanol - 2

2 - metil geksanol - 3

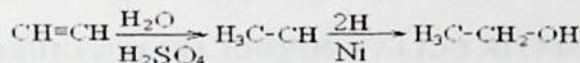
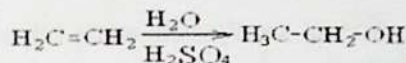


2 - metil, 3 - etilheptanol - 3

2, 2, 3, 4 - tetrametilheksanol - 3

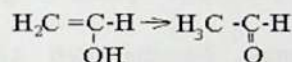
2 - masala. Etil spirtini etilen va asetilendan olish reaksiyasini yozing.

Yechish:



3 - masala. Eltekov qoidasini vinil spirtining izomerlanishi misolida tushuntiring.

Yechish: Eltekov qoidasi: to'yinmagan spirtlarda uglerod atomi bir vaqtda qo'shbog va gidroksil guruhi bilan bog'lansa, juda ham beqaror bo'ladi. U darhol izomerlanadi:



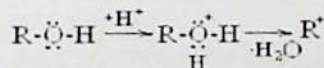
vinil spirti

sirka aldeidi

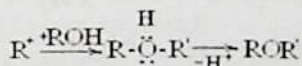
4 - masala. Kislota li muhitda ikkita molekula spirtidan efir hosil bo'lish reaksiyasining mexanizmini ko'rsating.

Yechish:

1) Proton spirtidagi kislorodning juftlashgan elektron lari bilan oksoniy ionini hosil qiladi:



2) Hosil bo'lgan karbokation ikkinchi spirt molekulasini bilan ikkilamchi oksoniy ionini hosil qiladi:



Mustaqil bajarish uchun masalalar

1. Quyidagi spirtlarning formulalarini yozing va Jeneva nomenklaturasi bo'yicha nomini ayting:
metilkarbinol; metiletil - izopropilkarbinol; diizopropil - karbinol; etilenglikol.
2. Sirka kislota ning quyidagi spirtlar bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari tenglamalarini yozing:
propanol-1; propantriol; 3 - metil - 2 - butanol.
3. Quyidagi spirtlarning oksidlanish reaksiyasi tenglamasini yozing: etanol; propanol-2; pentanol-2.
4. Allil spirtining ushbu moddalar: Na, HBr, CH₃COOH bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing.
5. Etil spirtining olinishiga misollar yozing.

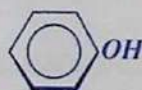
- Ushbu moddalar orasidagi reaksiyalar tenglamasini yozing va olingan spirtlarning nomini ayting: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH}$ (suvdagi eritmasi);
 $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH}$ (suvdagi eritmasi);
 2 - metil - 4 xlorpentan + KOH (suvdagi eritmasi);
 1, 2, 3 - trixlorpropan + KOH (suvdagi eritmasi).
- Glyukozadan etil spirt olish reaksiya tenglamasini yozing.
- Etandiolning oksidlanish reaksiyasi tenglamasini yozing. Hosil bo'ladigan mahsulotlarning nomini ayting.
- Gliserinning sirka kislota, nitrat kislota va o'yuvchi natriy bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari tenglamalarini yozing.

AROMATIK UGLEVODORODLARNING GIDROKSILLI HOSILALARI. FENOLLAR

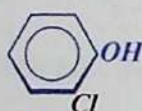
Fenol va uning gomologlari. Naftollar. Aromatik oksibirikmalar ikkiga – fenollar va aromatik spirtlarga bo'linadi. Fenollarda gidroksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog'langan bo'ladi. Aromatik spirtlarda gidroksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo'ladi.

Tuzilishi va nomenklaturasi. Fenollar deb ArOH umumiy formula bilan ifodalanuvchi birikmalarga aytiladi, bunda Ar- fenil, almashingan fenil yoki boshqa aril guruhlari (masalan: naftil). Fenollar spirtlardan OH- guruhi aromatik halqadagi sp^2 - gibridlangan uglerod atomi bilan bog'langanligi orqali farqlanadi.

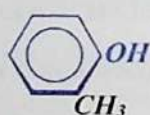
Fenollar bu sinf birikmalarining eng oddiysi – *fenol* asosida nomlanadi. Metil fenollar uchun maxsus nomlar – *krezollar* nomi mavjud. Ba'zan fenollar *oksibirikmalar* deb ham nomlanadi.



fenol



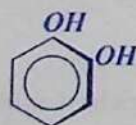
o-xlorfenol



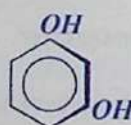
o-krezol



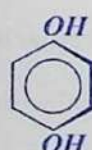
p-oksibenzoyl kislota



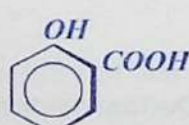
pirokatexin



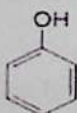
rezorsin



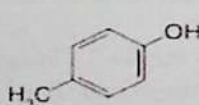
gidroksinon



salisil kislota

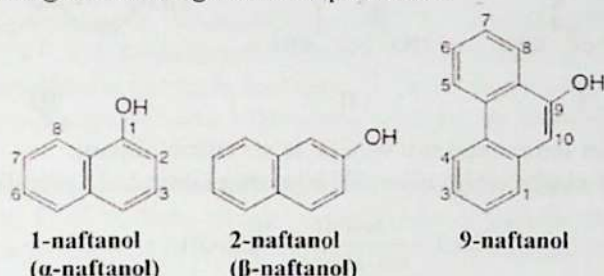


Fenol



4-metilfenol (a fenol)

Fenollar ham spirtlar kabi OH- guruhi saqlaydi va ular ba'zi holatlarda bir-biriga o'xshash; spirtlarni ham, fenollarni ham oddiy yoki murakkab efirlarga o'tkazish mumkin. Lekin kimyoviy xossalariidagi va olinish usullaridagi ko'plab farqlar bu birikmalarni ikki sinfga bo'lib o'rganishni taqozo etadi.



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



Fenollarning «yenol» shaklda mavjud bo'lishiga sabab, ularda tutashishning «keton» shakldagiga qaraganda «yenol» shakli yuqori darajada bo'lishi hisoblanadi.

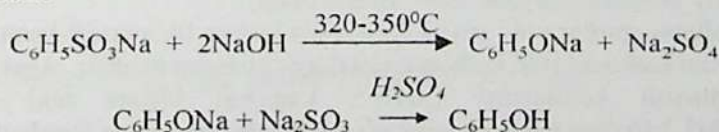
Gidrosil guruhining soniga qarab, fenollar bir va ko'p atomli fenollarga bo'linadi. Fenollarni nomlashda empirik nomenklaturadan foydalaniladi yoki ularni tegishli aromatik uglevodorodlarning hosilalari deb qaraladi.

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

Fizik xossalari. Fenol – 43°Cda suyuqlanadigan, 181 °Cda qaynaydigan kristall modda, suvda qiyin eriydi. Suv bug'i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. Suvda 15 °Cda 8% eriydi. Suv bilan 16°C da suyuqlanadigan kristallgidrat hosil qiladi, zaharli. O'tkir hidga ega. Teriga tegsa kuydiradi.

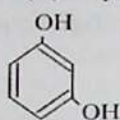
Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Fenol va uning gomologlari toshko'mir smolasining 180-230°Cda qaynaydigan bo'lagidan ajratib olinadi. Texnikada fenol toshko'mir qatronidan hamda izopropilbenzoldan olinadi. Fenollarni sintez yordamida olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan.

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

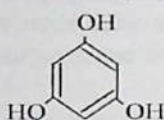


Bu usul yaqin yillargacha sanoatda keng qo'llanilgan. Ishqor sifatida o'yuvchi kaliydan foydalanilganda yaxshi natijalar olinadi. Fenolning hosil bo'lish unumi sulfolash uchun olingan benzolga nisbatan 60-70 % ni tashkil etadi. Jarayonni avtoklavda yoki

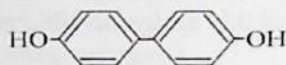
oddiy reaktorlarda olib borish mumkin. Bunda qo'shimcha mahsulot sifatida rezotsin (I), florigyulsin (II) va p, p-dioksidifenil (III) hosil bo'ladi:



I



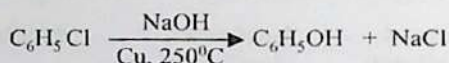
II



III

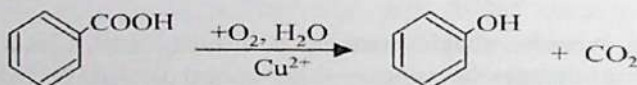
Natriy fenolyatdan fenol unga suv va CO_2 ta'sir ettirib olinadi.

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



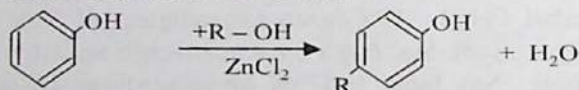
Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan xlor qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayonni o'yuvchi natriyning 8 % li eritmasi yordamida $250-300^\circ\text{C}$ va 200 atm (2·10Pa) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

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

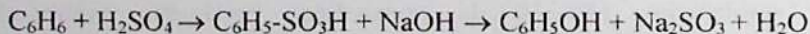


Bu jarayonda oraliq modda sifatida salisil kislota hosil bo'lishi aniqlangan.

4. Fenolning gomologlari fenolni bir atomli spirtlar bilan katalizatorlar ishtirokida alkillab olinadi. Bunda alkilfenollar bilan (C-alkillash mahsuloti) birga fenolning oddiy efirlari (o-alkillash mahsuloti) ham hosil bo'ladi:



5. Benzoldan olish uchun benzol sulfolanadi va ishqor bilan qizdiriladi:



Kimyoviy o'zgarishlari, gidroksil va gidroksil guruhi vodorodi bo'yicha reaksiyalar. Fenollar gidroksil guruhi yoki aromatik halqa vodorodlari hisobidan turli kimyoviy jarayonlarga juda oson kirisha oladi.

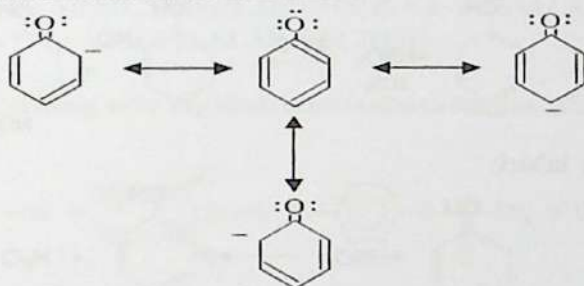
1. Fenollarni spirtlar yoki suvga qaraganda kislota lik xossasi katta. Ularning kislota lik xossasi karbonat yoki karbon kislotalarga nisbatan kuchsiz. Agar sirka kislota ning dissosialanish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislota niki $4,9 \cdot 10^{-16}$ bo'lsa, fenolniki $1,3 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Fenollar o'yuvchi ishqorlar bilan fenolyatlarni hosil qiladi, ammo ular natriy karbonatdan CO_2 ni siqib chiqara olmaydi. Aksincha, fenollar fenolyatlardan karbonat kislota yordamida ajratib olinadi:



Fenol ishqor eritmasida oson eriydi: $\text{ArOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ArONa} + \text{H}_2\text{O}$

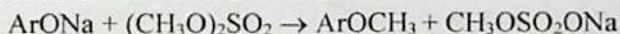
Bu reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroakseptor guruhlar (masalan, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va boshqalar) bo'lsa, ular ta'sirda fenollarning kislota lik xususiyati keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissosialanish konstantasi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

Fenollar kislota lik xossasining spirtlarnikiga qaraganda katta bo'lishiga sabab, fenolyat anionining hosil bo'lishi alkogolyat anioniga qaraganda energetik jihatidan oson bo'lishi hisoblanadi. Fenolyat anionida zaryad delokallasishi mumkin. Fenolyat anioni quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:



Temir fenolyati kompleks xarakterga ega bo'lib, siyohrangga ega.

2. Fenolyatlarga galogenalkanlar mis kukuni ishtirokida ta'sir ettirilganda fenolning oddiy efilari hosil bo'ladi:



3. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efilarini olish uchun fenolyatlarga kislota galoidangidridlari ta'sir ettiriladi:

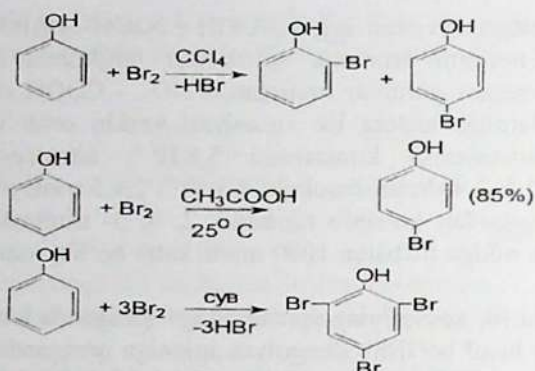


4. Fenol rux kukuni bilan qo'shib haydalganda benzol hosil bo'ladi:

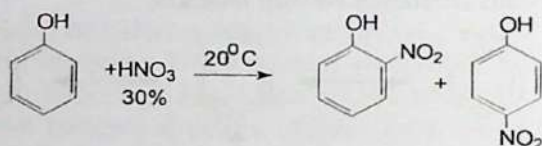


5. Fenolning aromatik yadrosi reaksiyalari:

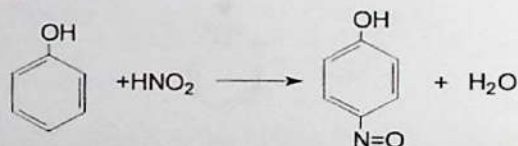
a) Galoidlash:



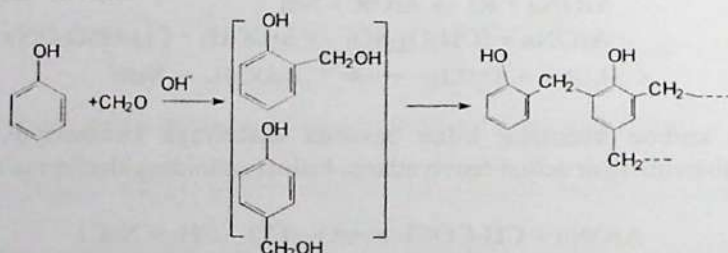
b) Nitrolash:



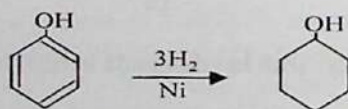
6. Nitrit kislota ta'siri:



7. Fenolning formaldegid bilan kondensasiyalanishi natijasida fenol - formaldegid smolalar hosil bo'ladi:



8. Fenolga katalizatorlar ishtirokida vodorod ta'siridan siklogeksanol hosil bo'ladi:



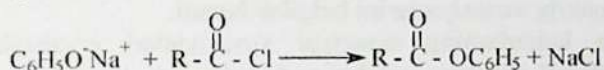
Siklogeksanol kapron, neylon kabi sun'iy tolalar ishlab chiqarishda asosiy xomashyolardan biri bo'lib xizmat qiladi.

Fenol fenolformaldegid smolalar olishda, tabobatda dori-darmonlar ishlab chiqarishda, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Fenollarning efilari

barqaror birikmalar bo'lib, dezinfeksiyalovchi modda sifatida ishlatiladi. Pirokatexin va gidroksinon fotografiyada ishlatiladi.

Nazorat savollari

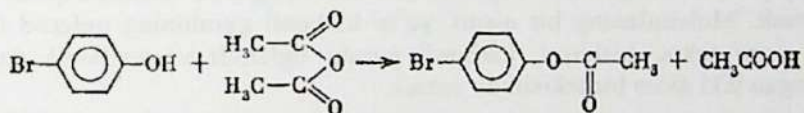
1. *n*-toluolsulfokislota dan *n*-krezol olish reaksiyasini yozing.
2. Quyidagi reaksiya mexanizmini tushuntiring:



3. Fenoldan *p*-bromfenol olish reaksiyasi mexanizmini yozing.
4. Fenoldan siklogeksanol olish reaksiyasi tenglamasini yozing.

FENOLLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

- 1 - masala. *p*-bromfenolning sirka angidridi bilan reaksiya tenglamasini yozing.
Yechish:



Mustaqil bajarish uchun masalalar

1. Quyidagi spirtlarning oksidlanish reaksiyasi tenglamasini yozing: etanol; propanol-2; pentanol-2.
4. Allil spirtining ushbu moddalar: Na, HBr, CH₃COOH bilan reaksiyalari tenglamalarini yozing.
5. Etil spirtining olinishiga misollar yozing.
6. Ushbu moddalar orasidagi reaksiyalar tenglamasini yozing va olingan spirtlarning nomini ayting: CH₃-CH₂Br + KOH (suvdagi eritmasi); CH₂Br-CH₂Br + KOH (suvdagi eritmasi); 2-metil-4-xlorpentan + KOH (suvdagi eritmasi); 1, 2, 3-trixlorpropan + KOH (suvdagi eritmasi).
7. Glyukozadan etil spirt olish reaksiya tenglamasini yozing.
8. Etandiolning oksidlanish reaksiyasi tenglamasini yozing. Hosil bo'ladigan mahsulotlarning nomini ayting.
9. Gliserinning sirka kislota, nitrat kislota va o'yuvchi natriy bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari tenglamalarini yozing.

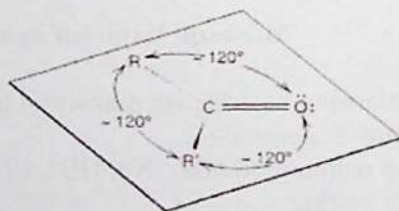
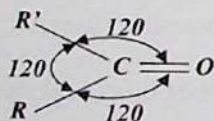
KARBONILLI BIRIKMALAR. ALDEGID VA KETONLAR

Tuzilishi. Aldegidlar – $RCHO$, ketonlar esa $RR'CO$ umumiy formulalar, to'yingan aldegid va ketonlar $C_nH_{2n}O$ umumiy formula bilan ifodalanuvchi birikmalardir. R va R' guruhlar alifatik yoki aromatik bo'lishi mumkin.

Aldegidlar ham ketonlar ham karbonil guruhi $C=O$ saqlaydi va shuning uchun ularni *karbonilli birikmalar* deyiladi. Karbonil guruhining mavjudligi aldegid va ketonlarning kimyoviy xususiyatlarini belgilab beradi.

Aldegid va ketonlarning aksariyat xususiyatlari o'xshash, lekin aldegid molekulasida karbonil guruhiga qo'shni vodorod atomi, keton molekulasida esa ikki radikal mavjud. Tuzilishdagi bunday farq: a) aldegidlarning oson oksidlanishini; b) aldegidlarning ketonlarga nisbatan nukleofil birikish reaksiyalarida faol ekanligini ko'rsatadi.

Karbonil guruhining tuzilishi quyidagicha: karbonil guruhidagi uglerod atomi uchta qo'shni atomlar bilan δ -bog'lar orqali bog'langan; bu bog'lar hosil bo'lishida sp^2 - orbitalar ishtirok etgani uchun, ular bir tekislikda o'zaro 120° ($2,094$ rad) burchak ostida joylashadi. Uglerod atomidagi p -orbital kislorod atomidagi p - orbital bilan o'zaro qoplanishi natijasida π -bog' hosil bo'ladi va uglerod -kislorod qo'shnbog' orqali bog'lanadi. Molekulaning bir qismi, ya'ni karbonil guruhining uglerod ini qamrab olgan qismi tekis; kislorod, karbonil guruhi uglerodi va karbonil guruhi bilan bog'langan ikki atom bir tekislikda yotadi.

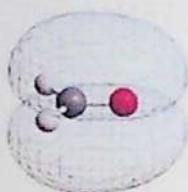
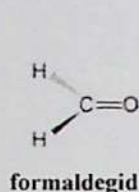


$C=O$ qo'shnbog'ni bog'lovchi elektronlar elektromanfiyligi bir-biridan katta farq qiluvchi atomlarni bog'lab turadi, shuning uchun ular teng taqsimlanmagan, jumladan qo'zg'aluvchan π -bulut elektromanfiyligi katta bo'lgan kislorod atomi tomon kuchli siljigan.

Nomenklaturasi. Aldegidlarning empirik nomlari karbon kislota nomidagi kislota so'zini aldegid so'zi bilan almashtirilib hosil qilinishi bizga ma'lum.

IUPAC nomenklaturasida aldegidlarni nomlashda umumiy qonuniyatlar saqlanib qoladi: eng uzun uglerod zanjiri asos ushbu zanjir tarkibiy qismi bo'lishi kerak va bu guruh -alqo'shimchasi bilan farqlanadi. Zanjirdagi o'rinsosarlarning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi, bunda karbonil guruhi uglerodi 1-C deb qabul qilinadi, Karbon kislotalardagi 2-C atomi empirik nomidagi α -uglerod atomiga mos keladi.

Eng oddiy alifatik ketonning empirik nomi *atseton*. Boshqa alifatik ketonlar uchun empirik nomlari karbonil guruhi asosida quriladi; karbonil guruhi $>C=O$ keton deb olinib radikallarning nomidan so'ng o'qiladi. Karbonil guruhi benzol halqasi bilan bog'langan ketonlar fenonlar deyiladi.



Formaldegidning
bog'lovchi
molekulyar orbitali
 π bog'ning elektron
jufti ikkala bo'lakni
ham egallaydi

12.1-rasm. Karbonil guruhining qutblanganligi

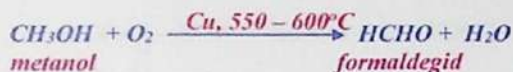
Karbonil guruhining qutblanganligi, aldegid va ketonlar molekulasining qutblanganligini ta'minlaydi, shuning uchun ular molekulyar massasi teng qutblanmagan birikmalarga nisbatan yuqori haroratlarda bug'lanadi. Faqatgina uglerod atomlari bilan bog'langan vodorod atomlari saqlagani uchun vodorod bog'lanish hosil qila olmaydi, shuning uchun ularning bug'lanish harorati mos spirt va yoki karbon kislotalarnikidan past. Taqqoslash uchun n-moy aldegidining ($t_{qay}=76^{\circ}C$) va metiletilketonning ($t_{qay}=35^{\circ}C$), n-pentan ($t_{qay}=36^{\circ}C$), dietil efiri ($t_{qay}=35^{\circ}C$), n-butyl spirti ($t_{qay}=118^{\circ}C$) va propion kislotalar ($t_{qay}=141^{\circ}C$) bilan qaynash haroratlari ko'rish mumkin. Quyi aldegid va ketonlar suvda yaxshi eriydi va bu erituvchi modda orasida vodorod bog'ning hosil bo'lishi bilan izohlanadi; C_5 bo'lgan karbonilli birikmalarning eruvchanligi keskin yomonlashadi. Aldegid va ketonlar organik erituvchilarda yaxshi eriydi (12.1 - jadval).

12.1 - jadval

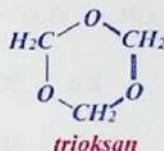
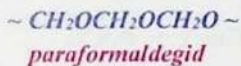
Aldegid va ketonlarning fizik xossalari

Formula	Name	mp ($^{\circ}C$)	bp ($^{\circ}C$)	Solubility in Water
HCHO	Formaldehyde	-92	-21	Very soluble
CH ₃ CHO	Acetaldehyde	-125	21	∞
CH ₃ CH ₂ CHO	Propanal	-81	49	Very soluble
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	Butanal	-99	76	Soluble
CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Pentanal	-92	102	Slightly soluble
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	Hexanal	-51	131	Slightly soluble
C ₆ H ₅ CHO	Benzaldehyde	-26	178	Slightly soluble
C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	Phenylacetaldehyde	33	193	Slightly soluble
CH ₃ COCH ₃	Acetone	-95	56.1	∞
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	Butanone	-86	80	Very soluble
CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	2-Pentanone	-78	102	Soluble
CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	3-Pentanone	-39	102	Soluble
C ₆ H ₅ COCH ₃	Acetophenone	21	202	Insoluble
C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	Benzophenone	48	306	Insoluble

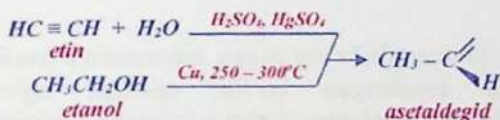
Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Formaldegid metil spirtini havo kislorodi bilan katalizator ishtirokida oksidlab olinadi.



Formaldegid gaz holatida bo'lib ($t_{\text{qay}}=21^\circ\text{C}$), odatda suvli eritma holida (formalin), $(\text{CH}_2\text{O})_n$ yoki trioksan $(\text{CH}_2\text{O})_3$ holida ishlatiladi. Agar quruq holatda foydalanish talab etilsa, masalan Grinyar reaksiyasida, paraformaldegid yoki trioksanni qizdirish kerak bo'ladi.

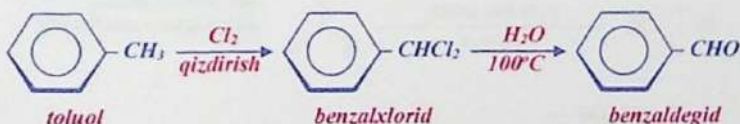


Atsetaldegid atsetilenning gidratatsiyasi yoki etil spirtini degidratatsiyasi orqali hosil qilinadi.



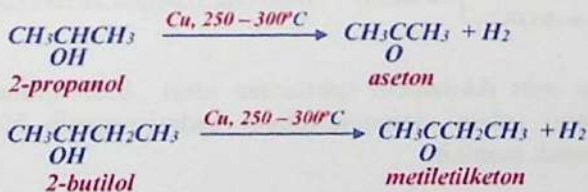
Sintez qilinayotgan atsetaldegidning asosiy qismi, sirka kislota olish uchun sarflanadi. Atsetaldegid ko'pincha trimer shaklida (paraldegid $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$) saqlanadi.

Benzaldegid toluoldan yon zanjir bo'yicha xlrlash va hosil bo'luvchi oraliq mahsulot benzolxloridni gidrolizi orqali olinadi.

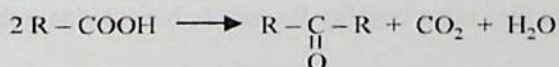
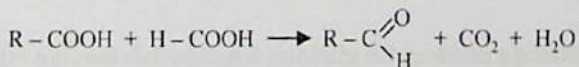


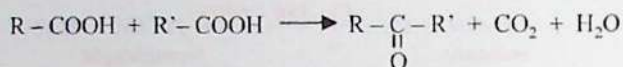
Bu usul aromatik aldegidlarni laboratoriya sharoitida olishning umumiy usulidir.

Muhim erituvchilar – atseton va metiletilketon – mos spirtlarni degidratlash orqali hosil qilinadi.

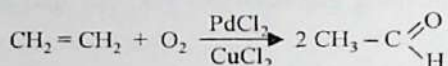
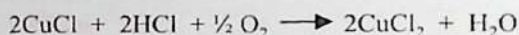


Aldegid va ketonlar kislotalar va ularning aralashmasini $400-450^\circ\text{C}$ va ThO_2 , MnO_2 , CuO , ZnO ishtirokida pirolizga uchratib olinishi mumkin.

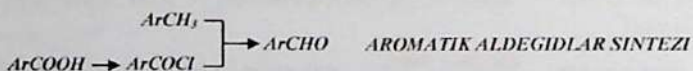
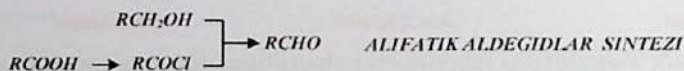
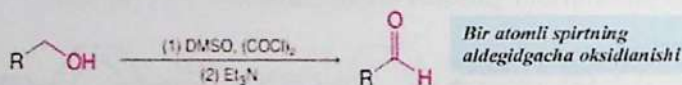




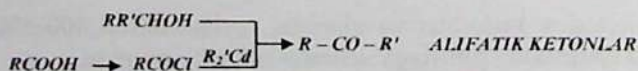
Hozirgi vaqtda sirka aldegid etilenni katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Katalizator sifatida $PdCl_2$ ishlatiladi.



Aldegid va ketonlar sintez qilishning ayrim laboratoriya usullari oksidlash yoki qaytarish reaksiyalariga asoslangan bo'lib, spirtlar, uglevodorodlar yoki xlorangidridlardan aldegid va ketonlarga o'tish yo'llaridir. Dastlabki xomashyoning mavjudlik omili alifatik aldegidlar sintezida muhim ahamiyat kasb etadi: bunda spirtlar yoki xlorangidridlardan foydalanilganda uglerod skeleti o'zgarmaydi; aromatik aldegidlar sintez qilishda esa metilarenlar yoki xlorangidridlar muhim o'rin tutadi.



Alifatik ketonlar mos ikkilamchi spirtlardan oson hosil qilinadi. Murakkab alifatik ketonlar sintezi uchun xlorangidridlarni kadmiyorganik birikmalar bilan reaksiyasidan foydalanish mumkin.

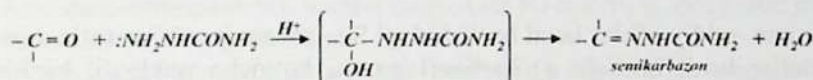
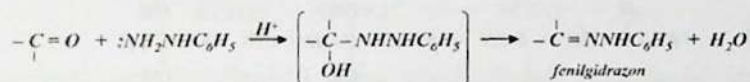
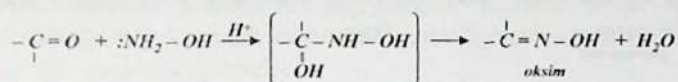


Ketonlar olishda atsetosirka efiridan foydalanish tavsiya etiladi.

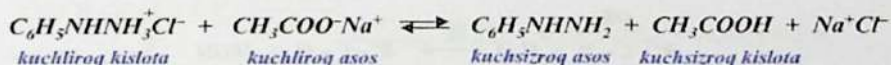
Kimyoviy o'zgarishlari. Aldegid va ketonlarning kimyoviy xususiyatlari karbonil guruhining mavjudligi bilan bog'liq. Bu guruh, birinchidan nukleofil hujum markazi



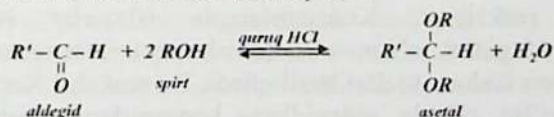
Ammiak va uning hosilalarining birikishi. Ammiak va uning hosilalarining karbonil guruhiga birikishidan aldegid va ketonlar xususiyatlarini o'rganish hamda farqlashda foydalaniladi. Bu hosilalar dastlabki adduktdan suv molekulasining eliminirlanishi natijasida hosil bo'luvchi uglerod -azot qo'shbog' saqlaydi. Masalan:



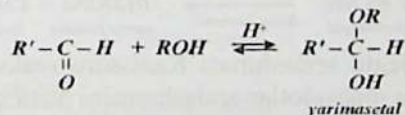
Ammiak hosilalari ammiak kabi asos hisoblanadi va kislotalar bilan tuz hosil qiladi: gidroksil amin $HONH_3^+Cl^-$, fenilgidrazin $C_6H_5NHNH_3^+Cl^-$ va semikarbazid $NH_2CONHNH_3^+Cl^-$ tuzlari. Bu tuzlar erkin asoslardan farq qilib havo kislorodi bilan qiyin oksidlanadi va shuning uchun ularni tuz holatida saqlash yoki qo'llashda foydalaniladi. Kerak bo'lganda asosiy reagentlar tuzlardan asos qo'shib (odatda natriy asetat) ajratilishi mumkin:



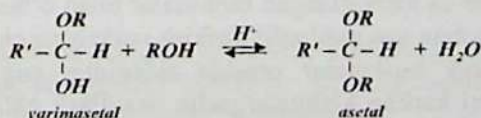
Spirtlarning birikishi. Spirtlar aldegiddagi karbonil guruhiga suvsizlantirilgan kislotalar ishtirokida birikadi va asetallar hosil qiladi.



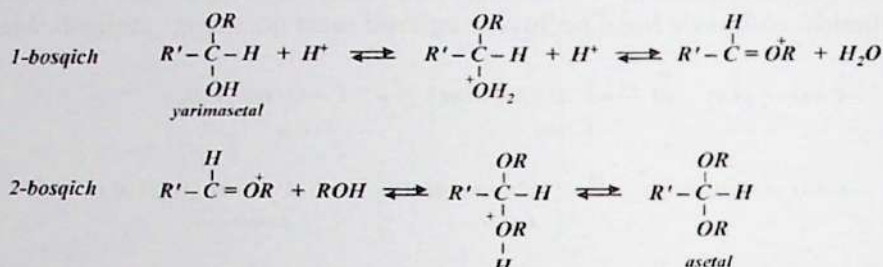
Aldegid eritmasi suvsiz spirt bilan katalitik miqdor suvsizlantirilgan kislota qo'shib tekshiriladi. Aldegidlar spirtli eritmalarda yarim asetal holatida bo'lishini isbotlovchi qator dalillar bor.



Yarimasetal nukleofil spirt molekulasining karbonil guruhiga birikishi natijasida hosil bo'ladi: yarim asetal bir vaqtda oddiy efir va spirt hisoblanadi. Yarimasetallar o'ta beqaror (ayrim chekinishlarsiz) va ularni sof holda ajratib olish mumkin emas. Kislotalar ishtirokida yarimasetallar spirtlar kabi xususiyatlarni takrorlaydi va erituvchi spirt molekulalari bilan, asetallar oddiy efirlar hosil qiladi.



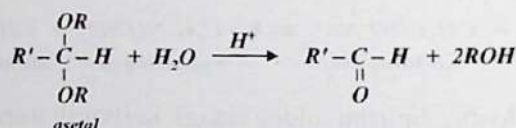
Reaksiya I ionni hosil bo'lishi orqali o'tadi (1-bosqich), so'ngra ushbu ion spirt molekulasi bilan ta'sirlashadi va protonlashgan asetallar hosil qiladi (2-bosqich).



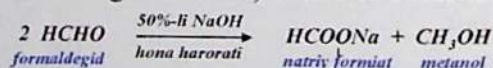
Bu mexanizm oddiy efirlar hosil bo'lishidagi S_N – mexanizm bilan to'la mos keladi.

Asetallar hosil bo'lishi a) karbonil guruhi bo'yicha nukleofil birikish va b) karboniy ioni bosqichidan o'tuvchi oddiy efirning hosil bo'lishi bilan bog'liq.

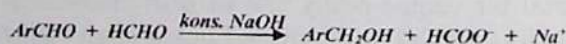
Asetallar oddiy efirlar tuzilishiga ega bo'lib, ular kabi kislotalar ta'sirida parchalanadi, asoslar ta'siriga barqaror. Lekin asetallar oddiy efirlardan farq qilib kislotalar bilan juda oson, hattoki xona haroratida parchalanadi hamda spirt va aldegid aralashmasi hosil bo'ladi. Gidroliz mexanizmi asetallar hosil bo'lishi mexanizmiga qarama-qarshi kechadi.



Kanissaro reaksiyasi. Konsentrlangan ishqorlar ishtirokida α -vodorod saqlamaydigan aldegidlar, o'zaro oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishadi va spirt hamda karbon kislota tuzlari hosil qiladi. Bu reaksiya Kanissaro reaksiyasi nomi bilan ma'lum bo'lib, odatda, aldegidlarni konsentrlangan ishqorlarning suvli yoki spirtidagi eritmasi bilan xona haroratida (bu sharoitda α -vodorod atomi saqlovchi aldegid aldol kondensatlanishga kirishadi) o'zaro ta'sirlashuviga asoslangan.



Odatda, ikki aldegid aralashmasi Kanissaro reaksiyasi bo'yicha hosil bo'lishi mumkin bo'lgan barcha mahsulotlar aralashmasini hosil qiladi. Agar aldegidlardan biri formaldegid bo'lsa, reaksiya aralashma natriy formiat va spirtidan iborat bo'lishi aniqlangan.



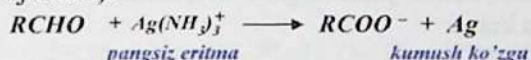
Formaldegidning Kanissaro reaksiyasi bo'yicha oson oksidlanishi chumoli kislota sintez qilishning qulay usuli deyish mumkin.

Kinetik izlanishlar va nishonlangan birikmalar bilan o'tkazilgan tajriba natijalari karbonilli birikmalar uchun xos nukleofil birikish reaksiyasi ekanligini isbotlaydi.

Oksidlash. Organik birikmalar orasida aldegidlar eng oson oksidlanuvchi moddalar bo'lib, ularni karbon kislotalargacha oksidlash nafaqat permanganat yoki

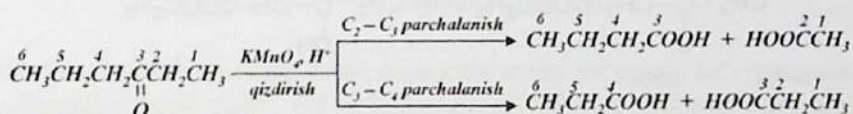
bixromatlar bilan, balki kumush ioni kabi kuchsiz oksidlovchilar bilan ham amalga oshirilishi mumkin. Kumush ioni bilan oksidlash ishqor muhitida olib boriladi, kumush oksidi cho'kishining oldini olish uchun reaksiya kompleks hosil qiluvchi reagent-ammiak ishtirokida amalga oshiriladi.

Tollens reaktivi kompleks bog'langan kumush ioni $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ saqlaydi. Aldegidni oksidlashda kumush ioni erkin kumushgacha qaytariladi (reaksiya sharoitida kumush ko'zgu shaklida ajraladi).



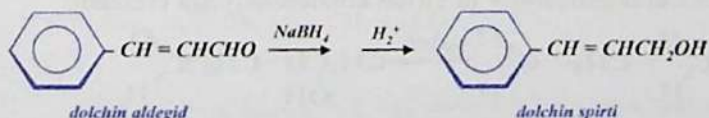
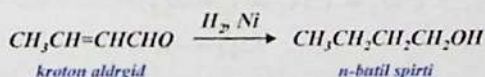
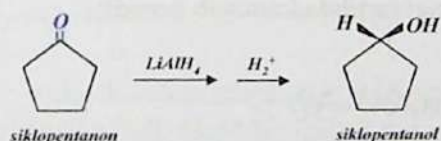
Aldegidlarning oson oksidlanishi ularni tahlil qilishda foydalanish imkonini beradi (ayniqsa ketonlardan farqlashda). Sanoat miqyosida bu reaksiya, aldegidlar mavjud va arzon bo'lgan sharoitlarda qo'llaniladi.

Ketonlarni oksidlash uglerod -uglerod bog'ning uzilishi bilan amalga oshadi va shuning uchun maxsus sharoitlar(galoform reaksiyasidan tashqari)ni talab etadi. Reaksiya faqatgina nazariy ahamiyatga ega: ketonlar karbonil guruhining ikki tomonidan uglerod -uglerod bog'ning uzilishi bilan oksidlanadi va karbon kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi.



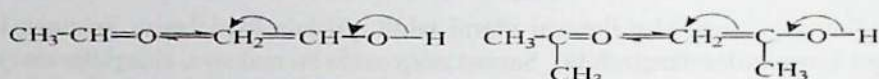
Bu reaksiya siklik ketonlardan dikarbon kislotalar olishda muhim ahamiyatga ega.

Qaytarish. Aldegidlar qaytarilganda birlamchi spirtlar, ketonlar esa ikkilamchi spirtlar hosil qiladi: qaytarishni katalitik gidridlash orqali yoki litiy alyuminiy gidrid LiAlH_4 kabi qaytaruvchilar bilan amalga oshirish mumkin. Bu reaksiyalardan olinishi qiyin bo'lgan birlamchi va ikkilamchi spirtlarni olishda foydalaniladi:

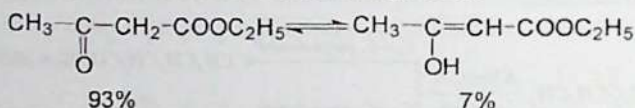


Natriy borgidrid hatto uglerod -uglerod qo'shbog' karbonil guruhi bilan tutash bo'lgan holatida ham qo'shbog'ni qaytara olmaydi, shuning uchun aldegidlardan yoki ketonlardan to'yinmagan spirtlar olishda qo'llaniladi.

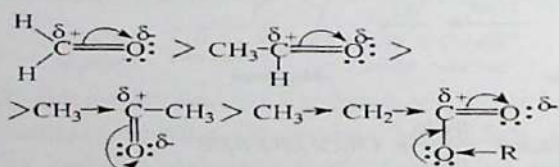
Keto-enol tautomeriya. Aldol-kroton kondensasiya reaksiyalari hamda uning kislota va asos katalizidagi mexanizmi. Bir-biriga juda oson o'tib turadigan shakllar *tautomerlar* deyiladi. Bu hodisaga esa *tautomeriya hodisasi* deb ataladi. Bir shaklning ikkinchi shaklga o'tishi esa *tautomer o'zgarish* deb ataladi. Tautomeriya hodisasi o'zida harakatchan vodorod atomi tutgan birikmalarga xos. Masalan, aldegidlar, ketonlar, diketonlar va murakkab efirlar tautomeriya hodisasiga uchrashishi mumkin. Har qanday aldegid yoki keton juda ozgina miqdorda bo'lsa ham enol shaklini tutadi (ko'pincha 1% dan kam):



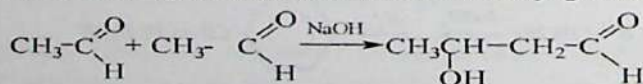
Keton guruhi tutgan moddalar enol shakllari bilan o'zaro muvozanatda bo'lsa, bunday tautomeriya *keto-enol tautomeriya* deb ataladi. Demak, keto- va enol shakllari o'rtasida muvozanat hosil bo'lishi tautomeriyaga yaxshi misol bo'la oladi. Bunday keto-enol tautomeriya asetosirka kislotaning efirida ham mavjud bo'lib, unda enol shaklning miqdori 7%, keton shakliniki esa 93% ga teng:



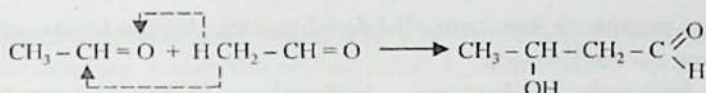
Kondensasiya reaksiyalari deb, yangi uglerod -uglerod bog'ini hosil qilish bilan boradigan reaksiyalarga aytiladi. Kondensasiya reaksiyalari suv, NH₃, spirt, HX va hokazolarning ajralib chiqishi bilan boradi. Kondensasiya reaksiyalari karbonil guruhga nisbatan α-holatda joylashgan faol vodorod hisobiga boradi. Qutblangan karbonil guruh ta'sirida α-holatdagi vodorod atomi faollashadi. Kondensasiya reaksiyasiga aldegidlar, ketonlar, nitrobirikmalar, murakkab efirlar, nitrillar, amidlar kirishadi. Mana shu birikmalarni α-holatida faol vodorod atomi bo'lib, ularning reaksiyaga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda kamayib boradi:



Aldegidlardan sirka aldegidi ishqor ta'sirida kondensasiyaga erishadi:



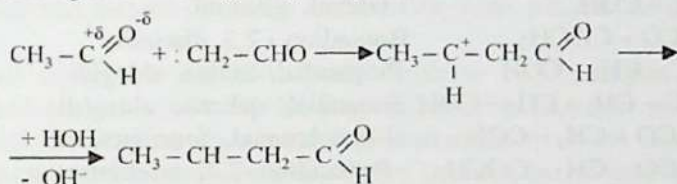
Aldegidlar kuchsiz asosli muhitda o'zaro birikib, aldegidspirtlar – aldollarni hosil qiladi. Bu reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α-holatda joylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo'lgan aldegidlar kirisha oladilar, masalan:



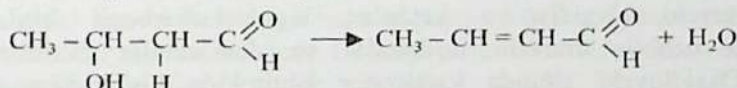
Bu jarayon *aldol kondensatlanish* reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Hidroksil ioni (katalizator) α -uglerod atomidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar reaksiyadir:



Hosil bo'lgan fenolyat – anion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun ikkinchi molekula aldegidagi elektrofil uglerod atomiga hujum qiladi:



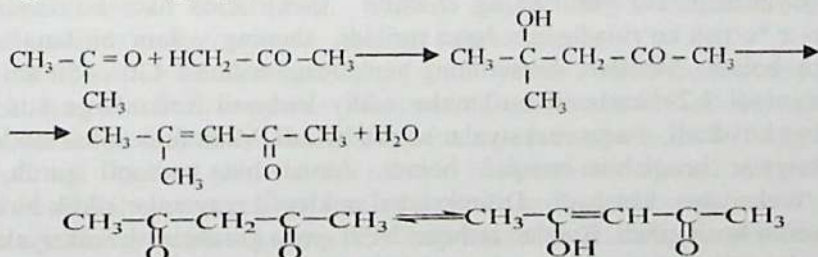
Aldol kuchsiz qizdirilganda bir molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – kroton aldegidini hosil qiladi. Bu reaksiyani *kroton kondensatlanish* deb ataladi:



Agar karbonil guruhiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomida vodorodlar bo'lmasa, bunday aldegidlar ishqorlar ishtirokida Kanissaro reaksiyasiga kirishadilar:



Ketonlar aldol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadi va β -ketonspihlarni hosil qiladi. Hosil bo'lgan β -ketonspihl o'zidan oson suvni yo'qotib, to'yinmagan ketonlarga aylanadi:



Aldegid va ketonlar xalq xo'jaligining turli sohalarida ishlatiladi. Masalan: formaldegid polimerlar olishda (fenolformaldegid smolalar, karbamid smolalar), organik sintezda va tibbiyotda keng qo'llaniladi. Asetaldegid sirka kislotasi, butadiyen,

pentaeritrit va boshqa muhim birikmalarni olishda ishlatiladi. Aseton kimyo sanoatida erituvchi sifatida keng qo'llanilmoqda.

Dikarbonilli birikmalar. Dikarbonil birikmalar karbonil guruhlarining joylashishiga qarab sinflanadi:

1.2-yoki α -dikarbonil birikmalar;

1.3- yoki β -dikarbonil birikmalar;

1.4- yoki γ - dikarbonil birikmalar va hokazo.

Dikarbonil birikmalar umumiy qoidalarga muvofiq nomlanadi. Dialdegidlarni nomlashda – dial suffiksi, diketonlarni nomlashda – dion suffiksi qo'llaniladi. Agar aldegid va keton birga kelsa aldegid nomiga okso- prefiksi qo'shiladi. Ba'zi birikmalar trivial va ratsional nomlar bilan nomlanadi:

$\text{HOC} - \text{COH}$

Etandial, glioksal

$\text{CH}_3\text{CO} - \text{COCH}_3$

Butandion - 2,3, diatsetil

$\text{HOC} - \text{CH}_2 - \text{COH}$

Propandial, malon aldegid

$\text{HOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COH}$

Butandial, qahrabo aldegid

$\text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COH}$

3-oksobutanal, formilatseton

$\text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COCH}_3$

Pentandion -2,4, atsetilatseton

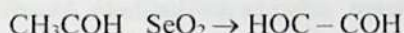
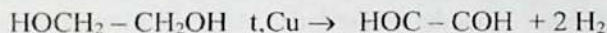
Olinish usullari. 1.2-dikarbonil birikmalar har xil oksidlanish reaksiyalari va oksimlarni gidroliz qilish yo'li bilan olinadi. 1.2-diollar karbonil guruh yonida – CH_2 guruh tutuvchi aldegidlar va ketonlar, α -gidroksikarbonil birikmalar, ayrim holatlarda uchbog' tutuvchi birikmalar va diariletanlar oksidlanishidan hosil bo'ladi. Oksidlovchi sifatida katalizator ishtirokida kisloroddan, ba'zan SeO_2 , KMnO_4 dan foydalaniladi.

Ketonlar nitrozolansa 1,2-diketonlarning monooksimlari hosil bo'ladi, ular gidroliz qilinsa 1,2-diketonlarga aylanadi.

1.2-dikarbonil birikmalar sariq tusli suyuq yoki kristall moddalar bo'lib, xushbo'y hidga ega. Yonma-yon turgan karbonil guruhlar bir-biriga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Buning natijasida karbonil guruhlardagi uglerod atomlarida effektiv (musbat) zaryad monokarbonil birikmalarga nisbatan ortadi. 1.2-dikarbonil birikmalardagi karbonil guruhlar o'zaro π - elektron lar darajasida ta'sirlashadi. Shuning uchun quyi erkin MO monokarbonil birikmalardagiga nisbatan ancha «quyida» joylashadi. Bu yutilishning elektron spektrlarida ham ko'rinadi. Kam intensiv $\pi - \pi^*$ o'tish ko'rinadigan sohaga suriladi, shuning uchun birikmalar sariq rangga ega bo'ladi. Masalan, diatsetilning geptandagi eritmasi 430 - 450 nm ($\epsilon \sim 20$ -30) sohada yutadi. 1.2-dikarbonil birikmalar oddiy karbonil birikmlarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Faqat reaksiyalar tezroq boradi. Monofunksional nukleofillar bilan reaksiyalar bosqichma-bosqich boradi. Avval bitta karbonil guruh, keyin ikkinchisi reaksiyaga kirishadi. Difunksional nukleofil reagentlar siklik birikmalar yoki polimerlar hosil qiladi. Bundan tashqari ba'zi qayta guruhlanish reaksiyalari ham kuzatiladi. Kuchli elektron odonorlar ta'sirida (masalan, ishqoriy metallar) yoki elektroliz jarayonida (katodda) 1,2 - dikarbonil birikmalarga elektron birikishi sodir bo'ladi. Bunday birikmalar EPR metodi bilan aniqlanishi mumkin bo'lgan ancha

barqaror anion-radikal hosil qila oladi. Keyin qaytarilganda anion-radikaldan beqaror endiollar hosilasi - dianion- endiolyat-ion hosil bo'ladi:

Gliksal sariq tusli suyuqlik, suvda oson eriydi, 50,4 °C da qaynaydi. Eritmalarida asta-sekin polimerlanadi. Gliksal glikolni degidridlab yoki paraldegidni katalitik oksidlab olinadi.



Gliksal sanoatda geterosiklik birikmalar va bo'yoq moddalar olishda ishlatiladi.

Diatsetil sariq rangli suyuqlik, 88 °C da qaynaydi. Diatsetil efir moylarida, sariyog'da, pishloqda uchraydi. Diatsetil oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Diatsetilning dioksimi-dimetil-gliksim analitik kimyoda nikelni aniqlash uchun ishlatiladi.

1,3-dikarbonil birikmalarning aksariyati xushbo'y hidli, rangsiz suyuqliklar yoki kristall moddalardir. Ushbu birikmalar eritmalarida tautomer sistema, ya'ni dikarbonil va yenol shakllarning muvozanatdagi aralashmasini hosil qiladi. Yenol shakl bitta yoki bir nechta bo'lishi mumkin. Yenol va anion har xil fazoviy tuzilishga ega bo'ladi.

1. Yenollarning fazoviy tuzilishi. Ochiq zanjirli 1,3-dikarbonil birikmalar kamida ikki xil yenol shaklni hosil qilishi mumkin. Sis-shaklda mustahkam vodorod bog' hosil bo'ladi. Trans- shakl esa ikkita burilish izomeriga ega. Faqat sis-yenol shaklni hosil qiluvchi dikarbonil birikmalar mavjud. Bunday birikmalar sis-fiksatsiyalangan β-dikarbonil birikmalar deyiladi.

Ikkala karbonil guruhi halqada joylashgan siklik β- diketonlar faqat bitta trans-yenol shakl hosil qiladi. Bunday diketonlar trans-fiksatsiyalangan β-diketonlar deyiladi.

2. Anionlarning fazoviy tuzilishi. β-dikarbonil birikma qutblanganda har xil fazoviy shaklda mavjud bo'la oladigan anion hosil bo'ladi. Sis- anion metall ioni bilan barqarorlashadi. Metall ioni kislorod atomiga koordinatsiyalanadi. Koordinatsiyalanish darajasi metall tabiatiga va erituvchi tabiatiga bog'liq. Koordinatsiyalanish darajasi Li dan Cs ga tomon kamayib boradi.

β-dikarbonil birikmaning anioni fazoviy shaklidan qat'iy nazar 6 ta π-elektron dan iborat sistemani hosil qiladi. Manfiy zaryad delokallashgan bo'lib, elektron zichlik ko'proq o'rtadagi uglerod atomiga to'g'ri keladi.

β-dikarbonil birikmalar reaksiya qobiliyati yuqori birikmalardir, ham nukleofil, ham elektrofil reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. β-dikarbonil birikmalar kislota xossasiga ega. Odatda eritmalarda tautomer shakllar hosil bo'ladi. Dikarbonil shakl - C - H kislota, yenol shakli esa O - H kislota hisoblanadi. Ularning har biri alohida ionlanish konstantasiga ega. Tautomer aralashmada kislota liligi kamroq bo'lgan shaklning miqdori ko'proq bo'ladi. Masalan, atsetilatsetonda diketo - shakl ko'proq bo'ladi. Erituvchi o'zgartirilganda tautomer shakllarning kislota liligi ham o'zgaradi. C - H kislota va O - H kislotalarning kislota lilik konstantasi har xil darajada o'zgaradi. Shuning uchun erituvchi o'zgartirilganda tautomer shakl-larning nisbati ham o'zgaradi.

β -dikarbonil birikmalarning kislotaliligiga va yenollanishiga birikmaning tuzilishi ham ta'sir ko'rsatadi. Trans-fiksatsiyalangan β -diketonlarning kislota liligi yuqori. Olti a'zoli siklik birikmalar besh a'zoli siklik birikmalarga qaraganda ko'proq yenollanadi.

Atsetilatseton xushbo'y hidli rangsiz suyuqlik, suvda kam eriydi. Sanoatda atsetonni sirka angidridi yoki atsetil xlorid bilan atsillab olinadi. Organik sintezda geterosiklik birikmlar olishda ishlatiladi. Analitik kimyoda ayrim metallarning ionlarini aniqlashda reagent sifatida qo'llaniladi. Atsetilatsetonning temir, kobalt, nikel va boshqa metallar bilan hosil qilgan xelatlar katalizator sifatida qo'llaniladi.

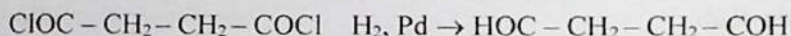
Dimedon (5,5-dimetilsiklogeksandion-1,3) 147°C da suyuqlanadigan kristall modda. Natriy etoksid ishtirokida mezitilen oksidi va malon efiridan olinadi. Dimedon aldegidlar bilan kondensatsiya mahsulotlari aniq suyuqlanish haroratsiga ega bo'lgan kristall moddalar hosil qilganligi uchun aldegidlarni identifikatsiya qilishda ishlatiladi.

Siklogeksandion-1,3 larning ayrim hosilalari biologik faollikka ega bo'lib, qishloq xo'jaligida begona o'tlarga va zararkunanda hasharotlarga qarshi ishlatishga tavsiya etilgan.

Indandion-1,3 rangsiz yoki sarg'ish tusli kristall modda, suvda kam eriydi. Kristall holatda diketo-shaklda mavjud bo'ladi, 2-alkoksikarbonil-indandion-1,3 ni dekarboksillab olinadi.

1,4-dikarbonil birikmalar xushbo'y hidli rangsiz suyuq moddalardir. Odatda, qisman yenollangan holatda bo'ladi.

1,4-dikarbonil birikmalar amalda 1,4-diollardan olinishi mumkin. Lekin, 1,4-diollar kamyob moddalar hisoblanadi. Shuning uchun maxsus metodlar ishlab chiqilgan. Masalan, qahrabo aldegidi qahrabo kislota sining dixlorangidrididan olinishi mumkin:



1,4-diketonlar β -dikarbonil birikmalarni dimerlab, yoki β -dikarbonil birikmalarning tuzlarini α -galogenketonlar bilan alkillab olinadi.

1,4-dikarbonil birikmalar karbonil birikmalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi.

Nazorat savollari

1. Ketonlar aldegidlardan qaysi kimyoviy xossalari bilan farqlanadi? Misollar keltiring.
2. Oksosintez deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
3. Formalin qanday modda va u nimalar uchun ishlatiladi?
4. Aldegid va ketonlarda birikish reaksiyalari qaysi qoida asosida sodir bo'ladi?
5. Aldol va kroton kondensatlanish reaksiyalariga misollar keltiring. Ular qaysi holatlarda sodir bo'ladi?
6. Aldegidlarni aralashmalardan ajratib olishda qaysi reaksiyadan foydalanish mumkin?
7. Chumoli aldegid boshqa aldegidlardan qaysi xossasi bilan farqlanadi?
8. Konissaro reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?

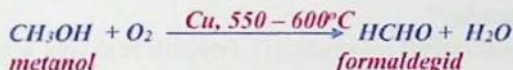
9. Quyidagi karbonilli birikmalar uchun kondensatlanish reaksiya mexanizmi bosqichlarini yozing:
a) propion aldegid; b) atseton; v) atsetofenon; g) fenilatsetaldegid.

ALDEGID VA KETONLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1-masala. Aldegidlar olishning qanday laboratoriya usullari mavjud? Reaksiya tenglamalarini yozing.

Yechish. Aldegidlar olishning bir qancha laboratoriya usullari mavjud.

- a) Formaldegid metil spirtini havo kislorodi bilan katalizator ishtirokida oksidlab olinadi.

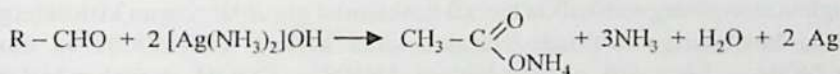


- b) Aldegidlar kislotalar va ularning aralashmasini $400-450^\circ\text{C}$ va ThO_2 , MnO_2 , CuO , ZnO ishtirokida pirolizga uchratib olinishi mumkin.



2-masala. Aldegid va ketonlarni bir-biridan qanday reaksiya yordamida farqlanadi?

Yechish. Aldegidlar kumush oksidining ammiakdagi eritmasi bilan 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 bu reaksiyaga kirishmaydi, shuning uchun ularni bir-biridan farqlashda shu reaksiyadan foydalaniladi.

Mustaqil bajarish uchun masalalar

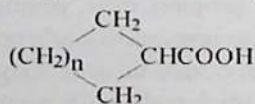
- Quyidagi aldegidlar: sirka, propion, moy, valerian, kroton aldegidlarning formulalarini yozib, xalqaro nomenklaturada nomlang.
- Propanalning vodorod bilan o'zaro ta'sir reaksiyalarini yozing.
- Quyidagi aldol kondensatlanish reaksiyalarining tenglamasini yozib, hosil bo'lgan moddalarning nomlarini ayting:
 - sirka aldegid + sirka aldegid $\rightarrow$
 - sirka aldegid + propion aldegid $\rightarrow$
 - izomoy aldegid + propion aldegid $\rightarrow$
- Kucherov reaksiyasi yordamida sirka aldegid hosil qiling.
- Alyuminiy alkogolyatning katalitik ta'sirida (Tishchenko reaksiyasi) quyidagi aldegidlar: propion va izovalerian aldegidlardan qanday birikmalar olinishini

- yozing.
6. Metiletiketoning oksidlanish reaksiyasi tenglamalarini yozing.
 7. Aldol, kroton va murakkab efir kondensatlanishlarini misollar bilan tushuntirib bering.
 8. Aldegidlarni laboratoriyada olish usullarini ayting. Sirka va chumoli aldegidlarni olishga doir reaksiya tenglamalarini yozing.
 9. Spirtlarni oksidlashda qanday oksidlovchilar ishlatiladi?
 10. Ketonlarni sanoatda va laboratoriyada olish usullarini bilasizmi? Reaksiya tenglamalarini yozing.
 11. Aseton olish reaksiya tenglamalarini yozing. Unga izomer bo'lgan moddaning formulasini yozing. Kimyoviy xossalarini solishtiring.
 12. Aldegid va ketonlardagi karbonil guruh uglevodorodning gibridlanishi va oksidlanish darajasi qanday?
 13. Metandan sirka aldegidni olish mumkinmi? Tegishli reaksiya tenglamalarini yozing.
 14. Polikondensatlanish reaksiyasi deb nimaga aytiladi?

KARBON KISLOTALAR. DIKARBON KISLOTALAR. AROMATIK KARBON KISLOTALAR

Karbon kislotalar: sinflanishi, tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Molekulasida karboksil guruhi – COOH tutgan uglevodorodlarning hosilalariga karbon kislotalar deyiladi. Karbon kislotalar karboksil guruhining soniga va uglevodorod qoldig'ining tabiatiga qarab, monokarbon, dikarbon va polikarbon (bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli) kislotalarga, karbon kislotalarning funksional hosilalariga, uglevodorodning radikalida har xil funksional guruhlar tutgan kislotalarga va ko'mir kislota hosilalariga bo'linadi. Masalan: sirka kislota CH_3COOH va moy kislota $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ — bir asosli, oksalat kislota $\text{HOOC} - \text{COOH}$ va malon kislota $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ — ikki asosli kislotalardir. Karbon kislotalar to'yingan va to'yinmagan, shuningdek, ochiq zanjirli va halqali tuzilishga ega bo'ladi. Kislota molekulasiga karboksil guruh karbonil $> \text{C} = \text{O}$ va oksi – OH guruhlardan tashkil topgan.

Monokarbon kislotalar uglerod radikalining tabiatiga qarab: to'yingan monokarbon kislotalar $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ va halqa tutgan kislotalarga



to'yinmagan monokarbon kislotalarga $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ arenmonokarbon kislotalarga ArCOOH , ArCH_2COOH , $\text{ArCH} = \text{CHCOOH}$ bo'linadi.

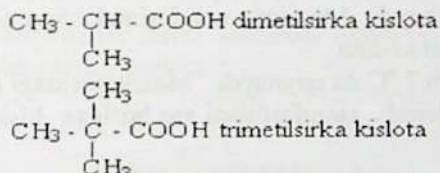
Nomenklaturasi. Karbon kislotalarni tarixiy va sistematiq nomenklaturada nomlanadi. Karbon kislotalarni sistematiq nomenklaturada nomlash uchun uglevodorod nomiga kislota so'zi qo'shib aytiladi:

H – COOH	metan kislota, chumoli kislota
CH ₃ – COOH	etan kislota, sirka kislota

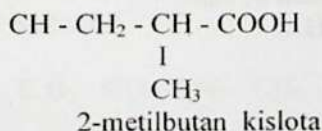
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{COOH}$ propan kislota , propion kislota
 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ butan kislota , moy kislota

To'yingan bir asosli karbon kislotalar yog' kislotalar deb ham ataladi, chunki bu kislotalarning birinchi vakili yog'lardan olingan. To'yingan bir asosli yog' kislotalarni nomlashda, ko'pincha ularning trivial nomlaridan foydalaniladi. Bu nom kislota qanday xomashyodan olinganligini ko'rsatadi, masalan, ularning birinchi vakili $\text{H}-\text{COOH}$ chumoli kislota deb ataladi, chunki u dastlab chumolidan ajratib olingan. Xuddi shunga o'xshash, sirka kislota - sirkadan, moy kislota - sigir yo'g'idan, valerian kislota - valeriana o'simligining ildizidan olingan.

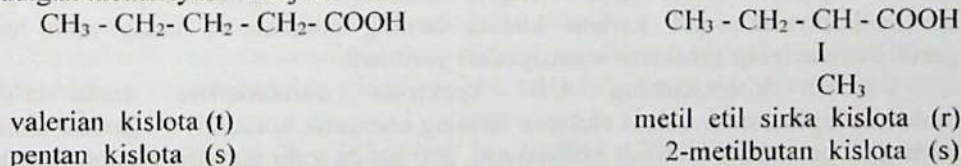
Bir asosli karbon kislotalarni rasional nomenklaturaga ko'ra nomlashda ularni sirka kislota hosilasi deb qaraladi, ya'ni kislotalarni sirka kislota asosida ham nomlash mumkin. Masalan:



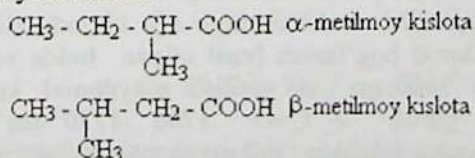
Sistematik nomenklaturaga ko'ra kislotalarning nomi tegishli uglevodorod nomiga kislota so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



To'yingan karbon kislotalarda aldegidlardagi singari izomeriyaning ikki turi: uglerod skeletining va karboksil guruhning zanjirda turlicha joylanishidan kelib chiqadigan izomeriyasi mavjud:



Ba'zida tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan kislotalarni nomlashda α -, β -, γ -, δ -harflaridan foydalaniladi:

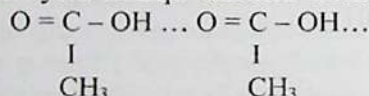


Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Karbon kislotalar rangsiz suyuq va kristall moddalar. Karbon kislotalarning quyi vakillari odatdagi sharoitda o'tkir hidli, suv bilan har qanday nisbatda aralashadigan, sovutilganda oson kristallanadigan harakatchan suyuqliklardir. Chumoli $H - COOH$ - kislota o'tkir hidli, achchiq ta'mli, suv bilan har qanday nisbatda aralashadigan rangsiz suyuqlik. Sof sirka kislota CH_3COOH - odatdagi haroratda o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, $16,6^{\circ}C$ da muzga o'xshash kristallga aylanadi. Shuning uchun suvsiz sirka kislota muz sirka kislota deyiladi. Molekuladagi uglerod atomlari soni 5 tadan to'qqiztagacha bo'lgan kislotalar (izomoy kislota ham) moysimon suyuqliklar bo'lib, suvda yomon eriydi.

Yuqori molekular yog' kislotalar hidsiz, suvda erimaydigan qattiq moddalardir. Karbon kislotalarning deyarli hammasi spirtida va efirda yaxshi eriydi. Kislotalarning molekulyar massasi ortishi bilan qaynash haroratsi ham ortadi, solishtirma massasi esa kamayadi. Normal tuzilishga ega bo'lgan kislotalar tarmoqlangan kislotalarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Masalan: n-valerian kislota $CH_3(CH_2)_4COOH$ $186^{\circ}C$ da qaynaydi, izovalerian kislota

$(CH_3)_2CH - CH_2 - COOH$ $176,7^{\circ}C$ da qaynaydi. Molekulasidagi uglerod atomlari soni juft bo'lgan kislotalar uglerod atomlari soni toq bo'lgan kislotalarga nisbatan yuqori haroratda suyuqlanadi.

Kislotalarning molekular massasini aniqlash natijasida suyuq holatda ularning molekula massasi ikki baravar ortiqligi ma'lum bo'ladi. Buning sababi, kislota molekulalarining o'zaro assosilanganligi, ya'ni vodorod bog'lanish hosil bo'lganligidir, natijada siklik yoki chiziqli tuzilishi hosil bo'ladi:



Tajribalarning ko'rsatishicha, bunday vodorod bog'lanish energiyasi 7 kkal/mol ga teng. Kislorod va vodorod atomi oralig'idagi masofa $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

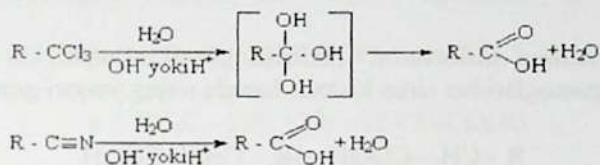
Fizik usullar — UB (ultrabinafsha) - spektroskopiya, IQ - (infraqizil) spektroskopiya, PMR (proton-magnit-rezonansi) - spektroskopiya va mass-spektroskopiyalar orqali karbon kislota -larning molekula va undagi atom hamda guruh atomlarining xarakterli xususiyatlari yoritiladi.

Karbon kislotalarning UB - spektrida ultrabinafsha nurlar ta'sirida molekuladagi atomlar valent elektron larining energetik holatlari o'zgaradi, natijada karboksil guruhning yutilish maksimumi 200 nm da sodir bo'ladi. Kislota hosilalari UB - nurlar spektrda to'liq uzunligi katta bo'lgan tomonga siljiydi, buni batoxrom siljish deyilib, u $210 - 240 \text{ nm}$ da hosil bo'ladi.

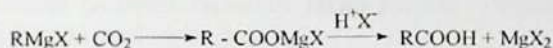
Infraqizil nurlar (IQ) ta'sirida kislota molekulasidagi atomlar tebranish holatiga kelib, u spektrda ikkita xarakterli yutilish maksimumiga ega bo'ladi. Biri karboksil guruhdagi gidroksil guruh vodorod bog'lanish hosil qilgan holda yutilish qisqa chastotali soha tomon siljiydi va 3000 cm^{-1} da yutilish maydonini kengayganligi kuzatiladi, ikkinchisi, karbonil guruh $> C=O$ $1700 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ da yutilish maksimumiga ega bo'ladi. Energiya ta'sirida mikrozarra (elektron, proton,

neytron va boshqalar) spinlari energetik holatlarini o'zgartirish bilan har qanday mikrozarra o'zining siljishiga ega.

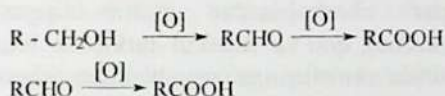
Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Monokarbon kislotalar galogenalkanlarni va nitrillarni gidroliz qilib olinadi:



Metallorganik birikmalardan olish mumkin:

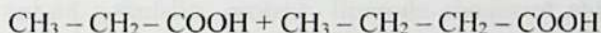
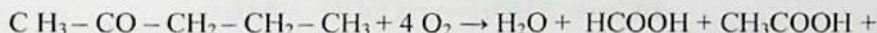


Spirit va aldegidlarni havo kislorodi bilan katalizatorlar (Co, Mn tuzlari) ishtirokida oksidlab olish mumkin:



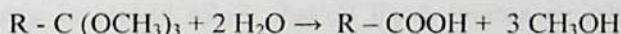
Monokarbon kislotalarni malon efiri yordamida ham sintez qilish mumkin.

Ketonlar A.I.Popov qoidasiga ko'ra kuchli oksidlovchilar ta'sirida kislotalar aralashmasini hosil qiladi. Masalan: metilpropilketon oksidlanganda to'rtta kislota hosil bo'ladi:



To'yingan uglevodorodlar kislorod bilan yuqori haroratda (400 - 500 °C), 130-140 atm. bosimda katalizatorlar (metallar, metall tuzlari) ta'sirida kislotalar hosil qiladi. Sanoatda karbon kislotalar shu usul bilan olinadi.

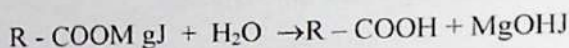
Gemigaloidli uglevodorodlar, orto-efirlar, amidlar, kislota angidridlari, xlorangidridlari va nitrillarning gidrolizanihi natijasida karbon kislotalar shu usul bilan olinadi:



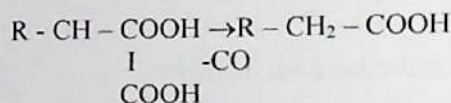
Metallorganik birikmalarga karbonat angidridning ta'siri:



Hosil bo'lgan kislota tuzlari suv yoki mineral kislotalar ta'sirida karbon kislota ga aylanadi:



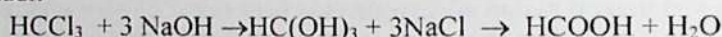
Ikki asosli karbon kislotalarni qizdirish orqali olinadi. Bu usul bilan malon kislota va uning gomoglaridan sirka kislota hamda uning yuqori gomologlari olinadi:



Shuningdek, karbon kislotalarni asetosirka efir asosida sintez qilish bilan hamda yog' va moylarni gidrolizlab olinadi.

Chumoli kislota $H - COOH$ to'yingan bir asosli kislotalarning eng oddiy vakili. U birinchi marta qizil chumolilardan ajratib olingan, shuningdek ko'pgina o'simliklar (qichitqi o't, archa), qon va muskul tarkibida ham bo'ladi.

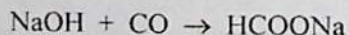
Laboratoriya sharoitida xloroformga suyultirilgan ishqor ta'sir ettirib chumoli kislota olinadi:



Sianid kislota gidrolizlanganda ham chumoli kislota hosil bo'ladi:



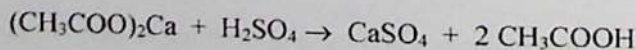
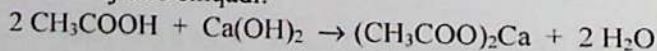
Hozirgi vaqtda texnikada chumoli kislota olishning birdan bir usuli yuqori haroratda o'yuvchi natriyga uglerod (II) - oksid ta'sir ettirishdir:



Sirka kislota CH_3COOH uzoq vaqtlardan beri ma'lum, chunki u vinoning achishi natijasida hosil bo'ladi. U ko'p o'simliklarda, hayvon chiqindilarida sof holda, shuningdek tuz va murakkab efirlar holda uchraydi.

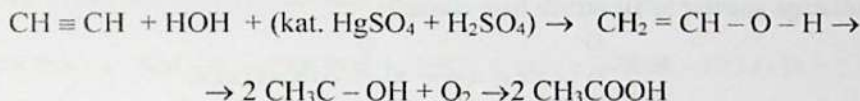
Sanoatda sirka kislota bir necha usullar bilan olinadi:

Yog'och quruq haydalganda sirka suv qatlamida yig'ilib, qo'shimcha mahsulot sifatida metil spirt va aseton hosil bo'ladi. Sirka kislota ni ajratib olish uchun aralashma ohak bilan neytral-lanadi, bunda hosil bo'lgan kalsiy asetat sulfat kislota bilan qizdirilganda parchalanib, sirka kislota sof holda ajralib chiqadi:

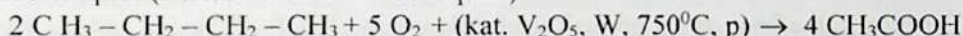


Spirтли suyuqliklarni bijg'itish bilan sirka kislota hosil qilishda «sirka zamburug'i» deb ataladigan maxsus mikroorganizmlar etil spirtni sirka kislota gacha oksidlaydi.

Sirka kislota olishning asosiy texnik usuli M.G.Kuchеров reaksiyasi bo'lib, unda hosil bo'lgan aldegid katalizatorlar ishtirokida oksidlanadi:

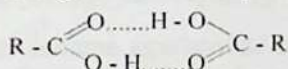


So'nggi yillarda uglevodorodlar, masalan, butan, pentan va hokazolarni yuqori haroratda havo kislorodi ta'sirida oksidlab, sirka kislota olishning sanoat usullari ishlab chiqildi (N.A.Emmanuel va boshqalar):

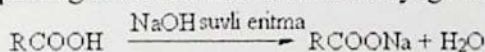


Kimyoviy o'zgarishlari, karboksil guruhining reaksiyalari. Atsil guruhidagi nukleofil almashinish reaksiyalari. Sirka, benzoy, akril va metakril kislotalar asosidagi materiallar.

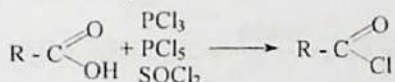
Karbon kislotalarning qaynash haroratlari spirtlarnikidan yuqori. Buning sababi, kislotalar vodorod bog'ining hisobiga dimer hosil qiladi:



Karbon kislotalar ishqorning suvli eritmasi bilan reaksiyaga kirishib tuz hosil qiladi:



Karbon kislotalar SOCl_2 , PCl_3 yoki PCl_5 bilan reaksiyaga kirishib xlorangidridlarni hosil qiladi:

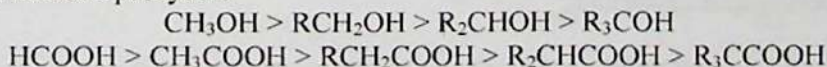


Bu reaksiyada eng qulayi tionilxlorid bo'lib, reaksiya mahsuloti toza chiqadi, sababi SO_2 gaz holida uchib ketadi.

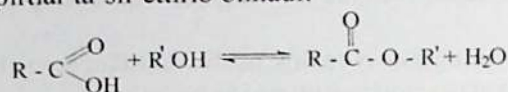
Karbon kislotalardan murakkab efirlar olishda uning OH-guruhi hisobiga reaksiya boradi. Murakkab efir olish reaksiyasi *eterifikatsiya reaksiyasi* deyiladi:



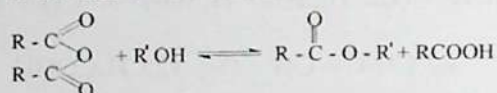
Eterifikatsiya reaksiyasida spirtlarning va kislotalarning reaksiyon qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi:



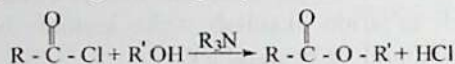
Karbon kislotalarning funksional hosilalaridan biri bo'lgan murakkab efirlar karbon kislotalarga spirtlar ta'sir ettirib olinadi:



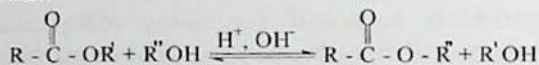
Reaksiya mineral kislota ishtirokida boradi. Murakkab efirlar karbon kislota anhidridlariga spirtlar ta'sir ettirib ham olinadi:



Murakkab efirlar galoidanidridlarga spirtlarni ta'sir ettirish bilan ham olinadi:



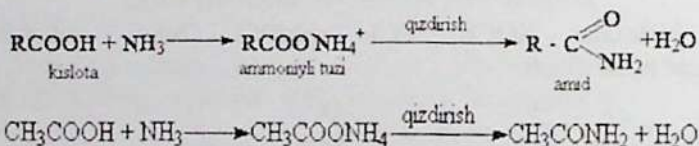
Murakkab efirlar qayta efirlash usuli bilan ham olinadi. Reaksiya kislota li yoki ishqoriy muhitda boradi:



Kislota amidlari atsilxloridlarga ammiak yoki aminlarni ta'sir ettirib olinadi:

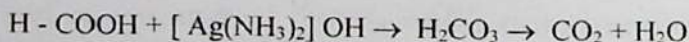


Kislota amidlarini karbon kislotalarga ammiak ta'sir ettirib ham olinadi. Bunda kislota ning ammoniyli tuzi ham bo'ladi va u qizdirilsa kislota amidi va suv hosil bo'ladi:

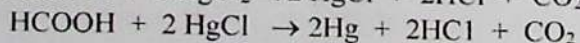
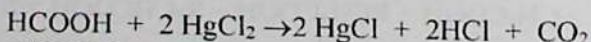


Chumoli kislota tuzilishi jihatidan bir asosli to'yingan kislotalardan farq qiladi. Molekulasi tarkibida aldegid guruhning borligi sababli, u o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi:

a) chumoli kislota kumush oksidning ammiakdagi eritmasi ta'sirida oson oksidlanib, karbonat anhidrid va suv hosil qiladi:



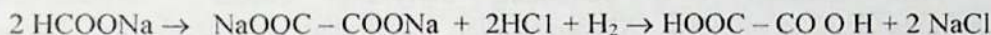
b) chumoli kislota yaxshi qaytaruvchidir, u sulema eritmasi bilan qizdirilganda simob metaligacha qaytariladi:



d) chumoli kislota konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida uglerod (II)-oksid va suvga parchalanadi:



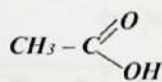
e) chumoli kislota ning natriyli tuzi 400 °C gacha tez qizdirilganda, vodorod ajralib chiqadi va natriy oksalat hosil bo'ladi:



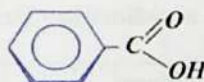
Chumoli kislota kuchli qaytaruvchi sifatida to'qimachilik sanoatida gazlamalarni bo'yashda, tibbiyotda va boshqa sohalarda ishlatiladi. Chumoli kislota dan oksalat kislota, etilformiat va xushbo'y moddalar (amilformiat) olinadi.

Sirka kislota va uning tuzlari – asetatlar sanoatda keng ishlatiladi. U to'qimachilik, kon va kimyo sanoatida, oziq-ovqat mahsulotlarini konservalashda va boshqa sohalarda ishlatiladi. Sirka kislota ning temir, aluminiy va xromli tuzlari ayniqsa, katta ahamiyatga ega; chunki to'qimachilik sanoatida xurush sifatida ishlatiladi.

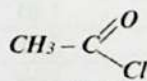
Karbon kislotalarning funksional hosilalari. Funksional hosilalarning nomi karbon kislotalarning mos trivial yoki IUPAC nomlaridan foydalanib hosil qilinadi.



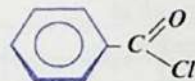
sirka kislota
(etan kislota)



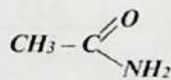
benzoy kislota



asetilxlorid
(etanoilxlorid)



benzilxlorid

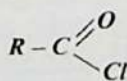


asetamid
(etanamid)

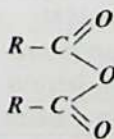


benzamid

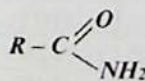
Karbon kislotalarning funksional hosilalari quyidagi nomlar bilan ma'lum: xlorangidridlar, angidridlar, amidlar va murakkab efirlar. Bu hosilalar karbon kislota dagi –OH guruhi Cl, OOCR, NH₂ yoki OR' bilan almashinishidan hosil bo'ladi:



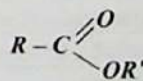
xlorangidrid



angidrid



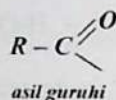
amid



murakkab efir

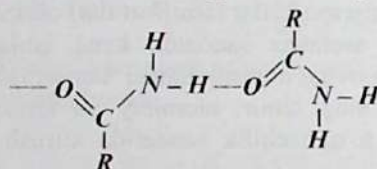
R – alkil yoki aril

Bu barcha birikmalar asil guruhi saqlaydi:



Kislotalar kabi funksional hosilalar ham alifatik yoki aromatik bo'lishi mumkin.

Fizik xossalari. C=O guruhining mavjudligi kislota hosilalarining qutblanganligini ta'minlaydi. Xlorangidridlar, angidridlar va murakkab efirlarning qaynash harorati molekulyar massasi mos keluvchi aldegid va ketonlarning qaynash haroratiga yaqin. Amidlar esa yuqori haroratlarda qaynaydi, chunki ularda kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish mavjudi.



Funksional hosilalarning dastlabki vakillari C₃ va C₅ murakkab efirlar hamda C₅ va C₆ amidlar suvda yaxshi eriydi. Organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi.

13.1 - jadval

Ba'zi xlorangidridlar, angidridlar va amidlarning fizik xossalari

Nomi	t _{suyuq} , °C	t _{qay} , °C	Nomi	t _{suyuq} , °C	t _{qay} , °C
Asetilxlorid	-112	51	Sirka angidrid	-73	140
Propionilxlorid	-94	80	Ftal angidrid	131	284
n-butilxlorid	-89	102	Formamid	3	200
n-valerilxlorid	-110	128	Atsetamid	82	221
Stearoilxlorid	23	215/15	Propioamid	79	213
Benzoilxlorid	-1	197	n-moy kislota amidi (n-butiramid)	116	216

13.2 - jadval

Ba'zi murakkab efirlarning fizik xossalari

Nomi	t _{suyuq} , °C	t _{qay} , °C	Nomi	t _{suyuq} , °C	t _{qay} , °C
Metilasetat	-98	51,5	Etilformiat	-80	54
Etilasetat	-84	77	Etilatsetat	-84	77
N-propilatsetat	-92	102	Etilpropianat	-74	88
N-butilatsetat	-77	126	Etil-n-butirat	-93	121
N-pentilatsetat		148	Etil-n-valerat	-91	146
Izopentilatsetat	-78	142	Etilstearat	34	215/15
Benzilatsetat	-51	214	Etilfenilatsetat		226
Fenilatsetat		196	Etilbenzoat	-35	213

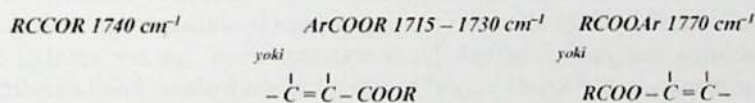
Uchuvchan murakkab efirlar yoqimli hidga ega, ular ko'pincha parfyumeriyada va qandolatchilik sanoatida qo'llaniladi. Xlorangidridlar o'tkir hidli bo'lib, gidrolizlanganda HCl va karbon kislota ga parchalanadi.

Karbon kislotalarning funksional hosilalari oson gidrolizlanishi va karbon kislotalarga o'tishi orqali tahlil qilinishi mumkin. Hosil bo'luvchi gidrolizlanish mahsulotlarining tabiati ularning qanday funksional hosila ekanini isbotlaydi. Masalan, murakkab efir ma'lum miqdor asos bilan (mo'l miqdor olngan) gidrolizga uchratilsa, sarflangan ishqorning miqdorini o'lchash mumkin va bu bilan sovunlanish ekvivalentini topiladi:



Karbon kislota hosilalarining spektral analizi. Infraqizil spektrlar. Asil hosilalarining infraqizil spektrlarida 1700 cm^{-1} chegarasida kuchli chiziqlar mavjud bo'lib, $C=O$ valent tebranishlari uchun mos keladi. Tebranishning aniq ko'rsatgichlari birikmaning aniq sinfiga, uning ichki tarkibiy tuzilishiga bog'liq. Masalan, murakkab efirlar uchun

C = O valent tebranishlari, intensiv chiziqlar



Murakkab efirlar karbon kislotalardan O-H guruhining yo'qligi bilan ajralib turadi. Ular ketonlardan $1050-1300 \text{ cm}^{-1}$ chegaralarida ikki kuchli $C=O$ valent tebranishlarning mavjudligi bilan farqlanadi; bu chiziqlarning aniq holati efining tuzilishi bilan bog'liq.

Amidlarning spektrlarida karbonil guruhidan tashqari, $3050 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ chegaralarida N-H-bog' uchun xos bo'lgan valent tebranishlari va $1600 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ chegaralarda N-H hisobidan hosil bo'luvchi deformatsion tebranishlar mavjud.

Kimyoviy o'zgarishlari, eterifikatsiya, pereeterifikatsiya. Nukleofil o'rin olish: alkil va atsilguruhlarini taqqoslash. Atsil uglerodidagi nukleofil o'rin olish to'yingan uglevodoroddagi nukleofil o'rin olishdan ko'ra oson amalga oshadi. Xlorangidridlar alkilxloridlarga nisbatan, amidlar esa aminlarga nisbatan, o'z navbatida murakkab efirlar oddiy efirlarga nisbatan nukleofil hujumida faol hisoblanadi.

Aynan karbonil guruhi atsil birikmalarining alkillarga nisbatan faol bo'lishini ta'minlaydi.

Alkil guruhidagi tetraedrik uglerod atomi bo'yicha nukleofil hujumi (S_N2), fazoviy jihatdan katta to'siq bo'lgan besh valentli uglerod saqllovchi o'tish holatining hosil bo'lishini talab etadi; bog'lar esa nukleofil reagent birikishi uchun qisman bo'lsada zaiflashgan bo'lishi kerak.

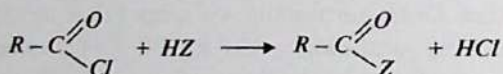
Tekis atsil guruhidan uglerod atomi bo'yicha nukleofil hujumi fazoviy jihatdan katta bo'lmagan o'tish holatining hosil bo'lishi bilan amalga oshadi va bunda nisbatan barqaror tetraedrik intermediat hosil bo'ladi: karbonil guruhi to'yinmagan bo'lgani

uchun nukleofilning birikishi kuchsiz π -bog'ning uzilishini talab etadi va natijada manfiy zaryad kislorod atomida mujassamlashadi.

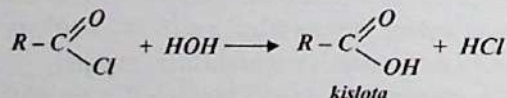
<i>faol</i>	<i>sust</i>	
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl$	$R-Cl$	
<i>xlorangidrid</i>	<i>alkilxlorid</i>	
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$	$R-NH_2$	NUKLEOFIL O'RIN OLISHDAGI REAKSION QOBILIYAT
<i>amid</i>	<i>amin</i>	
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	$R-OR'$	
<i>murakkab efir</i>	<i>oddiy efir</i>	

Xlorangidridlar. Xlorangidridlar karbon kislotalarni tionilxlorid, uch- yoki beshxlorli fosfor ta'sir ettirish bilan hosil qilinishi bizga karbon kislotalarning kimyoviy xossalardan ma'lum. Xlorangidridlar karbon kislotalarning boshqa hosilalari kabi nukleofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishadi. Bunda xlor xlorid ioni yoki vodorod xlorid holida ajraladi va uning o'rnini boshqa asos guruhi egallaydi. Karbonil guruhining mavjudligi tufayli bu reaksiyalar oson va tez amalga oshadi. Xlorangidridlar reaksion qobiliyati yuqori bo'lgan karbon kislota hosilalaridir.

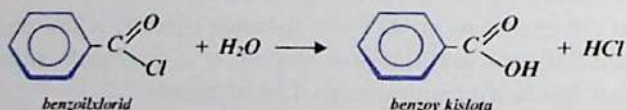
1. Kislota va uning hosilalariga o'tishi



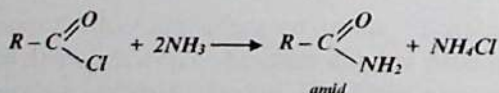
a) Kislota hosil bo'lishi. Hidroliz



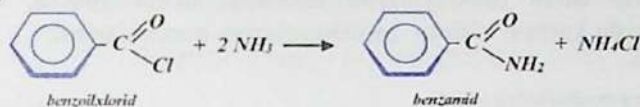
Misol:



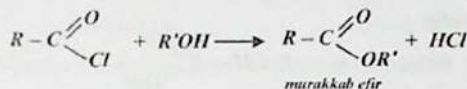
b) Amidlar hosil qilish. Ammonoliz



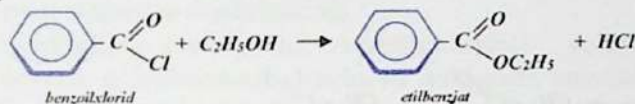
Misol:



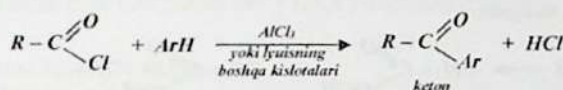
v) Murakkab efirlar hosil qilish. Alkogoliz



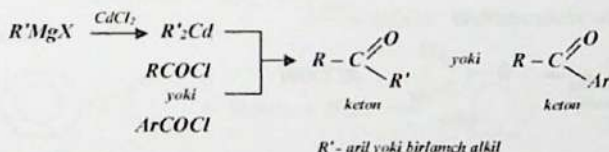
Misol:



2. Ketonlar hosil qilish. Fridel - Krafts bo'yicha atsillash

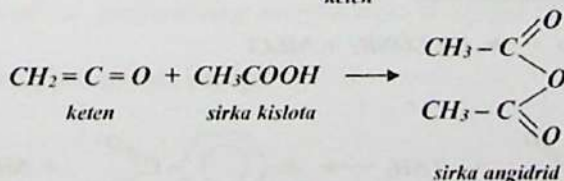
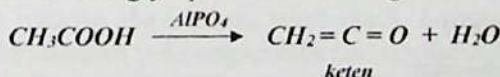


3. Ketonlar hosil qilish. Kadmiyorganik birikma bilan reaksiyasi



Odatda, amidlar va murakkab efirlar laboratoriya sharoitlarida xlorangidridlardan hosil qilinadi (karbon kislotalardan emas). Xlorangidridlarning hosil bo'lishi kabi, xlorangidridlarga ammiak yoki spirt ta'siridan juda oson va tez amidlar yoki murakkab efirlar hosil qilish mumkin; karbon kislotalarda esa muvozanat saqlanishi talab etiladi va reaksiya qaytar hisoblanadi. Shuning uchun amidlar yoki murakkab efirlar hosil qilishda ikki bosqichli qaytmas jarayonlar – xlorlash va ammiak yoki spirt ta'siridan foydalanish maqsadlidir.

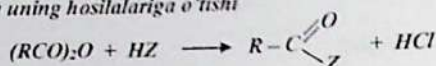
Kislota angidridlari. Sirka angidrid sintez qilish usullari. Monokarbon kislota angidridlaridan eng ko'p uchraydigani va qo'llaniladigani sirka angidrid hisoblanadi. Sirka angidrid sirka kislota va ketendan $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$ sintez qilinadi (keten o'z navbatida sirka kislota ning yuqori haroratda degid-ratatsiyasi mahsulotidir).



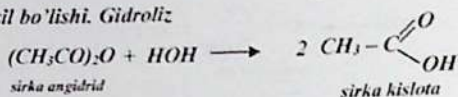
Kislota angidridlarining reaksiyalari. Kislota angidridlari xlorangidridlar uchun xos bo'lgan barcha kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi; ularda bu reaksiyalar sekin

boradi. Agar xlorangidridlar bilan reaksiyalarda vodorod xlorid ajralsa, kislota angidridlari bilan reaksiyalarda karbon kislota molekulariga parchalanadi.

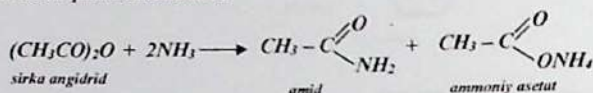
1. Kislota va uning hosilalariga o'tishi



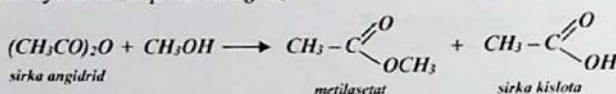
a) Kislota hosil bo'lishi. Gidroliz



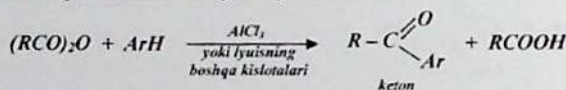
b) Amidlar hosil qilish. Ammonoliz



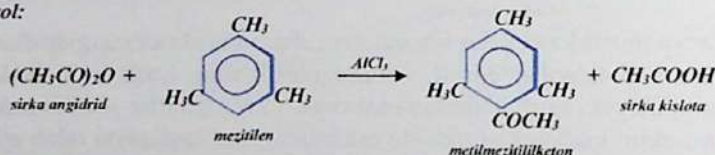
v) Murakkab efirlar hosil qilish. Alkogoliz



2. Ketonlar hosil qilish. Fridel - Krafts bo'yicha atsillash



Misol:



Asil guruhi saqlovchi birikmalar olishda ko'pincha sirka angidrididan foydalaniladi: u arzon, mavjud, kam uchuvchan va u bilan asetil xloridga nisbatan ishlash oson. Sirka kislota bilan reaksiyalarda agressiv bo'lgan vodorod xlorid ajralmaydi. Undan sanoat miqyosida eterifikasiya reaksiyasi yordamida polioksibirikmalar – uglevodlar (sellyuloza) olish uchun foydalaniladi.

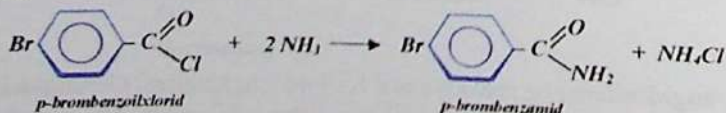
Amidlarning sintez usullari. Amidlar ammiak kislotalar va uning hosilalaridan olinadi.

AMIDLARNI SINTEZ QILISH

1. Kislota xlorangidridlaridan olish



Misol:



2. Ammoniy tuzlaridan olish



Misol:

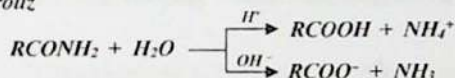


Ko'p holatlarda laboratoriya sharoitida amidlar ammiak va xlorangidridlarning (yoki kislota angidridlarining) ta'sirlashuvi orqali olinadi. Sanoatda esa arzon bo'lgan ammoniyli tuzlardan foydalaniladi.

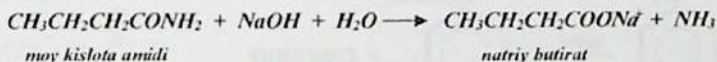
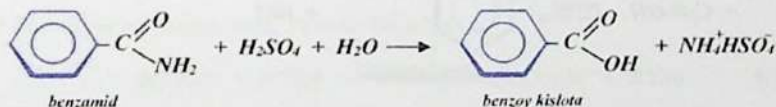
Amidlarning reaksiyalari. Amidlar kislota yoki asos eritmalari ishtirokida qizdirilganda gidrolizlanadi. Reaksiya natijasida ammiak va karbon kislota hosil bo'ladi: bu ikki mahsulotning biri tuz holatida ajralishi mumkin, bu esa reaksiya muhitining asos yoki kislota ekanligi bilan bog'liq. Amidlarning muhim o'zgarishlaridan biri Goffman bo'yicha parchalanishidir.

AMIDLARNING REAKSIYALARI

1. Gidroliz



Misollar:



2. Goffman bo'yicha parchalash



Murakkab efirlar. Sintez usullari. Murakkab efirlar spirtlar va fenollarni karbon kislotalar yoki ularning hosilalari bilan reaksiyasi orqali hosil qilinadi.

Spirtlar yoki fenollarning kislotalar bilan reaksiyasi dastlab xomashyo va tayyor mahsulotning muvozanatiga olib keladi va (ayniqsa, fenollar bilan) reaksiyani oxiriga yetkazish uchun maxsus sharoitlarni talab etadi. Laboratoriyada ko'proq xomashyo sifatida xlorangidridlardan yoki angidridlardan foydalaniladi.

Spirt yoki kislota tuzilishining eterifikasiya tezligiga ta'siri spirtlar mavzusida yoritilgan.

Ulardan asosiylari quyida berilgan.

1. Kislotalardan olish

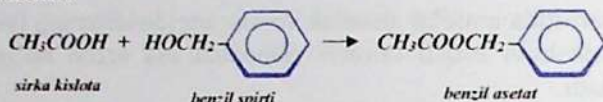


R – alkil yoki aril bo'lishi mumkin

R' – alkil

R'OH reaksiya qobiliyati: birlamchi > ikkilamchi (> uchlamchi)

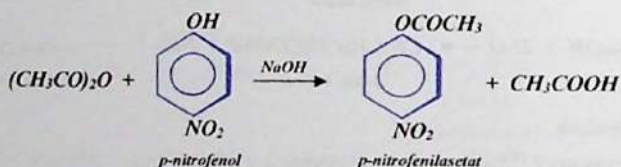
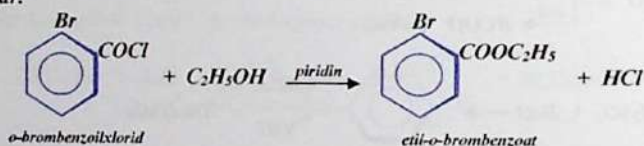
Misollar:



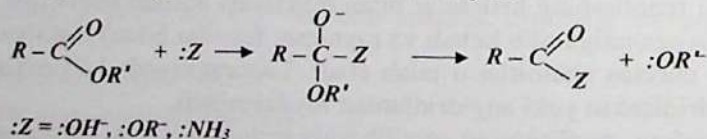
2. Xlorangidridlar va angidridlardan olish



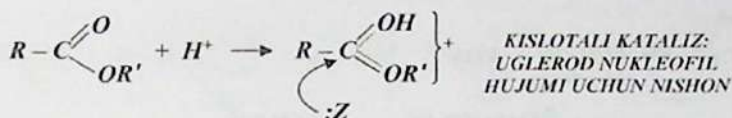
Misollar:



Murakkab efirlarning reaksiyalari. Murakkab efirlar ham karbon kislotalar uchun xos bo'lgan nukleofil almashinish reaksiyalariga kirishadi. Nukleofil hujumi karbonil guruhidagi elektronlari taqchil uglerod atomi bo'yicha boradi va OR'-guruhining OH, OR''- va NH₂ guruhlariga almashinishini ta'minlaydi.



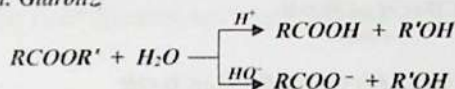
Bu reaksiyalar ba'zan kislotalar ishtirokida olib boriladi. Kislota katalizatorligidagi reaksiyalarda H⁺ karbonil guruhi bo'yicha birikish reaksiyasi amalga oshishi kuzatiladi va bu bilan nukleofil reagent hujumi uchun imkoniyatlar yanada ortadi.



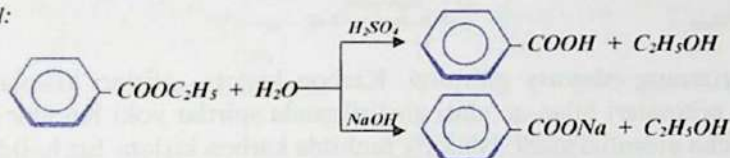
MURAKKAB EFIRLARNING REAKSIYALARI

1. Kislota va uning hosilalariga o'tish:

a) kislota o'tish. Hidroliz



Misol:



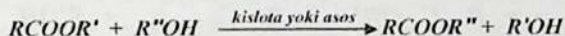
b) Amidlarga o'tish. Ammonoliz



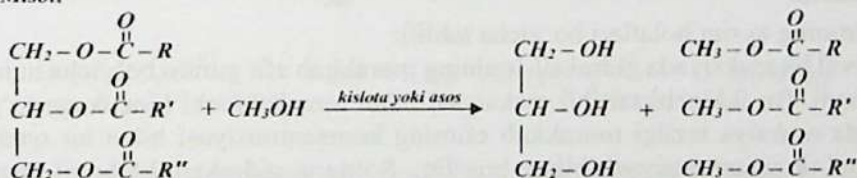
Misol:



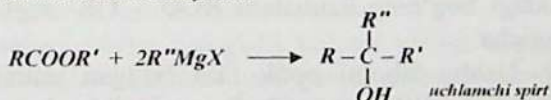
v) Murakkab efirlardan olish. Pereeterifikasiya



Misol:

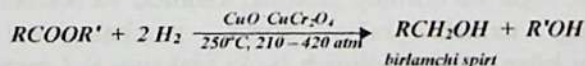


2. Grinyar reaktivi bilan reaksiyalari

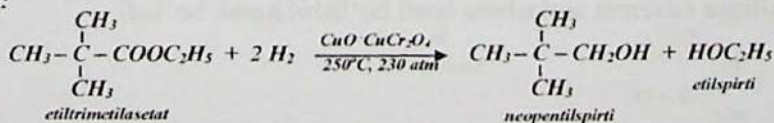


3. Spirtlarga qaytarilishi.

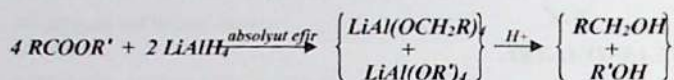
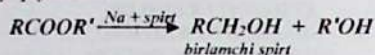
a) Katalitik gidrirlash. Hidrogenoliz



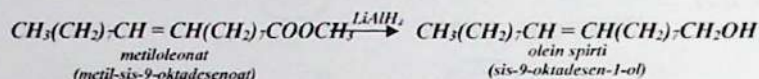
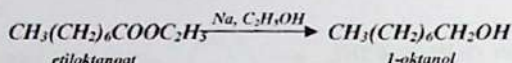
Misol:



b) Kimyoviy qaytarish.

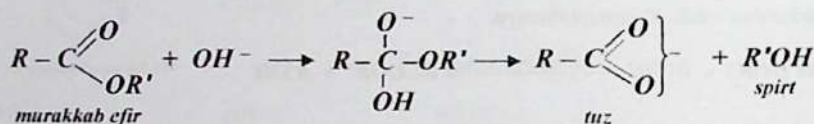


Misol:



Murakkab efirlarning ishqoriy gidrolizi. Karbon kislota efirlari kislota yoki ishqorlarning suvli eritmaları bilan qo'shib qizdirilganda spirtlar yoki fenollar hamda karbon kislotalargacha gidrolizlanadi. Ishqoriy muhitda karbon kislota tuz holida hosil bo'lishini taxmin qilish qiyin emas. Hosil bo'luvchi tuz mineral kislotaning suvli eritmasi bilan yuvilib, sof holda karbon kislota ajratib olinadi.

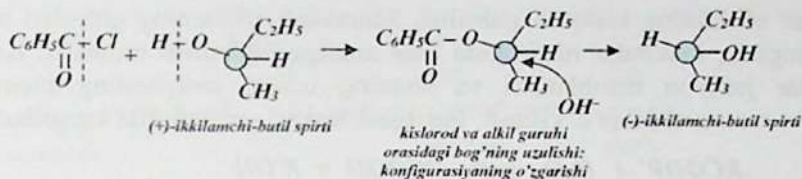
Asoslar ishtirokida murakkab efirlarning gidrolizi kuchli nukleofil reagentning (OH^-) ta'sirida boshlanadi. Bu reaksiya deyarli qaytmas reaksiya hisoblanadi, chunki karboksilat-anion rezonans barqarorlashgan bo'lib, spirtlar bilan qiyin ta'sirlashadi.



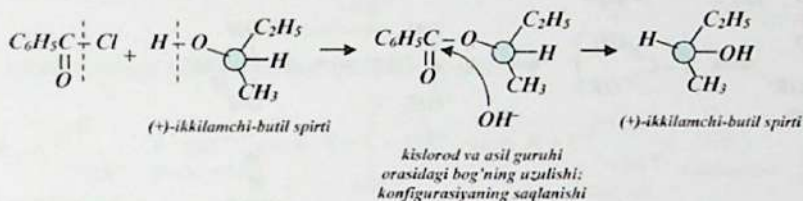
Bu mexanizmning ayrim holatlari bo'yicha tahlili:

Dastavval bu reaksiyada gidroksil-ionining murakkab efir guruhi bo'yicha hujumi taxmin qilinadi. Bu ikkinchi tartibli reaksiyasi bilan mos keluvchi kinetikaga to'g'ri keladi; bunda reaksiya tezligi murakkab efirning kontsentratsiyasi bilan bir qatorda gidroksil ioni kontsentratsiyasi bilan bog'liq. So'ngra gidroksil karbonil guruhi uglerodi bo'yicha birikadi va alkogolyat-ionini siqib chiqaradi. Bu o'z navbatida kislород va atsil guruhi orasidagi bog'ning uzulishini $RCO - OR'$ anglatadi. Buni isbotlovchi ikkita omil quyidagicha:

1. *Stereokimyoviy isbot.* Ushbu isbotni optik faol bo'lgan murakkab efir-ikkilamchi-butil spirtining hosil bo'lishi va gidrolizi misolida ko'ramiz. (+)-ikkilamchi-butil spirtining benzilxlorid bilan reaksiyasi vodorod-kislород bog'ning uzilishi bilan borishi kerak va shuning uchun assimetrik uglerod atomining konfiguratsiyasi o'zgarmaydi. Agar bu efirning gidrolizi kislород va ikkilamchi-butil guruhi orasidagi bog'ning uzilishi bilan borsa, parchalanishni albatta konfiguratsiyaning o'zgarishi bilan amalga oshirish (yoki reaksiya S_N1 mexanizmida borishi taxmin qilinsa ratsemtat aralashma hosil bo'lishi) kerak bo'ladi.



Agar kislorod va ikkilamchi-butil guruhi orasidagi bog' uzulmasa, ikkilamchi-butil spirtining konfiguratsiyasi o'zgarmaydi va dastlabki spirt holatini saqlab qoladi.



Tajribalar, ikkilamchi-butil spirti (burish burchagi +13,8° (+0,241 rad) benzoatga o'tkazilib, so'ng gidroliz qilinganda (ishqor muhitida), ikkilamchi-butil spirti konfiguratsiyasini o'zgartirmaganini ko'rsatadi. Konfiguratsiya to'la saqlanib qolganligi bog' uzilishi kislorod va atsil guruhi orasida kuzatilishini isbotlaydi.

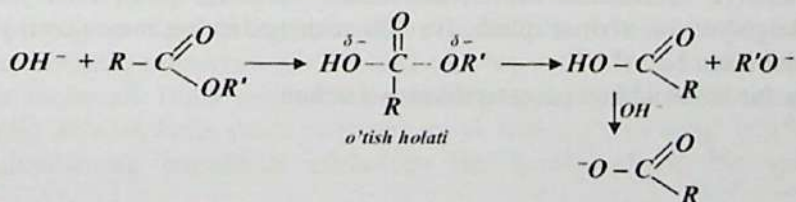
2. *Nishonlangan atomlar yordamida isbotlash.* Bu usul ham bog' uzilishidagi yuqorida zikr etilgan fikrlarni isbotlaydi. Etilpropionatning gidrolizida, bunda dastlab kislorod atomi ^{18}O nishonlab olinadi, asos ta'sirida oddiy suv bilan gidrolizga uchratilganda $^{18}\text{O}^1$ bilan boyitilgan etil spirti hosil qilib parchalanadi:



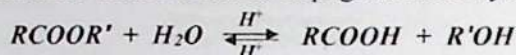
Spirt guruhi murakkab efir hosil bo'lishida ishtirok etuvchi kislorod atomini saqlab qoladi: kislorod va atsil guruhi orasidagi bog' uziladi. Bunday holatlarni boshqa murakkab efirlarda ham kuzatish mumkin.

Yuqoridagi fikrlar nukleofil hujumi uchun eng qulay nishon karbonil guruhi uglerodi ekanligini isbotlaydi (asil guruhi uglerodi emas).

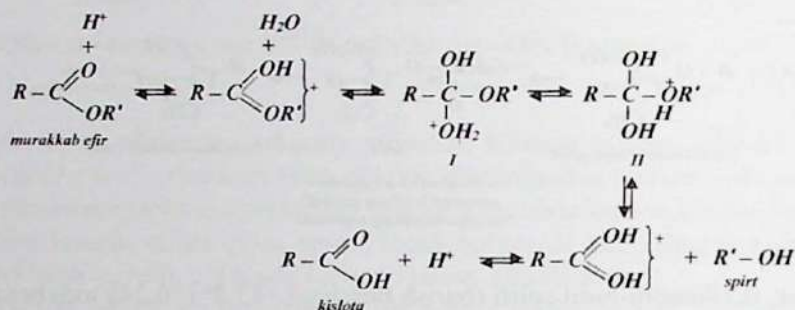
Hozirgi zamon tasavvurlari gidroksil ionining karbonil guruhi uglerodi bo'yicha hujumi, alkogolyat-ionining bir bosqichda siqib chiqarilmasligini ko'rsatadi. Reaksiya ikki bosqichda tetraedrik intermediatning hosil bo'lishi bilan amalga oshishi taxmin qilinadi.



Murakkab efirlarning kislotali gidrolizi. Murakkab efirlarning gidrolizi nafaqat asoslar, shuningdek, kislotalar ishtirokida ham amalga oshirilishi mumkin. Kislotali gidroliz qaytar jarayon hisoblanadi va shuning uchun jarayonning mexanizmi eterifikatsiya mexanizmi bilan o'xshash, faqatgina teskari yo'nalishda kuzatiladi.

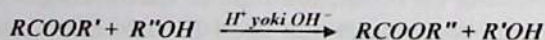


Jarayon mexanizmi quyidagicha:



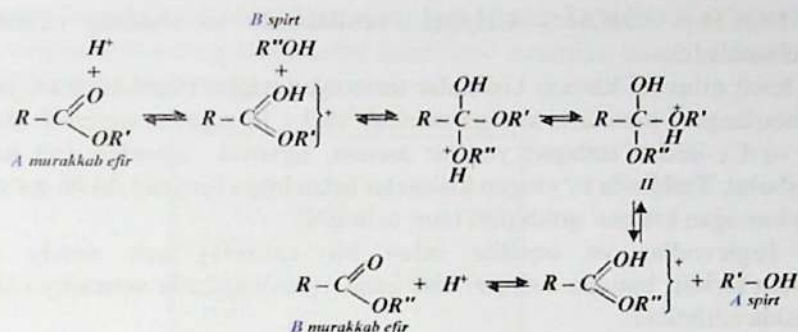
Mineral kislotalar ikkala reaksiyani ham tezlashtiradi, karbonil guruhi kislorodi protonlashadi va bu bilan karbonil guruhi uglerodining nukleofil birikishini tezlashtiradi. Gidrolizda nukleofil bo'lib suv molekulasini xizmat qiladi, chiquvchi guruh esa spirt hisoblanadi. Eterifikatsiyada buning aksi ekanini yodga oling. Ishqoriy gidrolizdagi kabi, reaksiya oralig'ida tetraedrik intermediat yoki yanada aniqroq aytilganda bir necha intermediatlar hosil bo'ladi. Ularning hosil bo'lishi reaksiyaning qaytar ekanligi bilan bog'liq. Agar faqat gidroliz nuqtai-nazaridan qaralsa II oraliq birikmaning hosil bo'lishi shubhasiz, chunki bunda chiquvchi guruh bo'lib, kuchli asos xususiyatiga ega bo'lgan – alkogolyat ioni emas, balki kuchsiz asos molekulasini – spirt ajraladi. Agar eterifikatsiya reaksiyasi bo'yicha qaralsa, II intermediat hosil bo'lish ehtimoli ko'proq, chunki u spirt va protonlashgan kislotalarning ta'sir mahsuloti hisoblanadi.

Pereeterifikatsiya. Eterifikatsiyada kislota spirt bilan nukleofil sifatida ta'sirlashadi; murakkab efirlarning gidrolizida spirt qoldig'i nukleofil reagent bilan almashinadi. Buni yodda saqlab murakkab efirlar molekulasidagi bir spirtni boshqa spirt bilan almashinishini taxmin qilish mumkin. Murakkab efirlarning bunday alkogoliz reaksiyasi *pereeterifikatsiya* deb ataladi.

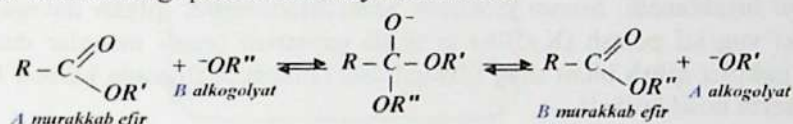


Pereeterifikatsiya katalizatori bo'lib, kislotalar – H_2SO_4 , quruq HCl yoki asoslar odatda, alkogolyat ion xizmat qiladi. Bu ikki reaksiyalarning mexanizmi yuqoridagi mexanizmlar bilan bir xil.

Kislotalar ishtirokidagi pereeterifikatsiya uchun

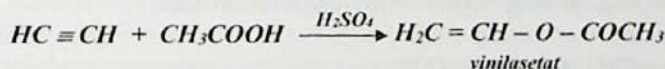


Asoslar ishtirokidagi pereeterifikasiya uchun esa

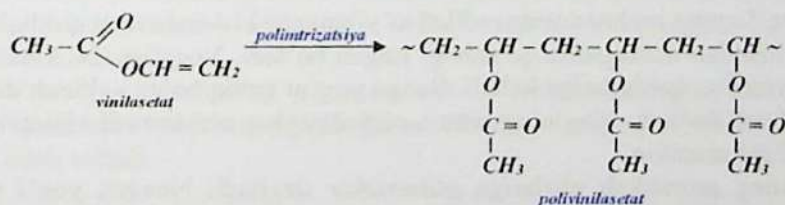


Pereeterifikasiya jarayoni muvozanat reaksiyasi hisoblanadi. Muvozanatni o'ngga siljitish uchun olinishi maqsad qilingan efir tarkibigi spirtidan mo'l miqdorda foydalanish talab etiladi yoki reaksiya mahsulotlaridan biri reaktson aralashmadan haydaladi. Sanoatda asosan keyingi usul qo'llanilib reaksiyani oxirigacha yetkaziladi.

Pereeterifikatsiya reaksiyasining yaqqol namunasi sifatida polivinil spirti olishni ko'rsatish mumkin. Bu polimer, vinil spirtidan olinishi mumkin emas, chunki vinil spirti beqaror va mavjud emas, lekin uning efiri – vinilatsetat barqaror; uni sirka kislota va atsetilendan simob sulfat ishtirokida sintez qilinadi.



Vinilasetilenni polimerlab polivinil spirti ishlab chiqariladi.



Polivinilatsetat molekulasida minglab asetat guruhlar bo'lsada, ularning har biri efirlar uchun xos bo'lgan reaksiyalarga kirishishi mumkin.

Yog'lar. Yog'larning tabiatda uchrashi va tarkibi. Inson hayot faoliyatida doimiy zarur bo'lgan shunday murakkab efirlar borki, ular hayvonlarda va o'simliklarda katta miqdorlarda saqlanadi. Bular *yog'lar* deb ataladi (suyuq holatda bo'lsa *moylar* nomi bilan ma'lum). Jo'xori, koks, paxta va palma moyi, mol, qo'y va sarig' yog'lar asosan karbon kislotalarning murakkab efirlaridir. Bu barcha efirlar bir spirtning –

glitserinning $\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ hosilalaridir va shuning uchun ular *glitseridlar* deb ataladi.

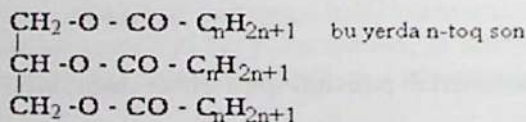
Yog'lar hosil qiluvchi karbon kislotalar tarmoqlanmagan (kamdan-kam juda oz miqdor – tarmoqlangan) kislotalar sinfiga mansub va 3 - 18 tagacha uglerod atomlari saqlaydi; C_3 va C_5 lardan tashqari yog'lar asosan, uglerod atomlari juft bo'lgan kislotalardan iborat. Tarkibida to'yingan kislotalar bilan birga bir yoki ikkita qo'shbog' saqlovchi to'yinmagan kislota qoldiqlari ham uchraydi.

Yog'lar (uglevodlar va oqsillar bilan bir qatorda) uch asosiy ozuqa mahsulotlarining biridir; bundan tashqari ular katta masshtablarda xomashyo sifatida sanoat miqyosida ishlatiladi.

Yog'larning gidrolizi. Sovunlanish. Sovun. Sovun tayyorlash – qadimiy kimyoviy sintez jarayoni hisoblanadi. Sovun pishirish Sezar hukmronlik qilgan davrga borib taqaladi; echki yog'ini potash (K_2CO_3) ta'sirida qaytarish orqali insonlar dastlabki glitseridlarni gidroliz qilish bilan shug'ullanganlar. Gidroliz natijasida karbon kislota tuzlari va glitserin hosil bo'ladi.

Biz doimiy ravishda foydalanuvchi sovun yog' kislotalarining (uzun zanjirli) natriyli tuzlari aralashmasidir. Sovun tarkibi va olinish usuli bilan farq qiladi: agar sovun *olif moyidan* tayyorlangan bo'lsa – *kastil sovuni* deb ataladi; sovun shaffof bo'lishi uchun spirt qo'shib pishiriladi; yumshoq sovun ko'piksmon pishiriladi; sovunga turli hid beruvchi vositalar qo'shish mumkin; agar natriy ishqori o'rnida kaliydan foydalanilsa, suyuq sovun hosil bo'ladi. Kimyoviy jihatdan barcha sovunlar bir xil bo'lib, ularning xususiyati va tabiati ham bir xildir.

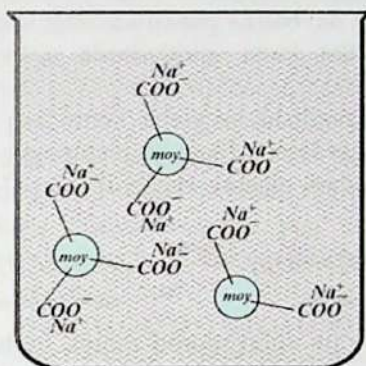
Yog'lar glitserin va kislota gomologik qatorining murakkab efilrlaridir. Bu murakkab efilrlar tarkibidagi kislotalar moy kislotasidan stearin kislotasigacha bo'lishi mumkin. To'yingan yog'larning tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



Suyuq yog'larning molekulasida radikal to'yinmagan kislotalarning qoldiqlaridan iborat bo'lib, bittadan uchtagacha qo'shbog' tutgan bo'ladi. Yog'larni Ni katalizatori ishtirokida qaytarilsa, qattiq holga keladi. Bunga yog'ni qattiq holga keltirish deyiladi va margarin hosil bo'ladi. Yog'ning bitta molekulasining o'zida turli kislotalarning qoldiqlari bo'lishi mumkin.

Glitserinning murakkab efilrlariga *glitseridlar* deyiladi. Novvos yog'i stearin ($n=17$) kislolaning glitserididan iborat bo'ladi. Qo'y, mol va kokos yog'i palmitin ($n=15$) kislotasining glitserididan iborat bo'ladi. Yog' ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa sovun hosil bo'ladi va uning tarkibidagi glitserin ajratib olinadi. Agar shu moddani osh tuzi bilan qaynatilsa, qattiq sovun hosil bo'ladi. Sovunning tozalovchi xususiyati – murakkab jarayondir. Bu jarayonni soddalashtirib – quyidagicha tasavvur qilish mumkin: sovun molekulasini qutblangan – COONa^+ va qutblanmagan – uzun uglerod zanjiri (12-18 uglerod atomlaridan iborat bo'lgan) saqlaydi; molekulaning qutblangan qismi suvda, qutblanmagani esa – moyda eriydi. Odatda, moy tomchilari suv bilan qo'shilishidan ikki qatlamga – moy va suvga ajraladi, lekin sovun ishtirokida bu holatni

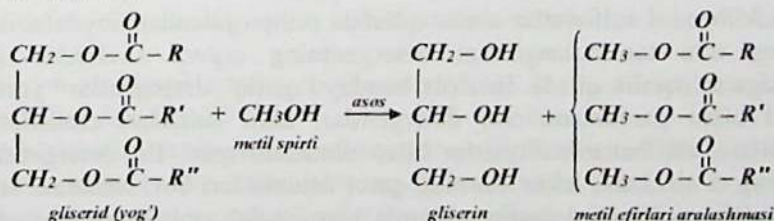
boshqacha kuzatish mumkin. Sovunning qutblanmagan qismi moy tomchilarida eriydi va bu vaqtda sovunning karboksilat qismi suv muhitida qoladi. Bir xil zaryadlangan tomchilar bir-birini itaradi:



Karboksilat guruhning manfiy zaryadi tufayli moyning har bir tomchisi ionlar buluti bilan qamrab olinadi. Bir xil zaryadlardagi itarilish tufayli moy tomchilari o'zaro qo'shilishdan – birlashishdan saqlanadi, natijada suvdagi moyning barqaror emulsiyasi hosil bo'ladi. Sovunning yuvish xususiyati, kir tarkibidagi moy yoki yog'larni emusiyalash bilan bog'liq. Bunday emulsiyalash va bu bilan yuvish xususiyati nafaqat karbon kislotalar, balki uzun qutblanmagan qoldiq va qutblangan guruhlarni bir molekulada mujassam etgan barcha birikmalar uchun xosdir.

Qattiq suv kalsiyli va magniyli tuzlar saqlaydi, ular o'z navbatida sovun bilan ta'sirlashib, karbon kislotalarning kalsiyli yoki magniyli tuzlarini hosil qiladi. Shuning uchun sovunlar qattiq suvlarda o'z xususiyatini qisman yo'qotadi. Yog'lar karbon kislota va spirtlarning manbai sifatida xizmat qiladi: natriyli sovun mineral kislotalar bilan qayta ishlanganda yoki kislota sharoitida gidrolizga uchratilganda erkin karbon kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi, hozirgi vaqtda bunday aralashmalardan individual karbon kislotalar olishning sanoat usuli – fraksion haydash o'ta takomillashtirilgan (bunda karbon kislota sof holda, asosiy mahsulot 90% dan kam bo'lmagan miqdorlarda olinadi).

Ba'zan yog' kislotalari pereeterifikatsiya yordamida ajratilib, buning uchun kislota yoki asos katalizatorligida glitseridlarning metil spirt bilan reaksiyasini olib borish talab etiladi.



Metil efirlari aralashmasi fraksion haydash orqali alohida efirlarga ajratilishi mumkin, ular o'z navbatida gidroliz orqali individual karbon kislotalarga o'tkaziladi. Bundan tashqari, metil efirlari alohida yoki aralashma holda katalitik qaytarish orqali

tarmoqlanmagan birlamchi spirtlarga o'tkazilishi mumkin; ulardan turli-tuman birikmalar sintez qilish imkoniyati paydo bo'ladi.

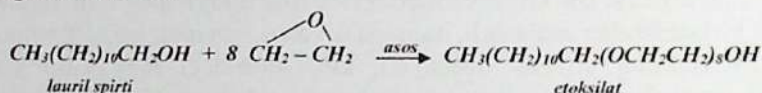
Detergentlar. Yog'lardan hosil qilinuvchi yoki alfol-jarayon orqali olinuvchi, tarmoqlanmagan C_8 va C_{10} tarkibli birlamchi spirtlar yuqori haroratlarda qaynaydigan efirlar olishda ishlatiladi va ular o'z navbatida plastifikatorlar (masalan, oktil ftalat) hisoblanadi. C_{12} - C_{18} saqlagan spirtlar katta miqdorlarda *detergentlar* (yuvuvchi vositalar) olishda foydalaniladi.

Sun'iy detergentlar kimyoviy tuzilishi bo'yicha katta farq qilsada, molekula tuzilishida umumiyliklar bor: ular moyda eriydigan qutblanmagan uzun uglevodorod qoldig'i va suvda eruvchi qutblangan qismni saqlaydi. C_{12} - C_{18} bo'lgan spirtlar alkilsulfat tuzlari hosil qiladi.



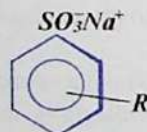
Ayni holatda qutblanmagan qismi bo'lib uglevodorod zanjiri, qutblangan qismi esa $-OSO_3^-Na^+$ hisoblanadi.

Spirtlarni etilen oksidi bilan qayta ishlash ionlanmagan detergentlar hosil bo'lishiga olib keladi.



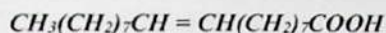
Ko'plab kislorod atomlarining mavjudligi vodorod bog'larning hosil bo'lishiga sabab bo'lib, bu o'z navbatida poliefir qoldiqlarining suvda eruvchanligini oshiradi. Masalan, etoksilat sulfatga o'tkazilib natriyli tuzi holida yuvuvchi vosita sifatida ishlatilishi mumkin.

Keng qo'llaniluvchi muhim detergentlardan biri alkilbenzolsulfokislotaning natriy tuzidir. Molekula uzun alkil qoldig'i bilan birga benzol halqasi ham saqlaydi va aromatik halqani alkilash orqali hosil qilinadi. Bunda alkillovchi reagent sifatida alkilgalogenid, alken yoki spirtidan foydalanish mumkin. Sulfolash va neytrallash orqali detergentlar olinadi.



Dastlab alkilbenzol sulfonatlar sintez qilishda polipropilendan foydalanilar edi: yon zanjirining o'ta tarmoqlanganligi detergentning oqova suvlarda biologik destruktsiyasiga to'sqinlik qiladi. Hozirda bunday "qattiq" detergentlar "yumshoq" (biologik yo'l bilan parchalanuvchi) detergentlar: alkil sulfatlar, etoksilatlar va ularning sulfatlari, alkilbenzolsulfonatlar bilan almashtirilgan. Bu detergentlarning ta'siri sovunning ta'siri kabi, lekin ularning qator ustunliklari bor, masalan: sulfatlar va sulfonatlar o'z xususiyatini qattiq suvlarda ham saqlab qoladi, chunki ularning kalsiyli yoki magniyli tuzlari ham suvda eriydi.

To'yinmagan yog'lar. Yog'larning qotishi. Glitseridlar ma'lum miqdorda to'yinmagan kislotalar saqlaydi. Odatda bu kislotalar quyidagilar:



olein kislota (sis-isomeri)



linol kislota (sis, sis-isomeri)



linolen kislota (sis, sis-isomeri)

Yog' molekulasida qo'shbog' yoki qo'shbog'larning mavjudligi uning suyuqlanish haroratini pasaytiradi va xona haroratida suyuq bo'lishini ta'minlaydi. Qandolatchilikda keng miqyosda sarig' yog' xususiyatiga ega bo'lgan arzon va to'yimli moylardan foydalanish kerakligi talab etadi. Qo'shbog'larni gidrirlash bunday arzon moylarni – paxta, jo'xori va soya moylarini qattiq yog'larga o'tkazishni ta'minlaydi. Ular o'z navbatida konsistentsiyasi bo'yicha sarig' yog' bilan taqqoslanadi. Yog'larni bu turdagi qotirish jarayoni ozuqa yog'lari va margarin ishlab chiqarish sanoati bilan bog'liq. Uglerod-uglerod qo'shbog'ni gidrirlash nozik sharoitlarda (nikel katalizatori, 175-180 °C, 1,5-3 atm) olib boriladi va bunda murakkab efir bog'larining uzulishi kuzatiladi.

Gidrirlash yog'ning fizik xususiyatlarini o'zgartirib qolmasdan uning kimyoviy xususiyatiga ham ta'sir ko'rsatadi. Gidrirlanmagan yog' tarkibida yengil uchuvchan, hid beruvchi achchiq ta'mli kislota va aldegidlar mavjud. Gidrirlash natijasida bunday xususiyatlar yo'qoladi. Katalizator ishtirokidagi gidrirlashda to'yinmagan birikmalar nafaqat to'yintiriladi, balki izomerlanish ham – qo'shbog'ning siljishi yoki stereokimyoviy o'zgarishlar kuzatiladi – bu ham yog'larning fizik-kimyoviy xususiyatlari o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Tabiatda yog'larning shunday turlari ham uchraydiki, ularda ikkita yoki uchtdan qo'shbog'lar saqlanadi. Ular "quruvchi" moylar nomi bilan ma'lum bo'lib, bo'yoq va loklarning muhim komponentlari hisoblanadi. Bo'yoqlarning qurishi – bu erituvchining (masalan, skipidarning) bug'lanishi emas, balki kimyoviy reaksiya bo'lib, uning amalga oshishidan mustahkam qoplama – plyonka hosil bo'ladi. Bunday qoplama bo'yalayotgan yuzani himoyalaydi, bo'yashdan asosiy maqsad rang berish, jilo berish bilan birga aynan himoyalash ham deyish mumkin. Qoplama moy tarkibiga kiruvchi to'yinmagan qoldiqlarning havo kislorodi ta'sirida polimerlanishi bilan bog'liq. Polimerlanish jarayoni erkin radikal mexanizmida borishi taxmin qilinadi.

Nazorat savollari

1. Karbon kislotalarga qanday birikmalar kiradi va ular anorganik kislotalardan nima bilan farqlanadi?
2. Sirka kislota-dagi karboksil guruhning kimyoviy bog'lanishlari hosil bo'lishida elektron bulutlarning qoplanishini va siljishini tushuntiring.
3. Karbon kislotalarning alkanlardan va aldegidlardan olinish reaksiyalarini yozing.
4. Spirtlardagi gidroksil guruh vodorodi, fenoldagi gidroksil guruh vodorodi va karbon kislota-ni karboksil guruhidagi vodorodlarining orasidagi kimyoviy xossalari-ni farqini ayting.

5. Monoxlorsirka va sirka kislotalarning qaysi biri kuchliligini tushuntiring.
6. Chumoli kislota qolgan karbon kislotalardan nima xususiyati bilan farqlanadi?
7. Sirka aldegid va sirka kislota qanday kimyoviy reaksiyalar yordamida bir - biridan ajratish mumkin?
8. Quyidagi kislotalarni xalqaro nomenklatura bo'yicha nomlang:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-COOH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-COOH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$.
9. Karbon kislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
10. Karbon kislotalarda izomeriyaning qaysi turlari uchraydi?
11. Bir qator moddalar: bir atomli spirtlar, ko'p atomli spirtlar, fenollar va karbon kislotalarda karboksil guruhlardagi vodorod atomlarining xossalari qanday o'zgaradi?
12. Qaysi kislotalarda kislotalilik xossalari kuchli: chumoli kislota yoki monoxlorsirka kislota yoki nima uchun?
13. Eterifikatsiya reaksiyasi deb nimaga aytiladi?
14. To'yingan karbon kislotalarning umumiy formulasini keltiring.

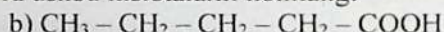
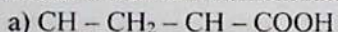
KARBON KISLOTALARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH. AROMATIK KARBON KISLOTALAR

1-masala. Quyidagi karbon kislotalarning asosligini aniqlang:



Yechish. Karbon kislotalar karboksil guruhining soniga va uglevodorod qoldig'ining tabiatiga qarab, monokarbon, dikarbon va polikarbon (bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli) kislotalarga, karbon kislotalarning funksional hosilalariga, uglevodorodning radikalida har xil funksional guruhlar tutgan kislotalarga va ko'mir kislota hosilalariga bo'linadi. Masalan: sirka kislota CH_3COOH va moy kislota $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ - bir asosli, oksalat kislota $\text{HOOC} - \text{COOH}$ va malon kislota $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ - ikki asosli kislotalardir.

2-masala. Sistematiq nomenklaturaga ko'ra ushbu kislotalarni nomlang:



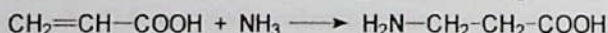
Yechish. Sistematiq nomenklaturaga ko'ra kislotalarning nomi tegishli uglevodorod nomiga kislota so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi:



a) 2-metilbutan kislota; b) pentan kislota.

3-masala. β -aminokislotalar olishning reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish. β -aminokislotalar to'yingan kislotalarga ammiak biriktirib olinadi:

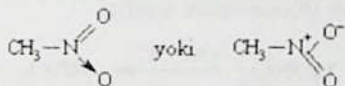


Mustaqil bajarish uchun masalalar

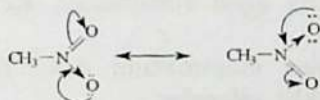
1. C_4H_9OH formulaga muvofiq keladigan barcha izomerlarni yozing.
2. Quyidagi kislotalar: moy, izomoy hamda valerian kislotalarning struktura formulalarini yozing.
3. Etil bromiddan foydalanib α -brompropion kislotani hosil qiling.
4. Ushbu reaksiyalarning tenglamalarini yozib, hosil bo'lgan moddalarning nomlarini ayting:
 - a) izovalerian kislota + amil spirt $\rightarrow$
 - v) sirka kislotaning xlorangidridi + ammiak $\rightarrow$
 - g) propion kislota + $PCl_5 \rightarrow$
5. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini tugallang va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddalarning nomini ayting:
 - a) moy kislota + $PCl_5 \rightarrow \dots + C_2H_5OK \rightarrow$
 - v) izopropil spirt + $HBr \rightarrow \dots + KCN \rightarrow \dots + H_2O \rightarrow \dots +$ izopropil spirt
6. Natriy asetatga asetil xlorid ta'sir ettirilganda qanday birikma hosil bo'ladi?
7. Izopropil sirka kislotaning PCl_5 , Cl_2 , etil spirt bilan reaksiya tenglamalarini yozing.
8. Ketonning to'yinmagan etilen qatori birikmasining oksidlanish reaksiyasidan foydalanib izomoy kislotani hosil qiling.
9. Quyidagi reaksiya tenglamalarini yozib, hosil bo'lgan moddalarni nomlang:
 - a) akril kislota + $Cl_2 \rightarrow$
 - v) akril kislota + $HBr \rightarrow$

AZOT SAQLOVCHI ORGANIK BIRIKMALAR

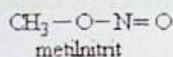
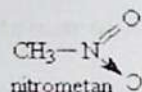
Nitrobirikmalar: sinflanishi, tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Nitrobirikmalar – uglevodorodlar tarkibidagi vodorod atomining nitroguruh – NO_2 ga almashishi natijasida hosil bo'ladigan moddalardir. Ularning tuzilish formulasida azot bevosita uglerod atomi bilan bog'langandir. Masalan, nitrometan:



Ulardagi ikkita kislorod atomi mezomeriya tufayli bir xildir:



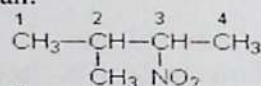
Nitrobirikmalarda azot to'rt valentli bo'lib, azotning bitta kislorod atomi bilan hosil qilgan bog'i – yarim qutbli kovalent bog'dir. Nitrobirikmalar nitrit kislota efirlariga izomer moddalardir. Masalan:



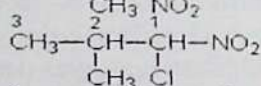
Metilguruhining o'rnida etil, propil, izopropil, uchlamchi-butil va hokazo guruhlar bo'lganda mos ravishda nitroetan, 1-nitropropan, 2-nitropropan va 2-metil-2-nitropropanlar hosil bo'ladi. Bu nitrobirikmalar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga misol bo'ladi.

Nitrobirikmalarni nomlashda tegishli uglevodorod nomining oldiga *-nitro* old qo'shimchasi qo'shib aytiladi. Agar zanjirda nitroguruhdan katta funksional guruhlar ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$) bo'lmasa uglerod atomlarini raqamlash nitroguruh yaqin tomondan amalga oshiriladi. Yon zanjirdagi galoid atomlari, alkil guruhlar, nitroguruh alfavit tartibida yoziladi. Bunda alfavit tartibida birinchi keluvchi guruh turgan uglerod atomiga kichik raqam beriladi.

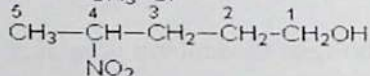
Masalan:



2-metil-3-nitrobutan



2-metil-1-nitro-1-xlorpropan

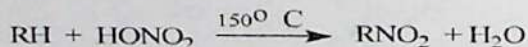


4-nitropentanol-1

Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Nitrobirikmalar sariq rangli, zaharli suyuq yoki qattiq moddalardir. Nitrobirikmalar qutbli moddalar bo'lgani uchun ular suyuq yoki qattiq holda bo'ladi. Ular sariq rangli zaharli moddalardir. Molekulyar massasi ortib borishi bilan ularning qaynash harorati ortib boradi. Masalan, nitrometan, nitroetan va 1-nitropropan qatorida ularning qaynash haroratlari mos ravishda $101,2^\circ\text{C}$, $114,1^\circ\text{C}$ va $131,2^\circ\text{C}$ larni tashkil etadi.

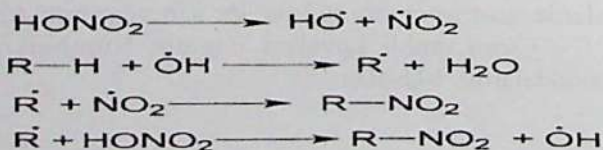
Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Nitrobirikmalar asosan 2 ta usul bilan olinadi:

1. To'yingan uglevodorodlarga yuqori haroratda (150°C) suyultirilgan (10 %) nitrat kislota ta'sir ettirish usuli (Konovalov usuli):



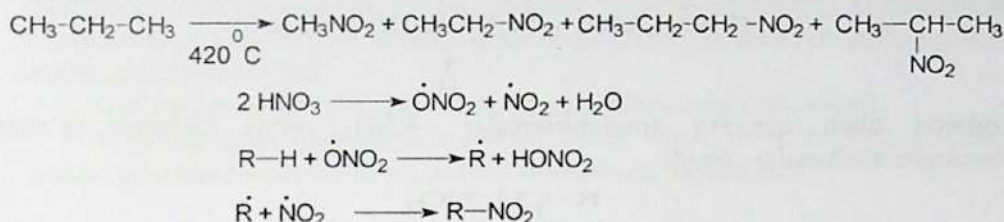
Bu reaksiyada uchlamchi uglerod atomidagi vodorodlar eng oson, birlamchi uglerod atomidagi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi. Reaksiya radikal mexanizmida boradi.

Konovalov reaksiyasining mexanizmini A.V. Topchiyev va A.N. Titovlar o'rganib quyidagi sxemani taklif qilganlar:



Qo'shimcha mahsulot sifatida karbon kislotalari hosil bo'ladi.

Alkanlar nitrat kislotasi yoki azot oksidlari yordamida 420-480°C da nitrolanganda nitrobirikmalar aralashmasi hosil bo'ladi (X. Gess, 1930 y.). Reaksiya juda qisqa muddatda olib boriladi. Uning sxemasi va mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:

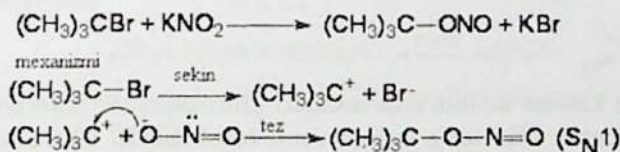


2. Galoidalkillarga nitrit kislota tuzlarining ta'siri:



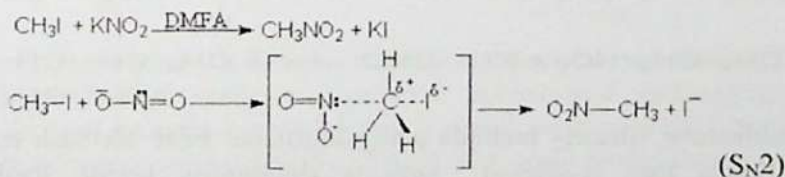
Bu reaksiyada alkilnitritlar ham hosil bo'ladi: R-O-N=O

Ular ko'proq uchlamchi galoidalkillar reaksiyasida hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning mexanizmi nukleofil almashinishdir.

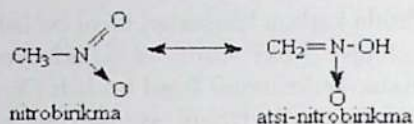


Bu reaksiyada nukleofil Kornblyum qoidasiga muvofiq elektron zichligi yuqori bo'lgan kislorod atomi bilan reaksiyaga kirishadi.

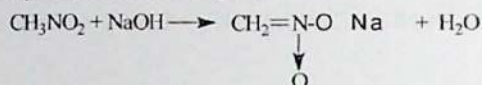
Birlamchi galoidbirikmalar CH_2 mexanizmi bo'yicha reaksiyaga kirishib, nitroalkanlar hosil qiladi. Bunda nukleofil qutblanuvchanligi katta bo'lgan azot atomi bilan reaksiyaga kirishadi:



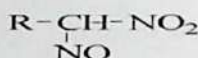
Kimyoviy o'zgarishlari, elektrofil almashinish reaksiyalari. Sifat reaksiyalari. Muhim nitrobirikmalar asosidagi materiallar. Birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar nitroguruhning kuchli elektron akseptorlik xossasi tufayli tautomer kislota formasiga o'tib turadi:



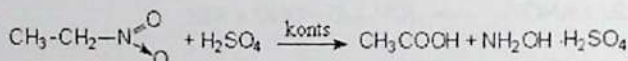
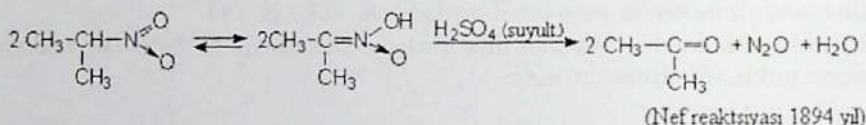
Shuning uchun ular ishqor eritmasida eriydi:



Vodorod bilan qaytarib aminobirikmalar $-\text{RNH}_2$, nitrit kislotasi ta'sirida nitrozonitrobirikmalar olinadi:

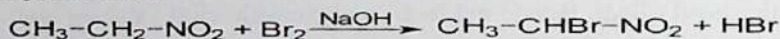


Sulfat kislota ta'sirida karbon kislotalar, aldegid yoki ketonlar hosil qiladi. Bunda birlamchi va ikkilamchi nitrobirikmalar kislotalarning suvli eritmasida aldegid yoki ketonlar, konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida esa birlamchi nitrobirikmalar karbon kislotasini hosil qiladi:

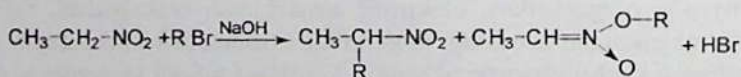


Oxirgi reaksiyada karbon kislota dan tashqari gidroksilamin ham hosil bo'ladi va bu reaksiya gidroksilamin olishning sanoat usuli hisoblanadi. Bu reaksiyada birlamchi nitrobirikma o'rniaga ikkilamchi nitrobirikma olinsa ketonlarning oksimi hosil bo'ladi.

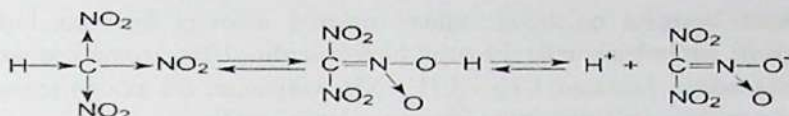
Nitrobirikmalar α - uglerod atomidagi vodorodlar hisobiga galogenlar bilan galogenlash, nitrit kislotasi bilan nitrozillash, aldegid va ketonlar bilan kondensatsiya reaksiyalariga kirishadi.



Nitrobirikmalar ishqoriy muhitda alkilgalogenidlar bilan alkilash reaksiyasiga kirishadi. Bunda ham α -uglerod atomida almashinish ketadi. Reaksiya ikki yo'nalishda ketishi mumkin:



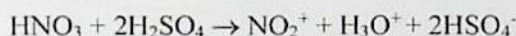
Nitrometanning kislotali xossasi fenolga yaqin. Dinitrometan va ayniqsa, trinitrometan (nitroform) kuchli kislota. Uchta nitroguruh ta'siri ostida vodorod juda kuchli protonlashadi:



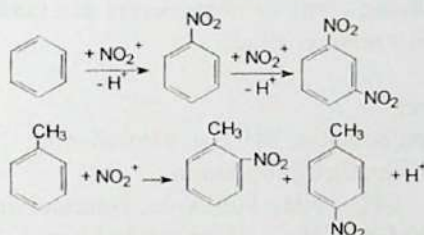
Nitrometan polimer moddalarning erituvchisi va raketa yoqilg'isi sifatida ishlatiladi. Nitrotsiklogeksan – kaprolaktam olishda ishlatiladi. Trixlorinitrometan (xlorpikrin) qishloq xo'jalik zararkunandalariga qarshi kurashda va dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Nitrobirikmalar portlovchi va zaharli moddalar olishda ishlatiladi.

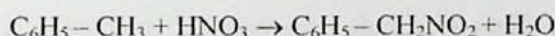
Aromatik uglevodorodlarni nitrolash uchun nitrat va sulfat kislotalarning 1:2 nisbatdagi aralashmasidan foydalaniladi (nitrolovchi aralashma):



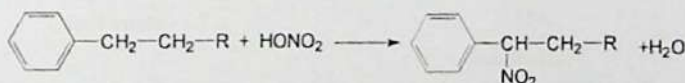
Hosil bo'lgan nitroniy kationi aromatik birikmaga hujum qiladi:



Agar toluolga yuqori haroratda (100-150 °C) suyultirilgan nitrat kislota ta'sir qilinsa, yon zanjirga nitrolash ketadi:



Agar benzolning yon zanjirida uzun radikal bo'lsa, uning α - holati nitrolanadi:



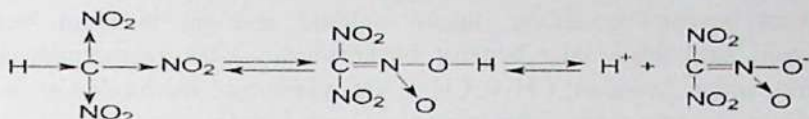
Aminobirikmalar: sinflanishi, tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Aminlar – ammiak tarkibidagi vodorod atomlarini uglevodorod qoldiqlariga almashtirish natijasida hosil bo'ladigan moddalardir. Ammiak molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlari o'rnini uglevodorod radikallari olgan birikmalarga *aminlar* deyiladi. Birlamchi amin $\text{R}-\text{NH}_2$, ikkilamchi amin $\text{R}-\text{NH}-\text{R}^1$, uchlamchi amin $\text{R}-\text{N}(\text{R}^2)-\text{R}^1$ umumiy formulaga ega. Formuladagi R^1 , R^2 yoki R^3 lar metil, etil, propil va hokazo yoki to'yinmagan uglevodorod qoldig'i – allil- bo'lishi mumkin:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ allilamin.

Alifatik aminlarning umumiy formulasi: $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

Izomeriyasi: 1. Uglerod skeleti izomeriyasi (butilamindan boshlanadi).

2. Amino $-\text{NH}_2$ guruhining holat izomeriyasi (propilamindan boshlanadi).



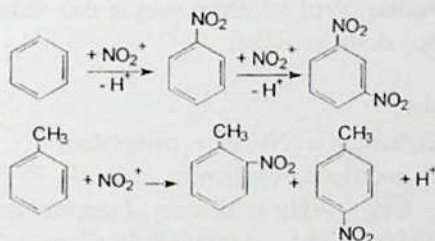
Nitrometan polimer moddalarining erituvchisi va raketa yoqilg'isi sifatida ishlatiladi. Nitrotsiklogeksan – kaprolaktam olishda ishlatiladi. Trixlorinitrometan (xlorpikrin) qishloq xo'jalik zararkunandalariga qarshi kurashda va dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

Nitrobirkmalar portlovchi va zaharli moddalar olishda ishlatiladi.

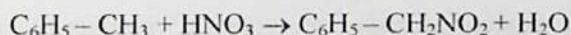
Aromatik uglevodorodlarni nitrolash uchun nitrat va sulfat kislotalarning 1:2 nisbatdagi aralashmasidan foydalaniladi (nitrolovchi aralashma):



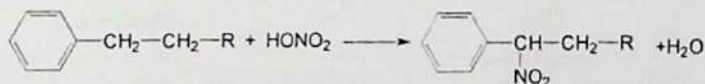
Hosil bo'lgan nitroniy kationi aromatik birikmaga hujum qiladi:



Agar toluolga yuqori haroratda (100-150 °C) suyultirilgan nitrat kislota ta'sir qilinsa, yon zanjirga nitrolash ketadi:



Agar benzolning yon zanjirida uzun radikal bo'lsa, uning α - holati nitrolanadi:



Aminobirikmalar: sinflanishi, tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Aminlar – ammiak tarkibidagi vodorod atomlarini uglevodorod qoldiqlariga almashtirish natijasida hosil bo'ladigan moddalardir. Ammiak molekulasidagi bir yoki bir nechta vodorod atomlari o'rnini uglevodorod radikallari olgan birikmalarga *aminlar* deyiladi. Birlamchi amin $\text{R}-\text{NH}_2$, ikkilamchi amin $\text{R}-\text{NH}-\text{R}^1$, uchlamchi amin $\text{R}-\text{N}(\text{R}^2)-\text{R}^1$ umumiy formulaga ega. Formuladagi R^1 , R^2 yoki R^3 lar metil, etil, propil va hokazo yoki to'yinmagan uglevodorod qoldig'i – allil- bo'lishi mumkin:

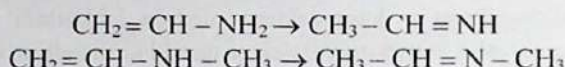
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ allilamin.

Alifatik aminlarning umumiy formulasi: $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$

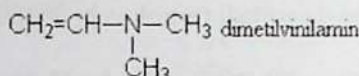
Izomeriyasi: 1. Uglerod skeleti izomeriyasi (butilamindan boshlanadi).

2. Amino $-\text{NH}_2$ guruhining holat izomeriyasi (propilamindan boshlanadi).

Azot bevosita qo'shbog' tutgan uglerod atomiga birikkan birlamchi yoki ikkilamchi aminobirikmalar beqaror birikmalardir. Ular azometinlarga (iminlarga) izomerlanadilar. Masalan: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{NH}_2$ vinilamin. Bu modda erkin holda yo'q, chunki u tezda sirka aldegidning iminiga aylanib ketadi:



Ammo bunday uglevodorod qoldig'i tutgan uchlamchi aminlar barqarordir. Masalan:



Chunki bu molekulada azot atomida ko'chishi mumkin bo'lgan vodorod yo'q.

Aminlarni ratsional nomenklaturaga ko'ra nomlashda radikal nomiga amin so'zi qo'shib aytiladi. Sistematik nomenklaturada uzun zanjir aminoguruh yaqin tomondan nomerlanadi, aminoguruhning o'ri va nomi, keyin esa radikallarning o'ri va nomi aytiladi, oxirida uzun zanjir nomi yoziladi:

$\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ metilamin;

$\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_5$ metiletilamin; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ trimetilamin;

$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{C}_3\text{H}_7$ metiletilpropilamin.

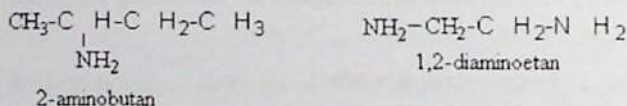
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ butilamin, 1-aminobutan;

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ ikkilamchibutilamin, 2-aminobutan;

$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ izobutilamin, 1-amino-2-metilpropan;

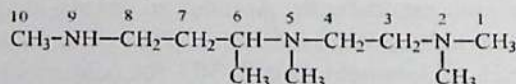
$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{NH}_2$ uchlamchi butilamin, 2-amino-2-metilpropan va hokazo.

Sistematik nomenklaturada uglevodorod nomiga *amino-* so'zini qo'shib nomlanadi, raqam bilan esa aminoguruhning o'ri ko'rsatiladi:



$-\text{NH}_2$ amino, $-\text{NH}-\text{CH}_3$ metilamino va $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dimetilaminoguruhlardir.

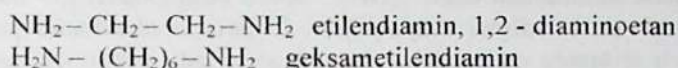
Agar molekulada turli darajada almashgan azot atomlari bo'lsa, bunday aminlar quyidagicha nomlanadi. Masalan:



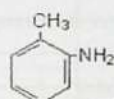
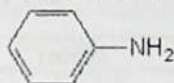
2,5,6 - trimetildekan

Diaminlar – tarkibida ikkita aminoguruh tutgan birikmalardir. Ammo ikkita aminoguruh turli uglerod atomlarida joylashgan bo'lgandagina diaminlar qarorli

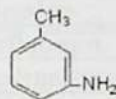
bo'ladi. Bitta uglerod atomi ikkita aminoguruhni tutib tura olmaydi. Diaminlarga misollar:



Aromatik aminobirikmalar. Aromatik yadrosining vodorod atomi o'rnida $-\text{NH}_2$ guruhi tutgan birikmalar aromatik aminlar deb ataladi. Eng sodda aromatik aminga



o-aminotoluol,
o-toluidin

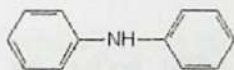


m-aminotoluol,
m-toluidin

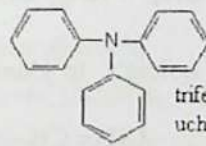
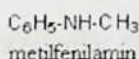


p-aminotoluol,
p-toluidin

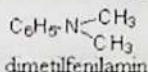
Agar aromatik amin molekulasida azot atomi bitta aromatik halqaga bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita aromatik halqaga bog'langan bo'lsa ikkilamchi, uchta aromatik halqaga bog'langan bo'lsa uchlamchi aromatik amin deb ataladi:



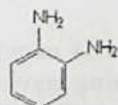
difenilamin
ikkilamchi amin



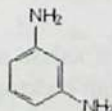
trifenilamin
uchlamchi amin



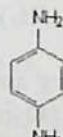
Aromatik yadroda bir nechta aminoguruh bo'lishi ham mumkin:



o-fenilendiamin



m-fenilendiamin



p-fenilendiamin

Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Asoslik xususiyatlari. Aminlar ammiakka o'xshagan, asosli xossaga ega bo'lgan moddalar bo'lib, ammiakka nisbatan zaharliroqdir. Ularning dastlabki vakillari ammiakka o'xshash hidli bo'lgan birikmalardir. Aminlarning qaynash haroratlari ham molekulyar massalari ortishi bilan ortib boradi. Metilamin, dimetilamin va trimetilamin ammiak hidli gazlar bo'lib, alifatik qatorning o'rta a'zolari (etilamindan boshlab) suyuqliklar, yuqori a'zolari qattiq moddalardir. Quyi aminlar suvda yaxshi eriydigan o'tkir

(qo'lansa, aynigan baliq va go'sht) hidli moddalardir. Ular oqsillarning chirishidan hosil bo'ladi.

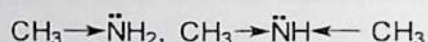
Aromatik aminlardan $C_6H_5 - NH_2$ – anilin (aminobenzol) – rangsiz, moysimon, zaharli, suvda oz eriydigan suyuqlikdir. U havoda oksidlanib pushti-qora rangga kiradi. Suvli eritmada vodorod bog'larni hosil qiladi, uchlamchi aminlar esa o'zaro vodorod bog' hosil qila olmaydi.

14.1 - jadval

Ba'zi aminobirikmalarning qaynash haroratlari

Formulasi	Nomi	Qaynash harorati
CH_3NH_2	metilamin	- 6,5
$C_2H_5NH_2$	etilamin	16,6
$n-C_3H_7NH_2$	n-propilamin	48,7
$n-C_4H_9NH_2$	n-butilamin	77,8
$n-C_5H_{11}NH_2$	n-amilamin	104,0
$n-C_6H_{13}NH_2$	n-geksilamin	132,7

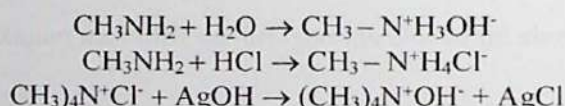
Aminlar *organik asoslar* deb ataladi. Ular ammiakka nisbatan kuchli asoslardir. Alkil guruhlarning musbat induksion ta'siri ularning asoslilikini oshiradi:



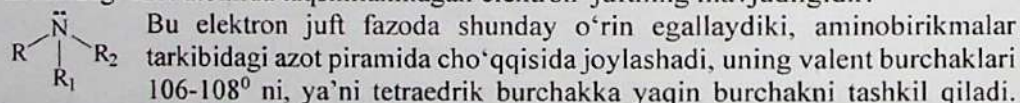
Agar uglevodorod qoldig'i to'yinmagan (allil) bo'lsa, bu holda asoslilik kamayadi:



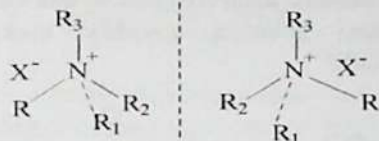
Quyidagi kimyoviy reaksiyalar uning asos ekanini, ammiakka o'xshashligini ko'rsatadi:



Aminobirikmalarning ammiakka o'xshab asosli xossa namoyon qilishi ularning tarkibidagi azot atomida taqsimlanmagan elektron juftning mavjudligidir:



Bundan shunday xulosa chiqadiki, azotning elektron orbitalari xuddi uglerod atomining elektron orbitalariga o'xshab, sp^3 - gibridlangan holda bo'ladi. Azot atomi taqsimlanmagan elektron hisobiga to'rtinchi bog' hosil qilib, to'rt almashgan ammoniy tuzlarini hosil qilganda optik faol enantiomerlar hosil bo'ladi:



Aminobirikmalarning asosililigini ifodalash uchun ammoniy ionlarining kislotalik konstantalaridan $pK_{Vn}^+ = -\lg K_{Vn}^+$ foydalaniladi. Ammiakka nisbatan birlamchi aminlar, birlamchi aminlarga nisbatan esa ikkilamchi aminlar kuchli asoslardir. Ikkilamchi aminlardan uchlamchi aminlarga o'tganda asoslilik fazoviy sababga ko'ra biroz kamayadi (14.2 - jadval).

14.2 - jadval

Ammiak va to'yingan aminlarning asosliliklari

Birikma	$pK_{Vn}^+(\text{N}_2\text{O})$	Birikma	$pK_{Vn}^+(\text{N}_2\text{O})$
NH_3	9,25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10,5
CH_3NH_2	10,6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	11,0
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10,7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10,8
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9,8		

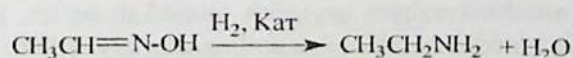
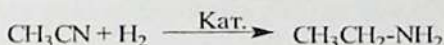
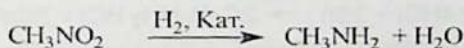
Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Aminlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Ammiakni galoidalkillar yoki spirtlar bilan alkillash:

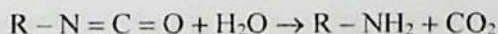


Bu reaksiyada birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi (reaksiyalarning mexanizmi nukleofil almashinish).

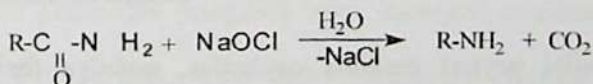
2. Nitrillarni, nitrobirikmalarni va oksimlarni qaytarish:



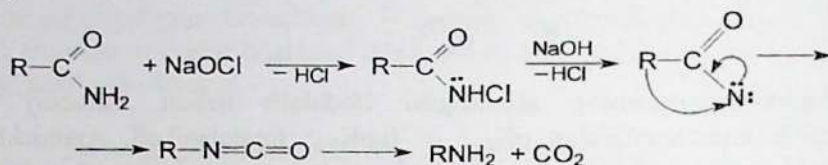
3. Izotsian kislota si efirlarining gidrolizi:



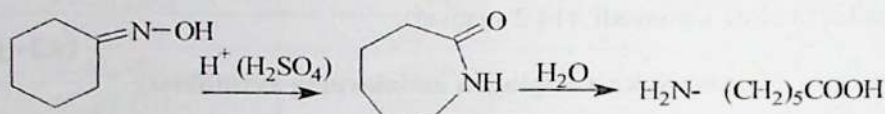
4. Goffman qayta guruhlanishi yordamida olish:



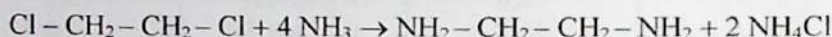
«Goffman qayta guruhlanishi» deb ataluvchi reaksiyada kislota amidlaridan xlor yoki bromning ishqoriy eritmasi ta'sirida quyidagi mexanizm bo'yicha izotsian kislotasining efiri hosil bo'ladi:



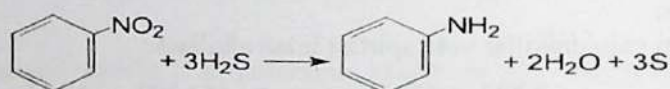
5. Bekman qayta guruhlanishi bilan olish:



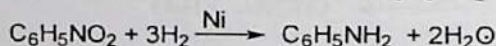
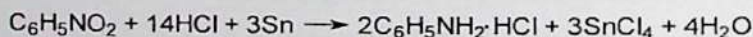
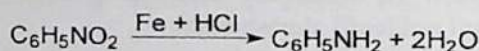
Diaminlar digalogenalkanlarga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



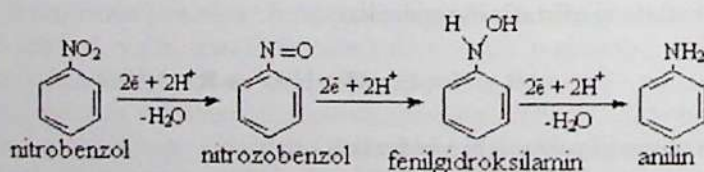
Aromatik aminlarni olishni birinchi bo'lib N.N. Zinin taklif etgan. U nitrobenzolni vodorod sulfid bilan qaytarib anilin olgan:



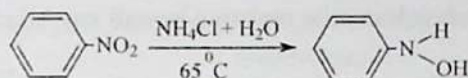
Keyinchalik nitrobenzolni qaytarishning boshqacha usullari ishlab chiqilgan:



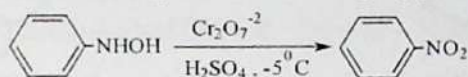
Aromatik nitrobirikmalarni qaytarish murakkab bo'lib, kislotali muhitda hosil bo'ladigan oraliq moddalar tezlik bilan anilingacha qaytariladi:



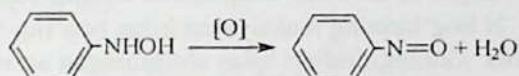
Nitrobenzolni neytral muhitda qaytarilsa, reaksiya fenilgidroksilamin hosil bo'lish bosqichida to'xtaydi:



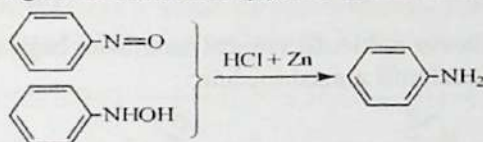
Shunday qilib, fenilgidroksilamin nitrobenzoldan anilin hosil bo'lishida oraliq mahsulot bo'lib, uning oksidlanishidan yana nitrobenzolga qaytib o'tishi mumkin:



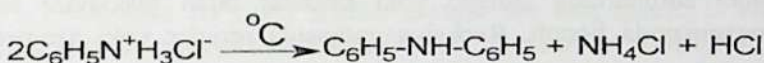
Nitrozobenzol nitrobenzolni qaytarish jarayonida birinchi hosil bo'luvchi oraliq modda bo'lib, u o'songina fenilgidroksilaminga o'tadi, uni fenilgidroksilaminni oksidlab olish mumkin:



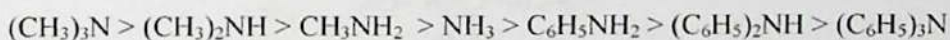
Nitrozobenzol va fenilgidroksilamindan qaytarib anilin olinadi:



Agar anilinning HCl li tuzi qizdirilsa ikkilamchi aromatik amin – difenilamin hosil bo'ladi:

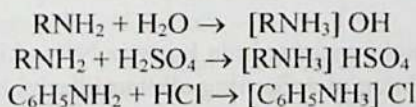


Kimyoviy o'zgarishlari. Sifat reaksiyalari. Aminlar ham ammiak kabi asos xossalarini namoyon qiladi. Aminlar ho'llangan lakmusni ko'kartiradi, fenoltalein eritmasi pushti rangga kiradi. Aminlarning asos xossalari quyidagi qatorda kuchsizlanib boradi:



Trifenilaminda asos xossalari aromatik halqalar ta'sirida butunlay yo'qoladi.

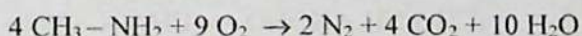
Aminlar toza holda yoki eritmalarida suv va kislotalar bilan reaksiyada tuzlar hosil qiladi:



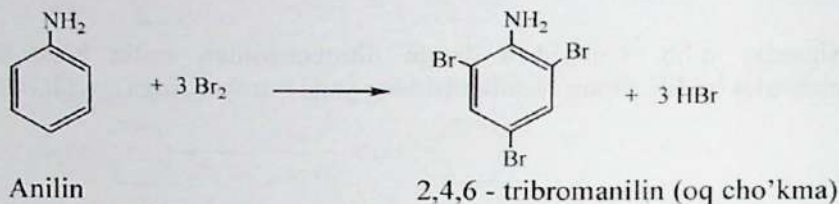
Aminlarning tuzlari suvda yaxshi eriydigan qattiq moddalardir. Ularga ishqorlar ta'sir ettirilsa, erkin aminlar hosil bo'ladi:



Yonishi. Aminlar kislorodda yonganda azot, karbonat anhidrid va suv hosil bo'ladi:

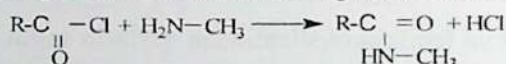


Anilinni aniqlash uchun sifat reaksiya bromli suv bilan reaksiyasidir:

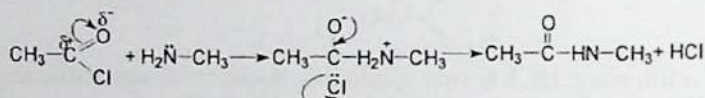


Aminobirikmalarning kimyoviy xossalari, asosan azot atomidagi taqsimlanmagan elektron juftning mavjud ekani bilan belgilanadi. Boshqa kimyoviy xossalar esa $> \text{N}-\text{H}$ va $\rightarrow \text{C}-\text{N}$ bog'larining reaksiyalari bilan bog'liq. Masalan:

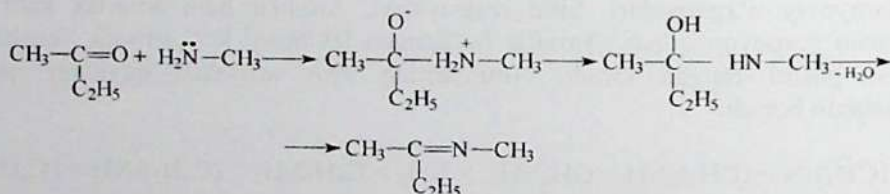
Aminlar kislota xlorangidridlari bilan almashingan amidlar hosil qiladi:



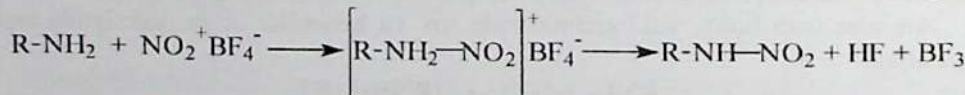
Bu reaksiyada metilamin nukleofil reagent vazifasini bajaradi. Reaksiya esa karbonil uglerod atomidagi nukleofil almashinishdir:



Birlamchi aminlarning aldegid yoki ketonlar bilan reaksiyasi ham shunga o'xshash mexanizmida boradi. Reaksiya natijasida iminlar yoki azometinlar hosil bo'ladi:



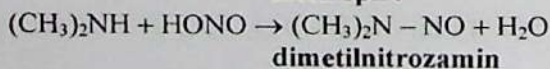
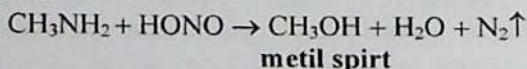
Birlamchi va ikkilamchi aminlar nitroniy tuzlari bilan N- nitroaminlar hosil qiladi:

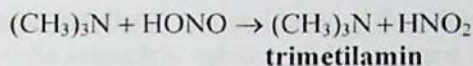


Birlamchi va ikkilamchi aminlar juda kuchsiz $\text{NH}-$ kislotalar hisoblanadi. Ular metallorganik birikmalar bilan metallarning alkilamidlarini hosil qiladi:

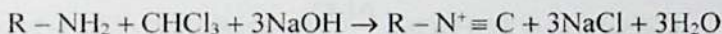


Aminlarning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi ekani ularning nitrit kislota bilan reaksiyasida ko'rinadi:





Birlamchi aminlar bilan xloroformning ishqorli spirt eritmasidagi reaksiyasida qo'lansa hidli izonitrillar hosil bo'ladi:

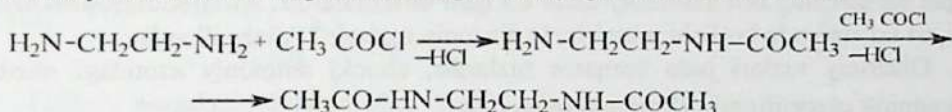


Shuning uchun bu reaksiyadan birlamchi aminlarni sifat jihatdan aniqlashda foydalaniladi.

Uchlamchi aminlar vodorod peroksidi bilan oksidlanganda uchlamchi aminlarning oksidlari hosil bo'ladi:

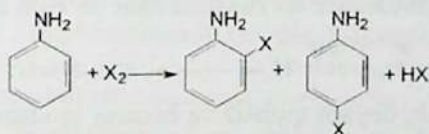


Diaminlar birlamchi monoaminlarga o'xshab kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Bunda ular bitta yoki ikkala aminoguruh hisobiga reaksiyaga kirishishi mumkin:

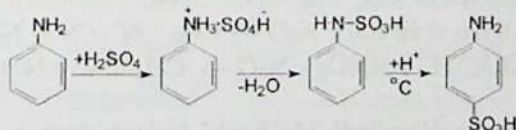


Ular poliamidlar (neylon) olishda ishlatiladi.

Anilin o'z xossalari bo'yicha alifatik aminlardan farq qiladi. U kuchsiz asos bo'lib, kuchsiz kislotalar bilan tuz hosil qilmaydi. Ammo kuchli kislotalar bilan tuz hosil qiladi. Buning sababi azot atomining bir juft elektronlari aromatik yadroning π -elektronlari bilan ta'sirlashib qolishidir. Demak, azot atomining p -elektronlari va aromatik halqaning π -elektronlar buluti bilan o'zaro ta'sirlashadi. Anilin juda oson galoidlanadi, ya'ni NH_2 guruh reaksiya borishini osonlashtiradi:



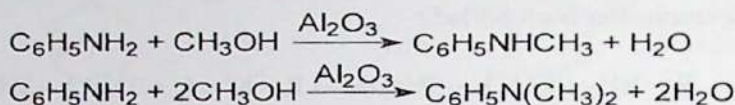
Lekin anilinni sulfolash yuqori haroratda olib boriladi. Bunga sabab, reaksiyaning birinchi bosqichida aminoguruh sulfolanadi:



Aromatik aminlarning aromatik aldegidlar bilan reaksiyasi natijasida «Shiff asoslari» deb nomlangan moddalar sintez qilinadi:



Azot atomi bo'yicha alkil guruhi tutgan hosilalar olish uchun anilin va spirt (metanol) aralashmasi bug'lari Al_2O_3 ustidan o'tkazilsa alkil va dialkylanilinlar hosil bo'ladi:



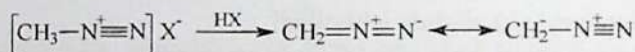
Bu moddalar ko'p miqdorda tayyorlanadi, chunki ular antidetonator sifatida va bo'yoq tayyorlashda ishlatiladi.

Difenilamin va boshqa ikkilamchi aminlar antioksidant sifatida plastmassalarni oksidlanishdan saqlash uchun ishlatiladi.

Anilinga xromli aralashma ta'sir ettirilganda "qora anilin" hosil bo'ladi. Bu juda turg'un (barqaror) bo'yoq bo'lib, gazlamalar va mo'ynalarni bo'yashda ishlatiladi. Anilin bundan tashqari azobo'yoqlar, portlovchi moddalar va ko'pchilik dori moddalar(sulfanamidlar)ni sintez qilish uchun asosiy xomashyo hisoblanadi.

Diazo- va azobirikmalar. Diazobirikmalar – molekulasida tarkibida ikkita azot tutgan va ularning biri ammoniy azoti bo'lgan birikmalardir. Alifatik diazobirikmalar ikki xil ko'rinishda bo'lishi mumkin: 1) diazoniyl tuzlari; 2) diazoalkanlar.

Diazoniyl tuzlari juda barqaror tuzlardir, chunki ammoniy azotidagi musbat zaryadning qarorliligini oshiruvchi omil yo'q:



Diazoniyl tuziga nisbatan diazometan qarorliroq, chunki u birinchidan, ichki tuz, ikkinchidan, manfiy zaryadlangan azot elektronlari yoki manfiy zaryadlangan uglerod elektronlari mezomeriya tufayli tutashadi. Yuqoridagi sxemada diazoniyl tuzida diazometanning tuzilishi keltirilgan.

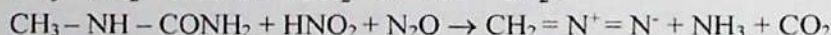
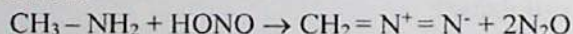
Diazoalkanlar chiziqli tuzilishga ega. Masalan, diazometanning tuzilishi quyidagicha: $CH_2=N^+=N^-$.

Diazometan quyidagicha mezomer ko'rinishda ham bo'lishi mumkin:

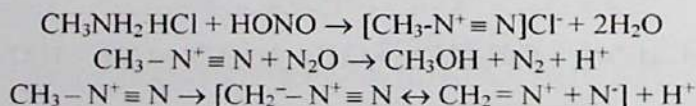


U chiziqli molekula bo'lib, deyarli qutbsiz va beqaror moddadir.

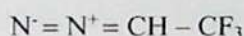
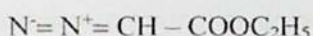
Manbalari, laboratoriya va sanoatda olinish usullari. Diazometan quyidagi usullar bilan olinadi:



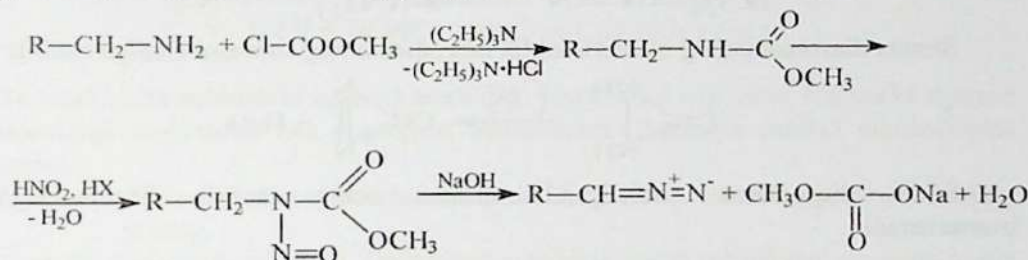
Amalda keyingi ikki usul qo'llaniladi. Ma'lumki, birinchi reaksiya natijasida spirt hosil bo'ladi va azot ajralib chiqadi. Aslida bu reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



Hosil bo'lgan metildiazoniy kationi beqaror bo'lgani uchun spirt hosil bo'ladi. Diazometanning qarorligini oshirish uchun CH_2 guruhidagi vodorod atomlari elektronoakseptor guruhlarga almashinishi kerak. Masalan: glitsinning etil efiridan, 2,2,2 - triftoretilamindan hosil bo'lgan diazobirikmalar shular jumlasidandir:



Diazometanning o'zi alkilaminlardan olinishi zarur bo'lganda avval alkilamin atsillanadi, olingan mahsulot diazotirlanadi, keyin atsil guruhi ishqor bilan gidroliz qilib chiqarib yuboriladi. Buni quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



Fizik xossalari. Tuzilishning fizik xususiyatlariga bog'liqligi. Kimyoviy o'zgarishlari, azoqo'shilish reaksiyalari. Azobo'yoqlar haqida tushuncha. Sifat reaksiyalari. Diazometan sariq-yashil, zaharli gaz. Reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori. Kislotalar, spirtlar, fenollar, aldegidlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Ishqorlar ta'siriga chidamli.

Arendiazoniy tuzlari suvda eriydigan rangsiz kristall moddalardir. Arendiazoniy tuzlari beqaror, ba'zilar portlovchi moddalar, ayniqsa perxloratlari va nitratlari ishqalanishdan yoki qizdirish natijasida portlab ketishi mumkin. Tetraftorboratlari va boshqa kompleks anionli tuzlari nisbatan barqaror.

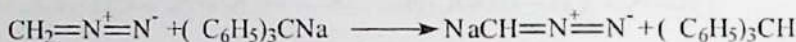
Diazometan ta'sirida karbon kislotalardan efir olish karbon kislotalarning metil efirini olishning eng oson usuli hisoblanadi. Quyida diazometanning ba'zi reaksiyalari keltirilgan:

1. $\text{R}-\text{COOH} + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longrightarrow \text{R}-\text{COOCH}_3 + \text{N}_2\uparrow$
2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{N}_2\uparrow$
3. $\text{R}-\text{OH} + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \xrightarrow{\text{ZnCl}_2} \text{R}-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{N}_2\uparrow$
4. $\text{RCHO} + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longrightarrow \text{R}-\text{C}=\text{O} + \text{N}_2\uparrow$
5. $\text{R}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R} + \text{N}_2\uparrow$
6. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longrightarrow \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2 + \text{N}_2\uparrow$
7. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{N}_2$
va h.k.

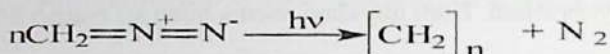
Agar atsillash reaksiyasida diazometan ortiqcha olinsa, metilen guruhidagi vodorod atsil guruhga almashinadi, ajralib chiqqan vodorod xlorid ortiqcha diazometan bilan metil xlorid hosil qiladi:



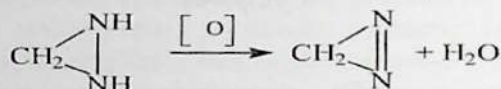
Shunday qilib, diazometandan diazoketon olinadi. Bu reaksiya diazometan molekulasidagi vodorodlar harakatchan ekanini ko'rsatadi. Bu diazometanning metalli hosilalarining olinishi bilan ham isbotlanadi:



Diazometan fotokimyoviy parchalanishga uchratilsa, polimerlanadi:



Shmits diazometanning izomeri-tsiklik diazometanning sintezini amalga oshirdi:



Siklik diazometan qizdirilganda qisman ochiq zanjirli diazometanga izomerlanadi.

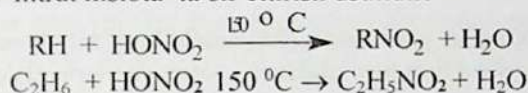
Nazorat savollari

1. Nitrobirikmalar bilan alkilnitritlarning tuzilishidagi farq nimadan iborat?
2. Nitrometanda azotning valentligi va oksidlanish darajasi nechaga teng?
3. To'yingan uglevodorodlarni Konovalov reaksiyasi bo'yicha nitrolanganda qanday qonuniyat kuzatiladi?
4. To'yingan uglevodorodlarni gomolitik nitrolashda qanday qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi?
5. Galoidalkillarga nitrit kislotasining tuzlari ta'sir ettirilganda qanday birikmalar hosil bo'ladi?
6. Nega nitrobirikmalar kislotali xossani namoyon qiladi?
7. Hamma nitrobirikmalar ham ishqor eritmasida eriydimi? Javobingizni izohlang.
8. Nitroguruh nitroalkan molekulasidagi qaysi vodorodni faollashtiradi?
9. Aminlarning tuzilishi bilan asosiligi o'rtasida qanday bog'lanish mavjud?
10. Aminlar tarkibidagi azot atomining elektronlari qanday gibridlanishga ega?
11. Aminlarning asosiy kimyoviy xossalari nimaga bog'liq?

AZOT SAQLOVCHI ORGANIK BIRIKMALAR (NITROBIRIKMALAR, AMINOBIRIKMALAR, DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR)NING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1-masala. Konovalov reaksiyasi asosida nitroetanni olish reaksiya tenglamasini yozing.

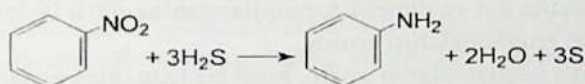
Yechish. Konovalov reaksiyasi to'yingan uglevodorodlarga yuqori haroratda (150 °C) suyultirilgan (10 %) nitrat kislota ta'sir ettirish usulidir:



Bu reaksiyada uchlamchi uglerod atomidagi vodorodlar eng oson, birlamchi uglerod atomidagi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi. Reaksiya radikal mexanizmida boradi.

2 -masala. Zinin reaksiyasi asosida nitrobenzoldan anilin olish reaksiya tenglamasini yozing.

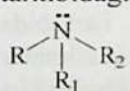
Yechish. Birinchi bo'lib N.N. Zinin nitrobenzolni vodorod sulfid bilan qaytarib, anilin (aromatik aminlar)ni olgan:



3-masala. Aminlarning tuzilishi bilan asosiligi o'rtasida qanday bog'lanish mavjud hamda aminlar tarkibidagi azot atomining elektronlari qanday gibridlanishga ega?

Yechish. Aminlar ammiakka o'xshagan, asosli xossaga ega bo'lgan moddalar bo'lib, ammiakka nisbatan zaharliroqdir. Ularning dastlabki vakillari ammiakka o'xshash hidli bo'lgan birikmalardir. Aminlarning qaynash haroratlari ham molekulyar massalari ortishi bilan ortib boradi. Metilamin, dimetilamin va trimetilamin ammiak hidli gazlar bo'lib, alifatik qatorning o'rta a'zolari (etilamindan boshlab) suyuqliklar, yuqori a'zolari qattiq moddalardir. Quyi aminlar suvda yaxshi eriydigan o'tkir (qo'lansa, aynigan baliq va go'sht) hidli moddalardir.

Aminobirikmalarning ammiakka o'xshab asosli xossa namoyon qilishi ularning tarkibidagi azot atomida taqsimlanmagan elektron juftning mavjudligidir:



Bu elektron juft fazoda shunday o'rin egallaydiki, aminobirikmalar tarkibidagi azot piramida cho'qqisida joylashadi, uning valent burchaklari 106-108° ni, ya'ni tetraedrik burchakka yaqin burchakni tashkil qiladi.

Bundan shunday xulosa chiqadiki, azotning elektron orbitalari xuddi uglerod atomining elektron orbitalariga o'xshab, sp³- gibridlangan holda bo'ladi.

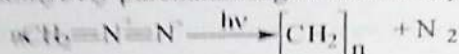
4 - masala. Diazoniy tuzlari nima uchun barqaror tuzlar hisoblanadi?

Yechish. Diazoniy tuzlari juda barqaror tuzlardir, chunki ammoniy azotidagi musbat zaryadning qarorililigini oshiruvchi omil yo'q:



8. Masala. Diazometandan qanday sharoitda polimerlanadi? Reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish. Diazometandan fotokimyoviy parchalanishga uchratilsa, polimerlanadi:

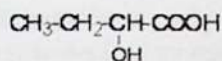


Mustaqil bajarish uchun masalalar

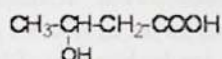
- Quyidagi nitrobirikmlar: nitrometan, ikkilamchi butil nitrat, uchlamchi butil nitrat, izopropil nitratning struktura formulalarini yozing va ularni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
- Metilnitrat va nitrometan, etilnitrat va nitroetanning formulalarini yozing va ularni bir-biridan farqli tomonlarini ko'rsating.
- Benzolni va toluolni nitrolash reaksiyalarini yozing. Reaksiya sharoitlarini ko'rsating.
- Sanoatda nitroalkanlarni qanday usullarda olinadi?
- Nitrobirikmlar qanday reaksiya mexanizmi asosida olinadi?
- Benzol halqasiga va aromatik yadroga nitroguruhni kiritish sharoitlarini ayting.
- Fenolni nitrolash reaksiyasi mahsulotining nomini ayting.
- Metilamin, metiletilamin va dimetilizopropilaminning nitrit kislota bilan o'zaro ta'sir reaksiyalari tenglamalarini yozing.
- Quyidagi reaksiya tenglamalarini yozib, hosil bo'lgan birikmlar nomlarini ayting:
 - metilamin + metil xlorid $\rightarrow$;
 - dietilamin + etil xlorid $\rightarrow$
 - dietilamin + HCl $\rightarrow$;
 - trimetilamin + HBr $\rightarrow$
- Mochevina bilan sulfat kislodadan tuz hosil qilish reaksiyasining tenglamasini yozing.
- Aminobirikmlarning karbon kislota funksional hosilalari bilan boradigan reaksiyalari qanday mexanizm bilan ketadi?
- Aminlar nima uchun asos xossasini namoyon qiladi?
- Fenildiazoni tuzidan fenol hosil qilish reaksiyasi tenglamasini yozing.
- Diazobirikmlar asosidagi sintezlarga misollar keltiring.
- Diazometandan diazoketon olish reaksiya tenglamasini keltiring.

ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR

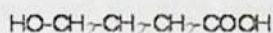
Gidroksikislotalar: sinflanishi, tuzilishi, izomeriyasi, nomenklaturasi. Tarkibida ham gidroksil guruh, ham karboksil guruh tutgan birikmlar gidroksikislotalar (oksikislotalar) deb ataladi. Boshqacha aytganda ular spirt kislotalardir. Gidroksil va karboksil guruhlarning bir-biriga nisbatan joylanishiga qarab gidroksikislotalar α -, β - va γ - oksikislotalarga bo'linadi. Masalan:



α -oksimoy kislota , 2-gidroksibutan kislota



β -oksimoy kislota , 3-gidroksibutan kislota



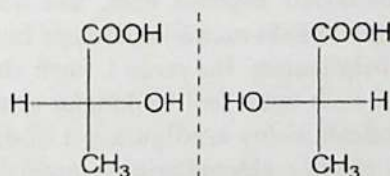
γ -oksimoy kislota , 4-gidroksibutan kislota

Oksikislotalardan sut kislota, olma kislota, vino kislota juda qadimdan ma'lum. Bu moddalar ham spirtlar, ham kislotalar kabi reaksiyaga kirishishlari bilan bir qatorda ularga fazoviy izomeriyaning bir turi - optik izomeriya xosdir. Ba'zi moddalar o'zining fazodagi tuzilishiga ko'ra fazoviy yoki stereoisomerlarga ega. Etilen uglevodorodlardagi va to'yinmagan karbon kislotalardagi geometrik (sis - trans) fazoviy izomeriya kabi oksikarbon kislotalarda ham fazoviy optik izomeriya mavjud.

1815-yilda ayrim suyuq organik birikmalardan yoki ularning eritmalaridan qutblangan nur o'tkazilganda qutblanish tekisligining o'ngga yoki chapga burilishi aniqlangan. Ana shunday xususiyatga ega bo'lgan moddalar *optik faol moddalar* deyiladi. Turli tekislikda harakat qilayotgan oddiy yorug'lik nuri maxsus Nikol prizmasidan o'tkazilganda qutlanib, muayyan tekislikda yo'nalsa, bunday nur *qutblangan nur* deyiladi. Qutblangan nurning harakat tekisligiga perpendikulyar bo'lgan tekislik *qutblanish tekisligi* deyiladi. Organik moddalarning optik faolligini aniqlash uchun polyarimetrlar ishlatiladi. Bu asbob yordamida biror moddaning optik faolligini ifodalovchi solishtirma buruvchanlik aniqlanadi. Umuman konsentratsiyasi 1 g/ml bo'lgan 1 dm qalinlikda olingan optik faol moddaning kuzatilgan burish burchagi *solishtirma buruvchanlik* deyiladi.

Moddalarning optik faolligi ulardagi assimetrik markazga bog'liq. 1874-yilda gollandiya olimi Y.Vant-Goff va Fransiya olimi A. Le-Bel bir-biridan bexabar holda bir vaqtning o'zida organik moddalardagi har bir uglerod elementining to'rt valenti to'rt xil atom yoki atomlar guruhi bilan birikkan bo'lsa, shu moddalar assimetrik markazga ega bo'lishini isbotlaganlar. Bunday uglerod atomi *assimetrik uglerod atomi* deb ataladi. Molekulaning assimetrik uglerod atomidagi to'rtta atom yoki atomlar guruhi bir tekislikda yotmasligini, fazoda ular turlicha joylashganligini va tetraedr ko'rinishda bo'lishini ko'rsatadi. Masalan sut kislota:

D (-) sut kislota

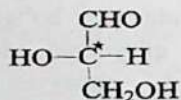


ko'zgu

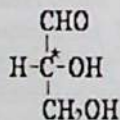
L (+) sut kislota

Y.G.Vant-Goff va Le-Bel o'zlarining bu kashfiyotlari bilan birikmalarning fazoviy tuzilishi, ya'ni stereoisomeriyasi moddalarning optik faolligiga bog'liqligini isbotlab, organik kimyoning rivojlanishiga salmoqli hissa qo'shdilar.

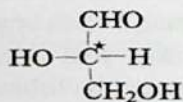
1951-yili kimyogarlardan R.S.Kan, K.Ingold va V.Preloglar assimetrik uglerod atomidagi atomlar yoki atomlar guruhining katta-kichikligiga va joylashishiga qarab assimetrik markazi o'ngga yoki chapga burilishini ifodalovchi sistema yaratdilar. Assimetrik atom atrofida joylashgan atomlar (o'rinbosarlar)ni *a*, *b*, *c* va *d* bilan belgilab, ulardan kichigi tetraedrning uzoqlashgan qirrasiga joylashgan bo'lib, qolgan *a*, *b*, *c* lar kattaliklariga qarab *d* ga nisbatan joylanishidagi aylanish burchagi soat strelkasi yo'nalishi bo'yicha bo'lsa D, soat strelkasining yo'nalishiga teskari bo'lsa L bilan belgilanadi. D va L qutblangan nurni o'ngga (+) yoki chapga (-) bir xil burchakka buradi. Izomerlar soni molekula tarkibidagi assimetrik atomlarining soni n bo'lganda $N=2^n$ ga teng. Ular D va L qatorlarga bo'linadi. Bunda D va L harflar nisbiy konfiguratsiya qatorlarining ifodasidir. Bu qator o'ngga buruvchi (+) va chapga buruvchi (-) gliserin aldegidlari tuzilishlariga nisbatan olingan qatordir. Gliserin aldegid molekulasini tetraedr holda olsak, unda eng kichik vodorod atomi uzoqlashgan bo'lib, qolgan guruh atomlari assimetrik markazda soat strelkasiga teskari yo'nalishda joylashadi, ya'ni L izomerga ega bo'ladi:



Shundan so'ng, optik izomeriyaga ega bo'lgan moddalarning o'ngga va chapga buruvchi proyeksiyasi formulalarini ifodalashda gliserin aldegidning proyeksion formulasi andoza qilib olindi. Gliserin aldegidning A formulasi D harfi bilan belgilanib, o'ngga buruvchi izomer deyiladi. B formulasi L harfi bilan belgilanib, chapga buruvchi izomer deyiladi:



A - formula D (+) gliserin aldegid

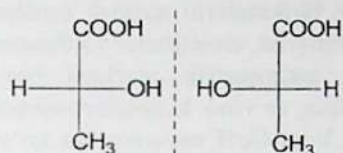


B - formula L (-) gliserin aldegid

O'ngga buruvchi gliserin aldegid *D* qatorning boshlovchisi deb belgilangan. Bu yerda D harfi o'ngga buruvchi ma'nosini anglatrsa ham, shu qatorga mansub optik faol birikmalar chapga buruvchi (-) bo'lishi mumkin. Chapga buruvchi gliserin aldegid *L* qatorning boshlovchisi deb belgilangan. Bu yerda L harfi chapga buruvchi ma'nosini anglatrsa ham, shu qatorga mansub optik faol birikmalar o'ngga buruvchi (+) bo'lishi mumkin. Demak, D va L ifodalar nisbiy konfiguratsiya ifodalardir. O'ngga buruvchi (+) va chapga buruvchi (-) gliserin aldegidlarining tuzilish formulalarini rus olimi M.A.Rozanov taklif qilgan.

Quyida formulalari keltirilgan sut kislotalarining chapga buruvchisi (-) D qatorga, o'ngga buruvchisi (+) L qatorga mansubdir:

D (-) sut kislota



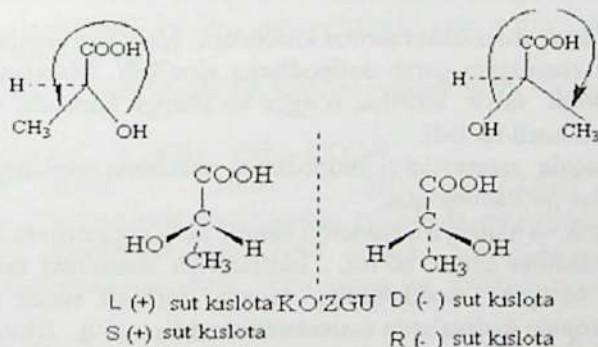
ko'zgu

L (+) sut kislota

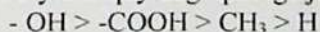
Bu izomerlarni ko'zgu izomerlari deb ham aytiladi.

Optik faol izomerlar faqat (+) va (-) ishoralar bilan farqlanib, ularni optik antipodlar ham deyiladi. Gliserin aldegidning fazoviy tuzilishi bilan qolgan moddalarni taqqoslab, ularning proyeksion formulalari yoziladi. Ko'p moddalar chapga va o'ngga buruvchi izomerlardan tashqari optik faol bo'lmagan (rasemat) izomerga ham ega. Moddalarning rasemat izomeri chapga va o'ngga buruvchi izomerlari miqdori teng bo'lgan izomeridir.

1956-yili R.S.Kan, K.Ingold va V.Preloglar D va L belgilarni yangi R va S belgilarga o'zgartiradi, chunki bu belgilar molekullarning fazoda joylanishini to'la ko'rsatadi, ya'ni absolyut konfiguratsiyani ifodalaydi. Ular assimetrik markazdagi o'rinbosarlarning joylanishini mashinaning ruliga o'xshatib, uning o'ngga aylanishini R - konfiguratsiyasi va chapga aylanishini S - konfiguratsiyasi deb tushuntirdi, ya'ni bu ifodalar soat strelkasi bo'yicha (R) yoki soat strelkasiga teskari (S) ma'nolarini anglatadi. Optik faol moddaning absolyut konfiguratsiyasining ifodasini aniqlash uchun assimetrik uglerod atomiga birikkan atomlar yoki atomlar guruhi ularning atom massalari kamayib boruvchi tartibda joylanadi. Tetraedrga eng kichik atom massaga ega bo'lgan guruhga teskari tomondan qarab, atom massasi katta guruhdan atom massasi kichik guruhga tomon aylanma yuriladi. Bunda L (+) sut kislotasi absolyut konfiguratsiyasining ifodasi S, D (+) sut kislotasi absolyut konfiguratsiyasining ifodasi R bo'ladi.



Sut kislota tarkibidagi assimetrik uglerod atomi bilan birikkan guruhlar atom massalarining kamayib borishi bo'yicha quyidagi qatorga joylashadi:



Sintetik usul bilan sut kislota olinganda o'ngga va chapga buruvchi kislotalarning teng miqdoridagi aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashma *rasemat* deb ataladi.

Diastereomeriya. Optik birikmalarni ajratish usullari. Assimmetrik va mutlaq assimmetrik sintez. Stereoizomerlar, enantiomer va diastereomerlar konfiguratsiyasini aniqlash usullari. Ikkita assimmetrik markazi bor birikmalar va ularning diastereoizomeriyasi. Sut, olma va vino kislotalar assimmetrik uglerod atomlariga ega bo'lganligi uchun G.Y.Vant-Goff nazariyasiga ko'ra izomer formalarga ega. Molekula bitta assimmetrik markazga ega bo'lsa 2 ta izomerga, ikkita bo'lsa 4 ta izomerga ega bo'lib, assimmetrik uglerodning ortib borishi hisobiga optik izomerlar soni ko'payib boradi. Assimmetrik markazi ko'paygan moddalarning izomerlar soni Vant-Goff formulasi bo'yicha hisoblanadi: $N = 2^n$ bu yerda: N - izomerlar soni, n - assimmetrik markaz soni.

Rasematlarni antipodlarga ajratish usullari. Organik moddalarni sintez yo'li bilan olishda ular rasemat holatda, ya'ni o'ngga va chapga buruvchi izomerlar teng miqdorda qo'shilgan holatda bo'ladi. Rasematni antipodlarga ajratish ancha qiyin, chunki chapga va o'ngga buruvchi izomerlarni suyuqlanish, qaynash haroratlari har xil bo'ladi. Shuning uchun rasemat moddalarni antipodlarga ajratish muhim amaliy ahamiyatga ega.

Mashhur fransuz biokimyogari Lui Paster vino kislotalari ustida ish olib borib, rasematni antipodlarga parchalashning uchta usulini ishlab chiqdi.

Mexanik usul. Rasemat kislota tuzlari ma'lum sharoitda ikki xil shaklga ega bo'lgan kristallga - o'ngga va chapga buruvchi izomerlarga ajraladi.

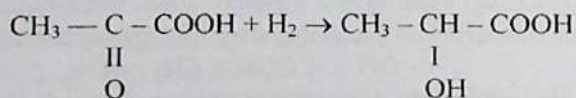
1848 - yilda Paster optik faol bo'lmagan uzum kislota o'yuvchi natriy bilan novshadil spirt ta'sir ettirib, o'ngga va chapga buruvchi uzum kislota ajratib oldi. Bu kashfiyot stereokimyoga asos solgan.

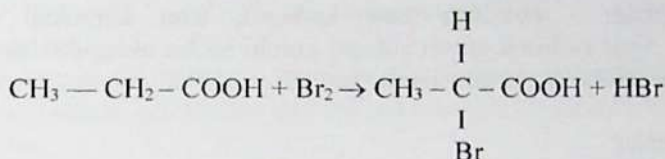
Biologik usul. Bu usul mikroorganizmlarning oziqlanishiga asoslangan, chunki ular faqat bir xil optik antipodni (o'ngga yoki chapga buruvchi izomerlarini) iste'mol qiladi. Masalan: vino kislota eritmasi rasematga mog'or zamburug'i solinsa, zamburug' o'ngga buruvchi izomerni iste'mol qiladi, eritmada esa chapga buruvchi izomer qoladi.

Kimyoviy usul. Bu usulda rasemat kislotalarni optik faol asoslar bilan hosil qilgan tuzlarining eruvchanligiga qarab antipodlarga ajratiladi. Masalan: uzum kislota sinxonin alkaloidi ta'sir ettirilsa, o'ngga va chapga buruvchi vino kislotalarning sinxoninli tuzlari hosil bo'ladi.

Hozirgi vaqtda rasematlarni antipodlarga ajratishda xromatografik, fermentativ va boshqa usullar qo'llanilmoqda.

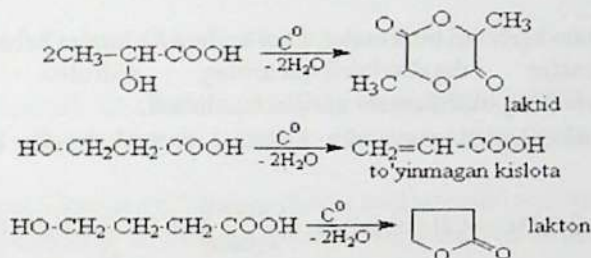
Assimmetrik va mutlaq assimmetrik sintez. Tirik organizmda optik faol moddalar fermentlar yordamida sintez bo'lsa, laboratoriya sharoitida assimmetrik uglerod atomiga ega bo'lgan moddalarning rasemat formasi sintez qilinadi. Masalan: pirouzum va propion kislotalarda assimmetrik markaz yo'q, lekin uni qaytarish va brom ta'sir ettirish yo'li bilan assimmetrik uglerodli birikmalar olinadi:





Assimmetrik sintez ikki xil bo'ladi: tirik tabiatdan olingan moddalar yordamida amalga oshirilsa, *nisbiy assimmetrik sintez*, tirik tabiat moddalarisiz bo'lsa *mutlaq (absolyut) assimmetrik sintez* deb ataladi.

Gidroksikislotalar galoidkislotalardan, oksokislotalardan, to'yinmagan kislotalardan olinadi. Xossalari jihatidan gidroksikislotalar ham spirtlarning, ham kislotalarning xossalari namoyon qiladi. α -, β -va γ -gidroksikislotalarning bir-biridan farq qiladigan, o'ziga xos reaksiyasi ularni qizdirishda ko'rinadi. α -gidroksikislotalar-laktidlarga, β -gidroksikislotalar - to'yinmagan kislotalarga va γ -gidroksikislotalar - laktonlarga aylanadi. Masalan:



Sut kislotasi tabiatda uch xil shaklda uchraydi.

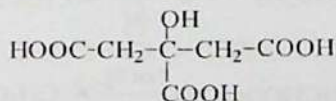
L (+) sut kislotasi birinchi marta go'sht selidan ajratib olingan. (+, -) sut kislotasi qatqda, tuzlangan bodringda bo'lib, uglevodlarning sut achituvchi bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi.

Sut kislotasi oziq - ovqat sanoatida, terilarni oshlashda va matolarni bo'yashda ishlatiladi.

Olma kislotasi $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$,

vino kislotasi $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ ham muhim gidroksikislotalardir. Olma kislotasi ham olmada, ryabinada, maxorkada bo'ladi. Vino kislotasi vinolarning achishi natijasida hosil bo'ladi. Uning kaliyli-natriyli tuzi $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ segnet tuzi nomi bilan kimyoviy analizda va radiotexnikada ishlatiladi.

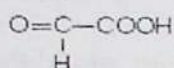
Limon kislotasi



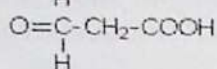
limonda, maxorkada bo'ladi, glyukozaning maxsus bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi. Oziq-ovqat sanoatida keng ishlatiladi.

Oksokislotalar - tarkibida ham karbonil, ham karboksil guruh tutgan birikmalardir. Agar karbonil guruh aldegid guruhi bo'lsa aldegidokislotalar, karbonil guruh keton guruhi bo'lsa ketokislotalar bo'ladi.

Aldegidokislotalar:

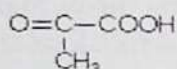


glioksil kislota, oksoetan kislota

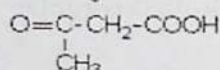


formilsirka kislota, 3-oksopropan kislota

Ketokislotalar:



pirouzum kislota, 2-oksopropan kislota, β -ketopropan kislota

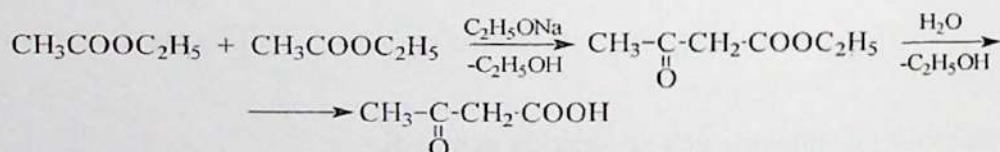


β -ketomoy kislota, atsetosirka kislota, 3-oksobutan kislota

Bu moddalar ham karbonil birikmalar, ham karbon kislotalar kabi reaksiyaga kirishadi.

Oksokislotalar digaloidbirikmalarning gidrolizi natijasida yoki gidroksikislotalarning oksidlanishi natijasida olinadi.

β - oksikislotalardan asetosirka kislota murakkab efir kondensasiyasi bilan olinadi:

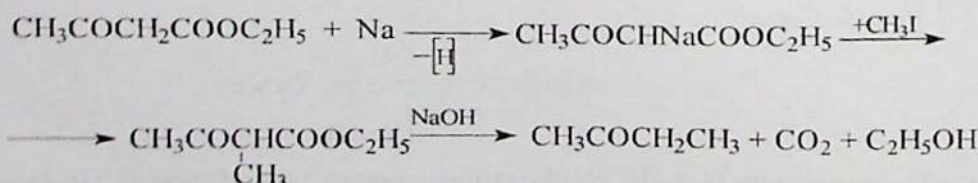


Bu kislota yoki uning efiri-atsetosirka efiri $-\text{CH}_2-$ guruhi tarkibidagi vodorodlar $> \text{C} = \text{O}$ va $-\text{COOR}$ guruhlari ta'sirida harakatchan bo'lib qoladi va ikki xil tautomerlar hosil qiladi:



Shuning uchun uning eritmaları FeCl_3 eritmasi bilan kompleks hosil qilib rang beradi.

Asetosirka efiri asosida $-\text{CH}_2-$ guruhi hisobiga alkylash, asillash hamda dekarboksillash reaksiyalari o'tkazib juda ko'plab sintezlarni amalga oshirish mumkin:



Asetosirka efiri ishqorlar ta'sirida kislota va keton parchalanishga uchraydi.

Nazorat savollari

1. Hidroksikislotalar tuzilishiga ko'ra qanday bo'lishi mumkin? Misollar keltiring.
2. Giroksikislotalarga xos bo'lgan fazoviy izomeriyani sut kislota misolida tushuntiring.
3. Sut kislotalarining D-, L- va R-, S- hamda (+), (-) ishoralar bilan belgilanadigan izomerlarini tushuntiring.
4. Molekuladagi assimmetrik uglerod atomining soniga qarab fazoviy izomerlar nechta bo'ladi?
5. Olma, limon va vino kislotalarining formulalarini yozing.
6. Hidroksikislotalarning olish usullariga misollar keltiring. α -, β - va γ -hidroksikislotalarning bir - biridan farq qiluvchi reaksiyalarini keltiring.
7. Olma, vino, limon kislotalarining ishlatilishiga misollar keltiring.
8. Oksokislotalar tuzilishiga ko'ra necha xil bo'ladi? Misollar keltiring.
9. β -ketosikislotalarning alohida xossalari nima bilan tushuntiriladi?
10. Atsetosirka efiri asosida qanday sintezlarni amalga oshirish mumkin? Misollar keltiring.
11. Keto-yenol tautomeriyaga misollar keltiring.

ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1-masala. β -aminokislotalar olishning reaksiya tenglamasini yozing.

Yechish. β -aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib olinadi:

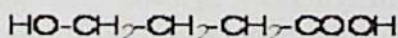
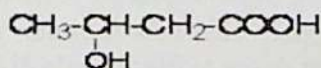
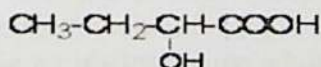


2-masala. Quyidagi karbon kislotalarning asosliligini aniqlang:

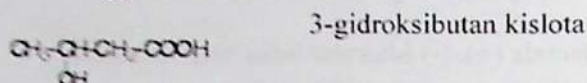
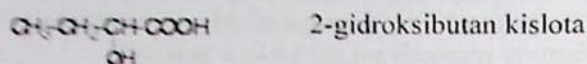


Yechish. Karbon kislotalar karboksil guruhining soniga va uglevodorod qoldig'ining tabiatiga qarab, monokarbon, dikarbon va polikarbon (bir asosli, ikki asosli va ko'p asosli) kislotalarga, karbon kislotalarning funksional hosilalariga, uglevodorodning radikalida har xil funksional guruhlar tutgan kislotalarga va ko'mir kislota hosilalariga bo'linadi. Masalan: sirka kislota CH_3COOH va moy kislota $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ - bir asosli, oksalat kislota $\text{HOOC}-\text{COOH}$ va malon kislota $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ - ikki asosli kislotalardir.

3-masala. Sistematik nomenklaturaga ko'ra ushbu kislotalarni nomlang:



Yechish.



Mustaqil bajarish uchun masalalar

- Quyidagi reaksiya tenglamalarini yozib, hosil bo'lgan moddalarni nomlang:
 - pirouzum kislota + $\text{H}_2 \rightarrow$
 - propion kislota + $\text{Br}_2 \rightarrow$
- Gidroksikislotalar tuzilishiga ko'ra qanday bo'lishi mumkin. Misollar keltiring.
- Gidroksikislotalarga xos bo'lgan fazoviy izomeriyani sut kislota misolida tushuntiring.
- Sut kislotaning D, L va R, S- hamda (+), (-) ishoralar bilan belgilanadigan izomerlarini tushuntiring.

UGLEVODLAR

Sinflanishi. (+) - glyukoza, sellyuloza, kraxmal va glikogen organik birikmalarning *uglevodlar* sinfiga mansub. Uglevodlar ozuqa mahsulotlarining asosini tashkil etadi: biz bug'doy donini (kraxmal saqllovchi) iste'mol qilamiz yoki uy hayvonlariga beramiz. Organizmda u go'sht va yog'ga aylanadi (bular ham iste'mol uchun mahsulot). Bizning kiyimlarimiz sellyuloza asosida qurilgan: bu paxta tolasi, asetat tolalar va boshqalar. Bizning uy, mebellar, yog'och asoslar – sellyulozadir. Shunday qilib, uglevodlar hayotimizda muhim o'rin tutadi. Yana birgina misol – qog'oz, hozirgi o'ta rivojlangan davrda inson faoliyatini sellyulozasiz tasavvur qilish naqadar qiyinligi ma'lum. Qog'oz bu – kitob, gazeta, jurnal, xat, pul, insonni tasdiqlovchi hujjat, qimmatbaho qog'ozlar, qutilar, etiketka va bu nomlarni yana va yana uzoq davom ettirish mumkin.

Uglevodlar kimyosi – organik kimyoning qiziq bo'limlaridan biri. Uglevodlar kimyosini o'rganishda fotosintez deb ataluvchi murakkab jarayonlar ketma-ketligi ochib berilsa, (+) -glyukozaning oddiy uglerod dioksidi va suvga parchalanishidagi fermentatsiya jarayoni o'rganiladi. Bu ikki biokimyoviy muammolar orasida kimyogar - organik uchun muhim masala: uglevodlar tuzilishi va xossalarini aniqlash, ularning boshqa organik birikmalarga o'tishi muammolarini yechish yotadi.

Uglevodlar deb *polioksialdegid* va *polioksiketonlar* yoki gidrolizlanishidan ayni mahsulotlarni hosil qiluvchi birikmalarga aytiladi. Gidrolizlanishidan yanada soddaroq birikmaga o'tkazib bo'lmaydigan uglevod – *monosaxarid* deb ataladi. Gidrolizlanishidan ikki molekula monosaxarid hosil qiluvchi uglevod *disaxarid*, bir

necha monosaxarid molekulariga parchalanuvchi uglevod esa *polisaxarid* deb ataladi.

Monosaxaridlarni quyidagicha sinflab o'rganish muhim: agar monosaxarid aldegid guruhi saqlasa, ularni *aldozalar*, keton guruhi saqlasa *ketoalar* deyiladi. Molekuladagi uglerod atomlari soniga qarab *triozalar*, *pentozalar*, *geksozalar* va hokazo farqlanadi. Masalan, *aldogeksoza* bu olti uglerod atomidan iborat, aldegid guruhi saqlovchi monosaxarid: *ketopentoza* – besh uglerod atomlari va keton guruhi saqlovchi monosaxariddir.

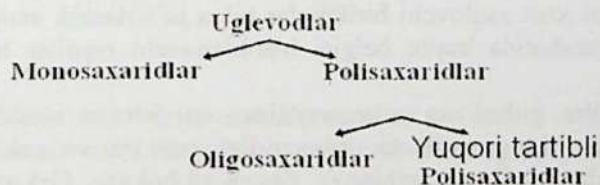
Tabiatda ko'p uchraydigan monosaxaridlar pentozalar va geksozalardir.

Uglevodlar - «uglerod» va «voda» so'zlaridan tuzilgan, umumiy formulasi ko'pincha $C_m(H_2O)_m$. Uglevodlar monosaxaridlarga, disaxaridlarga va oligosaxaridlarga, polisaxaridlarga bo'linadi:



Ular tabiatda keng tarqalgan moddalar bo'lib, o'simliklarning, mevalarning tarkibida bo'ladi.

Uglevodlar quyidagi sxema bo'yicha asosiy turlarga bo'linadi:



1) *Monosaxaridlar* (monomer birliklar), ularni sodda qandli deb ham ataladi. Bular kimyoviy strukturaga ko'ra, aldegid yoki ketonspirtlardan tashkil topgan. Ular orasida ayniqsa besh uglerodli (masalan, riboza) va olti uglerodli (masalan, glyukoza va fruktoza) vakillari ko'p tarqalgan.

2) *Oligosaxaridlar*, ikki yoki bir nechta monomerlarning birikib hosil qilgan zanjirlari – disaxaridlar, trisaxaridlar va boshqalar. Bular orasida eng muhimlari: disaxaridlardan qamish shakari – saxaroza, sut shakari – laktoza, kraxmalning parchalanish mahsuloti – maltoza, trisaxarid – rafinozadir.

3) *Polisaxaridlar* – yuksak molekulyar massaga ega 100 va mingdan ortiq monomerlar tutadilar. Bularning eng ko'p vakillari kraxmal, sellyuloza, glikogen, inulin, xitin va boshqalardir.

Ba'zan ular ikki guruhga: *oddiy* va *murakkab uglevodlarga* bo'linib ham o'rganiladi. Lekin bunday guruhlash yuqoridagidan ortiqcha farqlanmaydi, ya'ni oddiy uglevodlarga monosaxaridlar, murakkab uglevodlarga oligo- va polisaxaridlar kiradi.

Uglevodlar 3 xil fiziologik funksiyani bajaradi:

1. **Metabolitlar** (modda almashinish jarayonida aktiv qatnashuvchi birikmalar).

Ularga asosan oddiy qandlar yoki monosaxaridlar kiradi.

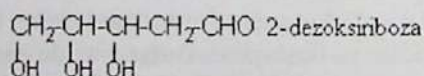
2. **Zahira moddalar.** Ularga murakkab qandlar yoki yuqori tartibli polisaxaridlar kiradi.

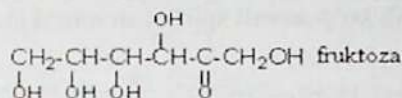
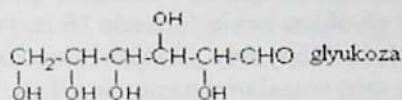
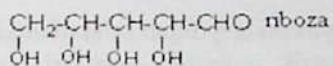
3. **Struktura va skelet moddalar.** Ularga oligosaxaridlar va yuqori tartibli polisaxaridlar kiradi.

Monosaxaridlar. Biz oddiy deb bilgan yashil barglarda ikki elementar birikmalar – uglerod dioksid va suv ta'sirlashib shakarsimon moddalardan biri (+) - glyukoza hosil bo'ladi. Bu jarayon fotosintez nomi bilan ma'lum bo'lib, uning amalga oshishi uchun katalizator talab etiladi va bu vazifani yashil bo'yog – *xlorofill* bajaradi, reaksiyaning energiya manbai bo'lib yorug'lik yoki quyosh nuri xizmat qiladi. Minglab (+) - glyukoza molekullari yirik, murakkab molekulaga birlashib, o'simliklarning asosiy qurilish materiali bo'lgan – sellyulozani hosil qiladi. (+) - glyukoza molekullarining bog'lanish tartibi o'zgarishi, *kraxmal* molekullarining hosil bo'lishiga olib keladi va bu mahsulot don - dunlarning, o'simlik urug'ining asosini tashkil etishi barchaga ma'lum.

Hayvonlar tomonidan kraxmalning iste'mol qilinishi, ularning yana (+) - glyukoza hosil qilib parchalanishiga olib keladi. (+) - glyukoza hayvon organizmida qon oqimi bilan jigarga o'tib, glikogen yoki hayvon kraxmaliga aylanadi; zarur bo'lganda glikogen yana (+) - glyukozaga o'tishi aniqlangan. Shuningdek, (+) - glyukoza qon yordamida to'qimalarga o'tadi va uglerod dioksidi hamda suvga parchalanib, energiya ajralishi kuzatiladi. (+) - glyukozaning bir qismi, yog'-moylarga aylanadi, bir qismi azot saqlovchi birikmalar bilan ta'sirlashib aminokislotalar hosil qiladi, ular o'z navbatida hayot belgisi hisoblanuvchi oqsillar hosil qilib o'zaro birikadi.

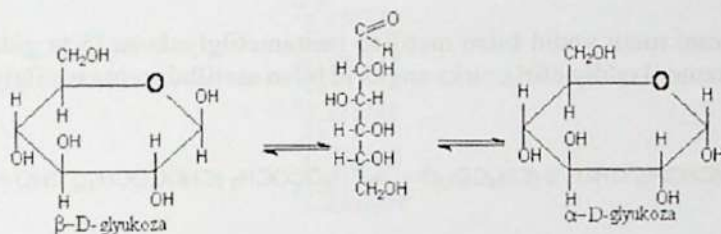
Monosaxaridlar gidrolizga uchramaydigan qandsimon moddalardir. Tabiatda ko'proq besh va olti uglerodli monosaxaridlar pentoza va geksozalar uchraydi. Masalan: pentoza - ksiloza, arabinoza, riboza va hokazo. Geksozalar - glyukoza, fruktoza, mannoza va hokazo. Ularning tarkibidagi 1 ta uglerod aldegid yoki keton guruhini o'zida tutadi, qolgan uglerod atomlarida esa 4 ta yoki 5 ta gidroksil guruhlari bo'ladi. Masalan:



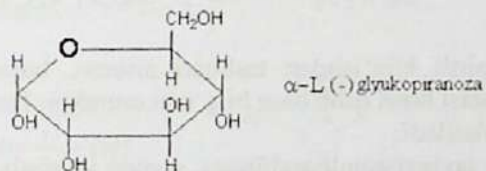


Keltirilgan birikmalarning ichida riboza, 2- dezoksiriboza, glyukoza - aldotalardir. Fruktoza esa -ketozadir. Ular ta'mi shirin moddalar bo'lib, uzumda va shirin mevalarda ko'p bo'ladi.

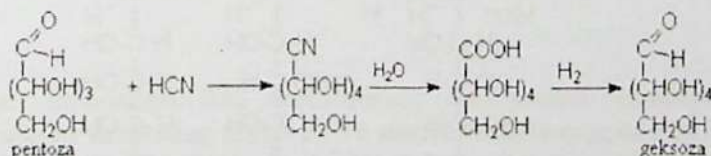
Monosaxaridlar ochiq uglerod zanjirli va yopiq (siklik) zanjirli tuzilishga ega bo'ladi. Buni D glyukoza misolida ko'rish mumkin:



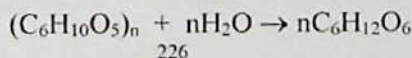
L- qatoriga mansub glyukoza va uning izomerlarini ham olish mumkin, Masalan: $\alpha\text{-L}(-)$ -glyukopiranozaning formulasi quyidagicha ko'rsatiladi:



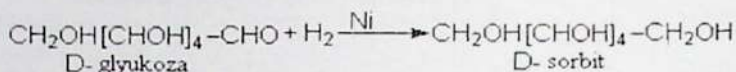
D- qatori monosaxaridlar D (+) gliserin aldegididan , L- qatori monosaxaridlari L (+) gliserin aldegididan oksinitril sintezi yordamida olinishi mumkin. Masalan:



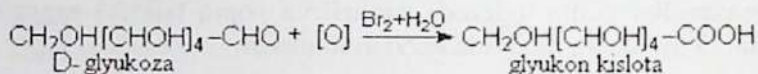
Monosaxaridlarni di- va polisaxaridlarni kislotalar yoki enzimlar katalizatorligida gidroliz qilib yoki ko'p atomli spirlarni oksidlab olish mumkin:



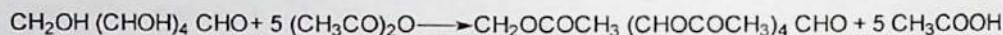
Monosaxaridlar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib shirin ta'mga ega. Ularning tarkibida assimetrik uglerod atomlari bo'lgani uchun ular optik faol birikmalardir. Masalan: glyukoza ochiq formada 16 ta, yopiq formada esa 32 ta optik izomerlar shaklida bo'ladi. Kimyoviy jihatdan monosaxaridlar ham aldegid (yoki keton), ham ko'p atomli spirt xossalarini namoyon qiladi. Masalan monosaxaridlardagi aldegid guruhini qaytarib ko'p atomli spirt olish mumkin:



Oksidlanganda glyukon kislotasi hosil bo'ladi:



Glyukozani metil yodid bilan metilab pentametilglyukoza (5 ta gidroksil guruh hisobiga pentametil oddiy efiri), sirka ангидрид bilan asetillab pentaasetilglyukoza olish mumkin:

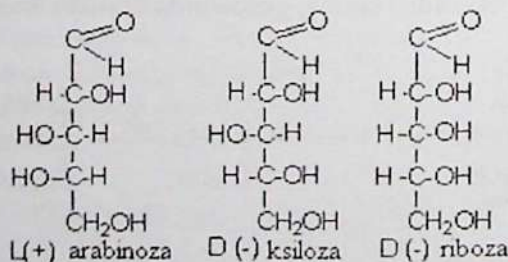


Glyukoza yoki boshqa geksozalar zimaza fermenti ta'sirida bijg'ib etil spirtini hosil qiladi:

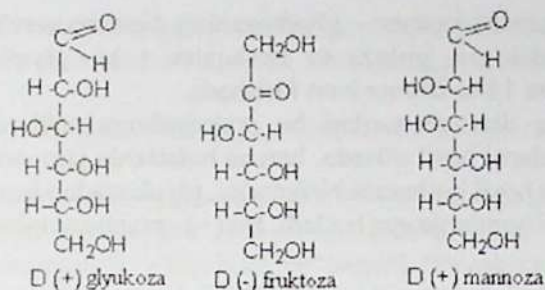


Geksozalar spirtli bijg'ishdan tashqari atseton, butanol, limon kislotasi, sut kislotasi, moy kislotasi hosil qilib ham bijg'ishi mumkin. Bunda har bir jarayon uchun alohida ferment ishlatiladi.

Pentozalardan lavlagi qandi arabinoza, somon va shulxada bo'ladigan ksiloza va biologik ahamiyati katta bo'lgan hujayra yadrosida bo'ladigan ribozalarning tuzilishini keltiramiz:



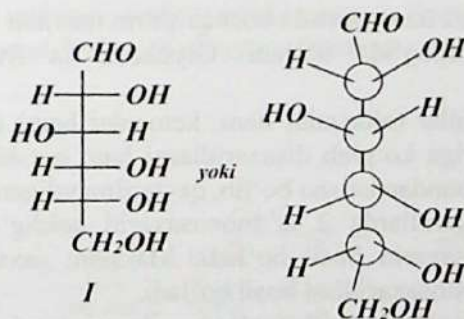
Geksozalardan D-glyukoza, D-fruktoza, D-mannozalar formulalarini keltiramiz:



Xossalari. Glyukozaning tuzilish formulasi quyidagi holatda to'rtta assimetrik uglerod atomi (yulduzchalar bilan nishonlangan) saqlaydi:



Stereoizomerlarning har biri tekis, + shaklga ega bo'lgan I – formula shaklida mavjud bo'ladi. Bunday formulalarda gorizontaal chiziqlar rasm tekisligidan o'quvchi tomonga yo'nalgan bog'larni, vertikal chiziqlar esa – o'quvchidan rasm tekisligiga yo'nalgan bog'larni ifodalaydi.



Aldogeksoza molekulasini ikki chekkasining nosimmetrik ekanligi mezo - birikmaning yo'qligini va shuning uchun $2^4 = 16$ stereoizomerlarning hamda sakkiz juft enantiomerlarning mavjudligini ko'rsatadi. Hozirda bu 16 izomerlarning barchasi ma'lum bo'lib, ularning bir nechtasi sintez qilingan, ayrimlari tabiiy birikmalardan ajratib olingan: bu 16 izomerdan uchta (-) - glyukoza, (+) - glyukoza, (+) - galaktoza katta miqdorda uchraydi. 16 izomerning faqatgina bittasi (+) - glyukoza hisoblanadi. Ikkinchi izomer esa (-) - glyukoza – tabiatda keng tarqalgan (+) - glyukozaning

enantiomeri. Qolgan 14 izomer – glyukoza ning diastereomerlari va maxsus nomlari bor: mannoza, galaktoza, guloza va boshqalar. (+) - glyukoza misolida berilgan reaksiyalarga ushbu 14 ta izomer ham kirishadi.

Glyukoza ning diastereomerlari bu reaksiyalarga turli tezliklarda kirishadi va individual birikmalarni hosil qilsada, barcha holatlarda jarayonlar kimyosi bir xil. Bu aldegeksozalardan hosil bo'luvchi birikmalar, glyukozadan hosil bo'luvchi birikmalar bilan mos keluvchi nomlarga ega bo'ladi. Bu (+) - mannoza misolida quyidagi jadvalda berilgan.

16.1 - jadval

Aldoheksoza hosilalarining nomi

Birikma turi	Tur nomi	Maxsus nomlari	
Monosaxarid $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CHO}$	Aldozalar	Glyukoza	Mannoza
Monokarbon kislota $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{COOH}$	Oksokislotalar	Glyukon kislota	Mannon kislota
Dikarbon kislota $\text{HOCH}(\text{CHOH})_n\text{COOH}$	Shakar kislotalari	Glyukor kislota (Shakar kislotasi)	Mannor kislota
Poliatomli spirtlar $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$	Poliollar	Sorbit	Manniy
Aldegidokislotalar $\text{HOOC}(\text{CHOH})_n\text{CHO}$	Uron kislotalar	Glyukuron kislota	Mannunon kislota

(+) - glyukoza uchun yozilgan formula, barcha 16 aldeheksozalar uchun ham yozilishi mumkin. Faqatgina har bir assimmetrik uglerod uchun mos keluvchi konfiguratsiyani aniqlabgina, (+) - glyukoza uchun aniq formula berish imkoniyatini beradi.

Glyukoza va fruktoza uzum hamda boshqa shirin mevalar tarkibida, mannoza esa arpada va apelsin po'chog'ida bo'ladi. Glyukoza va fruktoza muhim ozuqa hisoblanadi.

Barcha monosaxaridlar (aldozalar ham, ketozalar ham) qaytariluvchi shakarlar hisoblanadi. Bular qatoriga ko'plab disaxaridlarni ham qo'shish mumkin, faqatgina saxaroza (oddiy shakar) bundan istisno bo'lib, qaytarilmaydigan shakar qatoriga kiradi.

Disaxaridlar. Disaxaridlarda 2 ta monosaxarid qoldig'i bo'lib, u gidrolizga uchraganda 2 ta monosaxarid hosil bo'ladi. Masalan: saxaroza gidrolizlanganda glyukoza va fruktoza monosaxaridlari hosil bo'ladi.

Monosaxaridlar aldegidlar yoki ketonlar hamda spirtlarning kimyoviy xossalari o'zida namoyon qiladi. Disaxaridlar esa ko'p atomli spirtlarga o'xshash xossalarga ega. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, polisaxaridlar yoki murakkab qandlar 2 xil bo'ladi: birinchi tartibli polisaxaridlar va yuqori tartibli polisaxaridlar.

Birinchi tartibli polisaxaridlarning yana bir nomi *oligosaxaridlardir* (lotincha «oligos» – ko'p bo'lmagan). Ikki-(di-), uch-(tri-), to'rt-tetrasaxaridlar, bir nechta monosaxaridlardan yoki monozalardan hosil bo'ladi.

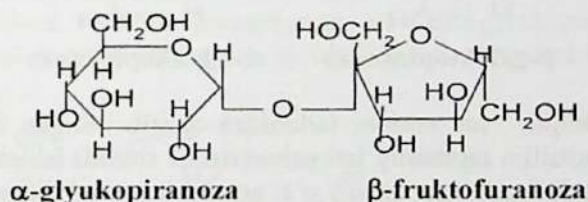
Disaxaridlar - ikki molekula geksoza, ikki molekula pentoza yoki geksoza va pentozadan hosil bo'lishi mumkin va bunda bir molekula suv ajralib chiqadi.



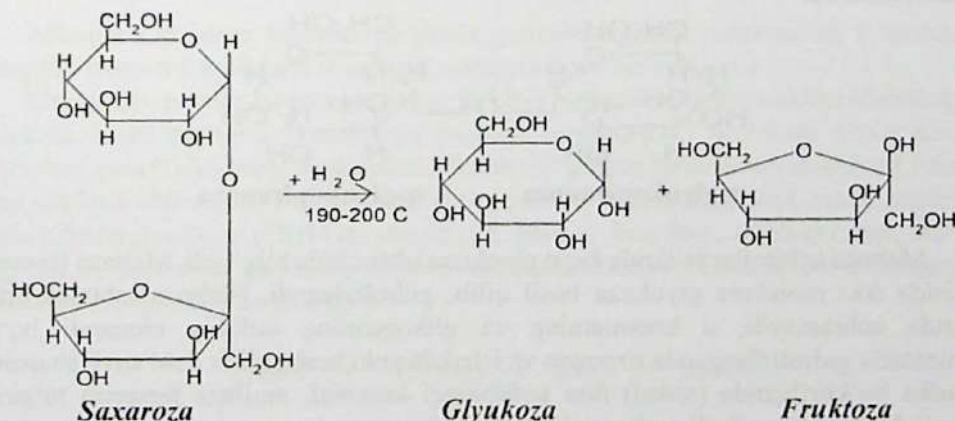
Monosaxaridlarning birikishi glikozid gidroksil yoki boshqa gidroksillar orasida bo'lishi mumkin. Agar monosaxaridlar glikozid gidroksillari bilan bog'lansa bunday disaxaridlarning qaytaruvchanlik xususiyati bo'lmaydi (tregaloza, saxaroza). Agar bitta monosaxaridning glikozid gidroksili va ikkinchi monosaxaridning oddiy gidroksili orqali disaxarid molekulasi hosil bo'lsa, bunday disaxarid qaytaruvchanlik xususiyatiga ega bo'ladi (maltoza, laktoza, sellobioza).

Bir xil monosaxaridlardan tashkil topgan turli disaxaridlar xususiyatlaridagi farq, ular tarkibidagi shu monosaxaridlarning izomerlari ishtiroki bilan tushuntiriladi.

Saxaroza - (shakarqamish yoki lavlagi qandi) o'simliklarda eng ko'p tarqalgan bo'lib, odam ozuqasi uchun muhim ahamiyatga ega. Suvda juda yaxshi eriydi. Qaytaruvchanlik xususiyati yo'q (Feling reaktivini qaytarmaydi). Achitqilar bilan bijg'itiladi. Tarkibi - glikozid gidroksillari bilan birikkan bir molekula 1-alfa-glyukopiranoza va bir molekula 2-beta - fruktofuranoza. (1 va 2 raqamlari birikkan gidroksillarning monosaxaridlardagi tartib sonini bildiradi).



Saxaroza kislotali muhitda qizdirilsa yoki saxaroza fermenti ta'sirida gidrolizlansa, *invert qand* (ya'ni glyukoza va fruktoza aralashmasi) hosil bo'ladi.

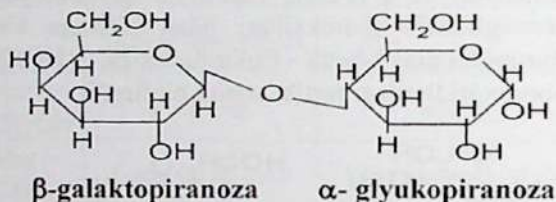


Yuqorida saxarozadan invert qandning (ya'ni eritmada glyukoza va fruktoza aralashmasining) hosil bo'lishi formulalar asosida yozilgan.

Saxarozada bu jarayon boshqa disaxaridlarga nisbatan nihoyatda tez boradi. Oziq-ovqat sanoati uchun saxaroza ishlab chiqarishning asosiy manbai – shakarqamish va qand lavlagidir.

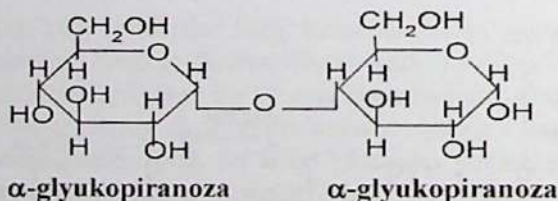
Saxaroza barcha fotosintezlovchi o'simliklarda uchraydi, u odam va hayvonlar ovqatidagi kichik molekulyar og'irlikka ega bo'lgan eng muhim uglevoddir.

Laktoza – sut qandi, ya'ni sut tarkibida uchraydigan disaxarid. Qimiz yoki kefir tarkibida uchraydigan maxsus laktoz achitqilari ta'sirida bijg'iydi. Tarkibi – 4-betta-galaktopiranoza va glyukopiranoza. Bu monosaxaridlar galaktozaning 1-uglerodi bilan glyukozaning 4 - uglerodi orasida hosil bo'lgan *glikozid* bog'i orqali birikkan (1-4 bog'). Bu hosil bo'lgan birikma Feling suyuqligini qaytaradi. Uning miqdori sut tarkibida 5-8 % ni tashkil etadi. U suvda yaxshi erimaydi, suyuqlanish temperaturasi 202°C, gidrolizga uchraganda yoki fermentativ parchalanganda bir molekula *galaktoza* va bir molekula *glyukoza* hosil bo'ladi. Laktozaning umumiy formulasi quyidagicha:



Sut sanoati chiqiti, sut zardobi tarkibidan ajratib olingan laktoza kristallari farmatsevtikada penitsillin zamburug'lari uchun ozuqa sifatida ishlatiladi.

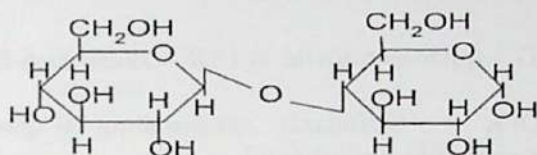
Maltoza - (undirilgan arpa qandi) o'z nomi bilan undirilgan boshhoqlilar va ularning suvli ekstraksiyalari tarkibida uchraydi. Kraxmalning betta-amilaza fermenti ishtirokida parchalanishi yoki gidrolizlanishi hisobiga hosil bo'ladi va kraxmal gidrolizining oraliq mahsuloti hisoblanadi. Tarkibi – 1-alfa-glyukopiranoza va 4-alfa-glyukopiranoza.



Maltoza achitqilar ta'sirida faqat glyukoza ishtirokida bijg'iydi. Maltaza fermenti ta'sirida ikki molekula glyukoza hosil qilib, gidrolizlanadi. Maltoza tabiatda erkin holatda uchramaydi, u kraxmalning va glikogenning tarkibiy elementi bo'lib fermentativ gidrolizlanganda ozqozon va ichakda yoki boshhoqlilar doni suvli sharoitda 2 sutka bo'ktirilganda (solod) don tarkibidagi kraxmal, amilaza fermenti ta'sirida gidrolizlanib shirin ta'mli maltozani hosil qiladi.

Sellobioza - yuqori tartibli polisaxarid kletchatkaning (sellyuloza) asosi bo'lib, erkin holda ayrim daraxtlar sharbatida uchraydi. Erkin glikozid gidroksili bo'lganligi

uchun qaytaruvchanlik xususiyatiga ega. Tarkibi – 1-betta-glyukopiranoza va 4-betta-glyukopiranoza



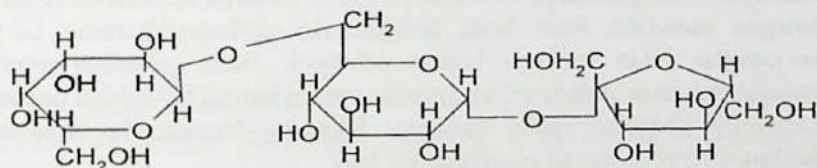
1- β -glyukopiranoza

4- β -glyukopiranoza

Sellobiozaning strukturasi ham maltozaning strukturasi o'xshash bo'lib, ular orasidagi bog' ham 1-4 glikozid bog'i bo'lib, ularning asosiy farqi sellobiozani tashkil qilgan glyukopiranoza betta konfigurasiyaga ega.

Trisaxaridlar – uch molekula mannoza qoldig'idan tashkil topgan murakkab qand molekulasidir.

Rafinoza – ko'pgina o'simliklar tarkibida uchraydi, u paxta chigiti tarkibida, ko'p miqdorda qand lavlagisi tarkibida mavjud. Qand lavlagisi qancha uzoq saqlansa, rafinoza miqdori ortib boradi. Qaytaruvchanlik xususiyati yo'q. *Kislotali muhitda, gidrolizlanganda bir molekula glyukoza, bir molekula fruktoza va bir molekula galaktoza hosil bo'ladi.* Agarda saxaroza fermenti ta'sirida gidrolizlanganda bir molekula fruktoza va bir molekula disaxarid melibioza hosil bo'ladi. Demak, strukturasi - melibioza (1-alfa-galaktopiranoza va 6-alfa-glyukopiranoza) va 2-betta-fruktofuranoza molekulalarining glikozid bog'i bilan bog'lanishi hisobiga hosil bo'ladi.



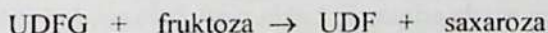
α -galaktopiranoza

α -glyukopiranoza

β -fruktofuranoza

Alfa-galaktozidaza fermenti ta'sirida gidrolizlanganda rafinozadan 1 molekula alfa-galaktoza va 1 molekula disaxarid saxaroza hosil bo'ladi.

Murakkab oqsillar strukturasi tarkibiy qismi bo'lgan nukliozidlarning (1 molekula azotli asos va 1 molekula pentoza birikmasi) 2 molekula fosfat kislota qoldirlari qand (glyukoza) molekulasi bilan hosil qilgan birikmalari nukliozid 2 fosfat qand deyiladi (NDFK). Bu birikmalar oddiy qandlar sintezida ishtirok etadi. Masalan, uridindifosfatglyukoza (UDFG), unayotgan loviya, bug'doy, makkajo'xori, no'xat urug'ida va kartoshka poyasida saxarozosintetaza fermenti ishtirokida fruktozaning saxarozaga aylanishini ta'minlaydi:



Shakarqamish yaproqlarida, bug'doy murtaklarida aniqlangan saxarozofosfatsintetaza fermenti ishtirokida UDFG va fruktozo-6-fosfatdan saxarozaning fosforli birikmasi hosil bo'ladi:



Shunday qilib, NDFK o'simliklarda saxarozaning o'zgarishi reaksiyalarida *transglukozillash* reaksiyalarida ishtirok etadi.

Polisaxaridlar. Polisaxaridlar deb gidrolizlanganda juda ko'p miqdorda monosaxarid hosil qiladigan uglevodlarga aytiladi. Bunday polisaxaridlardan kraxmal, selluloza va inulinni misol qilib keltirish mumkin. Polisaxaridlar yuqori molekulyar moddalar bo'lib, amorf tuzilishga ega. Ular suvda erimaydi, lekin ayrimlari kolloid eritma hosil qiladi. Mazasi ham shirin emas. Polisaxaridlar, ya'ni (poliozalar) kolloid eritmalar hosil qiluvchi, katta molekulyar massaga ega bo'lgan moddalardir. Bu molekulyalarning tarkibini o'rganishda fermentli va kislotali gidroliz muhim o'rin tutgan. Bu moddalar o'simliklarda asosan zahira va struktura vazifasini bajaradilar. Polisaxaridlar vakillari bir-biridan tarkibidagi monosaxaridlar qoldig'i bilan farqlanadi. Bular ikki guruhga bo'linadi:

1 - *Gomopolisaxaridlar* – ya'ni tarkibidagi barcha monomerlar identik (bir xil o'xshash) bo'ladi. Masalan, *kraxmal*, *glikogen* gidrolizga uchraganda *glyukoza* hosil qiladi, *inulin* gidrolizlanganda *fruktoza* hosil qiladi.

2 - *Geteropolisaxaridlar* - tarkibida ikki va undan ortiq turdagi monosaxaridlar qoldig'i uchraydi. Ular gidrolizga uchraganda ayrim hollarda monosaxarid xarakteriga ega bo'lmagan moddalar ham hosil bo'ladi. Bu polisaxaridlarning ko'pchiligi, ko'pincha oqsillar bilan birikma holida uchraydi. Bular *glyukoproteinlar* yoki *mukoproteinlar* deb ham ataladi. Polisaxaridlar tarkibi har xil bo'lishiga qaramay, ular tarkibi kimyoviy jihatidan oddiy tuzilgan. Ularning hammasida monosaxaridlar qoldig'i kislorod ko'prigi orqali tutashgan bo'ladi.

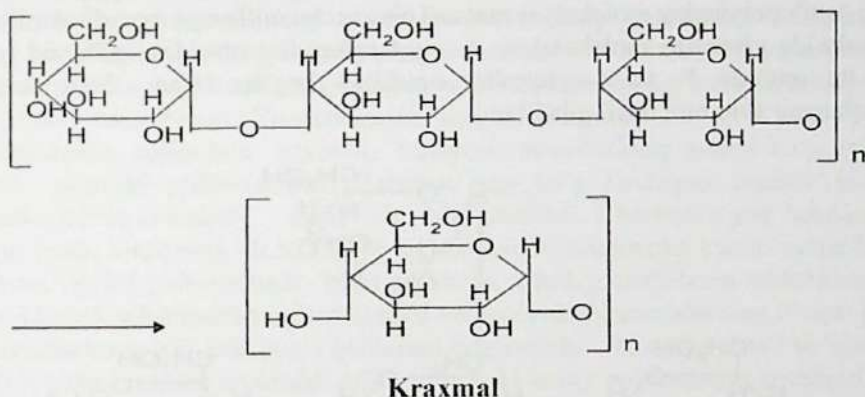
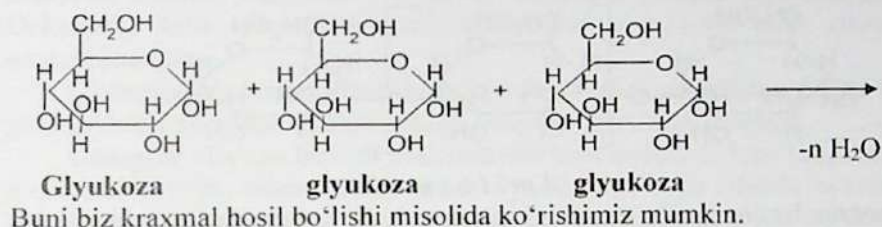
Polisaxaridlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydi, lekin spirt gidroksillari bo'yicha reaksiyaga kirishib, *oddiy* va *murakkab efirlar* hosil qiladi.

Polisaxaridlar kislotalar ishtirokida qaynatilsa yoki ularga ferment ta'sir ettirilsa, oson gidrolizlanadi. Bunda avval oligosaxaridlar, so'ngra monosaxaridlar hosil bo'ladi. Ular ishqorlar ta'sirida umuman gidrolizlanmaydi.

Kraxmal - bu individual kimyoviy modda bo'lmasdan uning tarkibida 96-97% polisaxaridlar, o'rtacha 4,5% mineral moddalar (asosan fosfat kislotasi va hosilalari) 0,6% gacha yuqori molekulyar Yog' kislotalardan tashkil topgan. Fosfat kislotasi ayrim kraxmallarda (makkajo'hori, bug'doy, guruch) aralashma holida bo'lsa, kartoshka kraxmali tarkibida uglevod qismi bilan, murakkab efir bog'i bog'langan holatdadir. Bu kraxmallarning fizik va kimyoviy xususiyatlariga ta'sir qiladi. Yog' kislotalar kraxmalning uglevod qismiga adsorbsiyalangan holatda bo'ladi. Kraxmal donachalari sovuq suvda erimaydi, lekin u 60-80% suvda isitilsa, donachalar bo'kib yoriladi, kolloid eritma hosil qilib *kleystrlanadi*.

Kraxmal fotosintez jarayonida hosil bo'lib, o'simliklar donida, ildizmevalarida, tugunakmevalarida va boshqa qismlarida zahira oziq modda sifatida to'planadi. Polisaxaridlarning tarkibi har xil bo'lishiga qaramay, ular kimyoviy jihatidan ancha

sodda tuzilgan. Ularning hammasida monosaxaridlar qoldig'i kislorod ko'prigi orqali tutashgan, ya'ni 1-monosaxarid *glyukozid gidroksili* 2-monosaxaridning *spirt gidroksili* bilan tutashgan bo'ladi va shu tariqa minglab bog'lar orqali polisaxarid sintezlanadi.



Kraxmal - muhim ozuqa mahsuloti bo'lib, u α -D- glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan yuqori molekulyar birikmadir. Kraxmal gidrolizlansa α -D-glyukoza hosil bo'ladi.

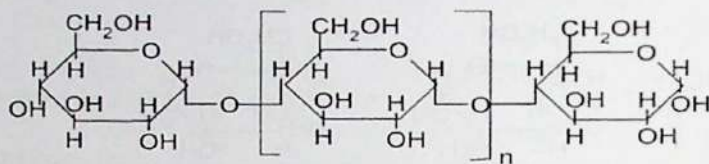
Kraxmal kislota ishtirokida asta-sekin qizdirilsa, dastlab chala gidrolizga uchrab, molekulyar massasi bilan bir-biridan farq qiladigan qator polisaxaridlar – dekstrinlar hosil qiladi. Kraxmal yod ta'sirida ko'k rangga bo'yaladi. Agar u sekin asta gidrolizlansa, hosil bo'lgan mahsulotlar yod bilan aralashtirilganda dastlab binafsha, qizg'ish-binafsha, qizil va nihoyat rangsiz bo'lib qoladi. Bunda oxirgi mahsulot gidrolizdan (fermentativ va kislotali) keyin glyukoza hosil bo'ladi.

Kraxmal oziq-ovqat sanoatida, spirt, kley ishlab chiqarishda, konditer sanoatida (patoka tayorlashda) va boshqa maqsadlar uchun keng ishlatiladi.

Kraxmal miqdori bug'doyda 75%, guruchda 80%, kartoshkada 12-24%, kartoshka barglarida 4% atrofida bo'ladi. Kraxmalning uglevod qismi, bir-biridan fizik va kimyoviy xossalari bilan farq qiluvchi, 2 xil turdagi polisaxaridlar – *amiloza* va *amilopektin*dan tashkil topgan. Amiloza va amilopektin qaysi biomaterialdan olinishiga qarab, har xil miqdorda bo'ladi. Masalan: kartoshka kraxmali tarkibida amiloza 19-22 % ni, amilopektin esa 78-81 % ni tashkil etadi.

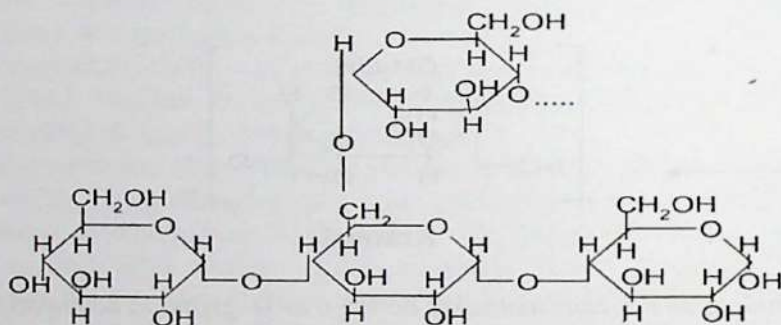
Kraxmaldan ham, sellulozadan ham gidroliz qilib glyukoza, glyukozadan esa biyog'itish bilan etanol olinadi: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$

Amiloza iliq suvda eriydi. Molekulyar massasi $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6$. Suvdagi eritmali beqaror bo'lib, uzoq turganda kristall holatda cho'kmaga tushadi. Amiloza molekulasida alfa-glyukoza molekulalari 1- va 4- uglerodlar orasida glikozid bog'i bilan bog'lanib, uzun zanjir hosil qilgan:



Amiloza

Amilopektin bosim ostida qizdirilsa suvda eriydi va qovushqoq eritma hosil qiladi. Amilopektinning molekulyar massasi bir qancha millionga boradi. Amilopektin molekulasida glyukoza molekulalari 1- va 4-uglerodlar orasidagi glikozid bog'lari bilan bir qatorda 1- va 6-uglerodlar orasidagi bog'lar bilan ham bog'lanib, tarmoqlangan struktura hosil qiladilar:



Amilopektin

Amiloza yod bilan ko'k rangga bo'yalsa, amilopektin ko'k-binafsha rangga bo'yaladi. Har xil kraxmallar bir-biridan tarkibidagi amiloza va amilopektinlarning nisbatlari bilan farq qiladi:

16.2 - jadval

Amiloza va amilopektinning turli xildagi biomateriallardagi farqi

Kraxmallar	Amiloza	Amilopektin
Kartoshka	19 - 22	78 - 81
Bug'doy	24	76
Makkajo'xori	21 - 23	77 - 79
Guruch	17	83
Olma	100	--

Bir o'simlikning turli qismlaridan olingan yoki bir xil o'simliklarning turli navlaridan olingan kraxmallar amilozalarining miqdori bilan farq qiladi.

Ungan bug'doy, so'lak va oshqozon osti bezidan ajraladigan suyuqlik tarkibida ko'p miqdorda uchraydigan *beta*-amilaza fermenti ta'sirida kraxmal maltozagacha gidrolizlanadi.

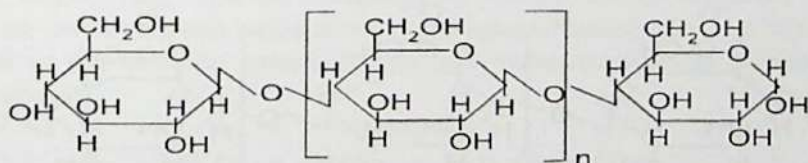
Kislotali yoki alfa-amilaza fermenti ta'sirida kraxmal gidrolizlansa oraliq mahsulot sifatida dekstrinlar va to'liq mahsulot sifatida glyukoza hosil bo'ladi. Dekstrinlar to'rt xil bo'ladi: *amilodekstrinlar*, *eritrodekstrinlar*, *axrodekstrinlar*, *maltodekstrinlar*.

O'simliklarda kraxmal turli kattalik va shakldagi zarrachalar holida bo'ladi. Eng yirik kraxmal zarrachalari kartoshkada, maydasi guruchda uchraydi.

Glikogen - ba'zan hayvon kraxmali deb ham ataladi. U ham kraxmalga o'xshash polisaxarid bo'lib, odam va hayvonlar organizmda zahira sifatida to'planadi. Uning jigardagi miqdori ho'l massaga nisbatan 5%, muskullarda 2% bo'ladi. Glikogen tuzilishi jihatidan amilopektinga o'xshash, lekin uning molekulasida amilopektinga nisbatan ham ko'p shoxlangan. Molekulyar massasi $10 \cdot 10^6$ - $50 \cdot 10^6$ va undan ham yuqori bo'ladi. Keyingi vaqtda tekshirishlar natijasida zamburug'larda, achitqilarda va makkajo'xori donida ham glikogenning bo'lishi aniqlangan.

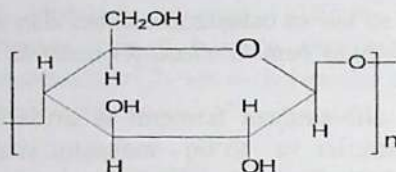
Kletchatka, sellyuloza o'simlik hujayrasi devorlarining asosiy ko'p qismini tashkil qiluvchi polisaxariddir. Tabiatda eng ko'p tarqalgan organik birikma. Kletchatka suvda erimaydi, faqat bo'kadi-shishadi. Kletchatka yog'ochning 50 - 70 % ni, paxta tolasining 90 % foizini tashkil qiladi. Kletchatka kuchli sulfat kislotasihtirokida to'liq gidrolizlansa *beta*-glyukoza, chala gidrolizlansa sellobioza hosil bo'ladi. Demak, kletchatkaning strukturasi veta-glyukopiranozalarning o'zaro 1 - va 4 - uglerodlarining glikozid bog'i qoldiqlari bog'lanishi hisobiga hosil bo'lgan: uni mis (II) - gidroksidning ammiakli eritmasida yoki kalsiy rodonidning konsentrlangan eritmasida qizdirib, ma'lum darajada eritish mumkin. Uning birikmalari portlovchi moddalar, sun'iy ipak, sellofan, selluloid, fotoplyonka va boshqa turdagi mahsulotlar ishlab chiqarishlarda ishlatiladi.

Sellyulozaning hosilalaridan karboksimetilsellyuloza (KMS) va dietilaminetilsellyuloza (DEAE-sellyuloza) ion almashtirgichli xromatografiyada aminokislotalar, peptidlar, oqsillar, nuklein kislotalar va nukleotidlarni bir-biridan ajratishda kation va anion sifatida ishlatiladi.



sellyuloza

Sellyuloza yog'ochning tarkibiy qismi bo'lib, u β -D- glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan yuqori molekulyar birikmadir. Demak, uning elementar zvenosida β -D-glyukoza qoldig'i mavjud:



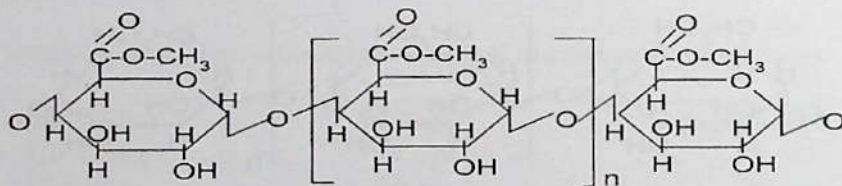
Sellyulozaning molekulyar massasi 20000000 dan yuqori, uning makromolekulasi chiziqli tuzilishga ega. Kraxmalning molekulyar massasi sellyulozanikidan kichikroq va tuzilishi tarmoqlangan bo'ladi.

Turli kletchatkalarining molekulyar massasi turlicha bo'lishi mumkin, ularning aniq molekulyar massasi aniqlanmagan. O'rtacha kletchatka molekulasida 1400 dan 10000 gacha glyukoza qoldig'i bor. Kletchatka zanjirlari o'zaro vodorod bog'lari yordamida bog'lanib – mitsellalar hosil qiladi. Har bir mitsellada 40-60 molekula kletchatkalar bir tutam bo'lib to'planadi.

Sellyuloza boshqa polisaxaridlar singari, erkin gidroksidlari bo'yicha oddiy va murakkab efilar hosil qiladi.

Pektin moddalari – uglevod tabiatiga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar bo'lib, o'simlik meva va poyasida ko'p miqdorda uchraydi. O'simliklarda pektin moddalari erimaydigan protopektin ko'rinishida, ya'ni metoksillangan poligalakturon kislota birikmasi holida bo'ladi. Protopektin maxsus ferment *protopektinaza* ta'sirida yoki kuchsiz kislota eritmasi bilan qayta ishlanganda eriydigan pektinga aylanadi. Eriydigan pektin suvli eritmadan spirt ta'sirida cho'kmaga tushiriladi.

Pektinning o'ziga xos va muhim xususiyati kislotali muhitda (pH 3,1-3,5) va qand (65-70% saxaroza) ishtirokida 0,2-1,5% pektin moddasi bo'lgan *likkok* hosil qilishidir. Pektin moddasining bu xususiyati konditer sanoatida *jele*, *marmelad*, *jem* ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Pektin moddalar mevalarda, ildiz mevalarda va o'simliklar poyasida uchraydi. O'simliklarda pektin moddalar protopektin shaklida bo'ladi. Pektin moddalar poligalaktouronat kislotalardan tashkil topgan. Pektin moddalar oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi. Quyida pektin moddasi protopektin ko'rinishining strukturasini keltirilgan: (molekulyar massasi 25000 - 360000 u.b.)



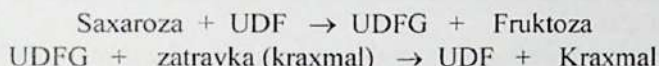
Metoksillangan poligalakturon kislota

O'simlik mevalarida pektin moddalari *protopektin* ko'rinishida to'planadi va pishish vaqtiga kelib, erimaydigan pektin holatiga o'tadi:

Olmada - 0,8 - 1,3 %, sabzida - 2,5 %, qand lavlagida - 2,5 %.

O'simliklarda qandlar bir-biriga nihoyatda tez aylanadi, ayniqsa, kraxmal saxarozaga va saxaroza kraxmalga aylanadi. O'simliklarda kraxmalni to'plovchi

qismlarida, ya'ni kartoshka mevasida, guruch, makkajo'xori urug'ida glyukoza qoldiqlarini tashuvchi eng asosiy manba – *arginindifosfatglyukoza* bo'lib, transglitsillash reaksiyasi asosida kraxmal sintezlanadi. Ma'lumki, o'simlik yaprog'ida, fotosintez jarayonida hosil bo'lgan kraxmal juda tez saxarozaga aylanadi, saxaroza o'simlik tanasi bo'ylab oson harakatlanib, uning meva qismiga boradi va yana kraxmalga aylanadi. Bu sintez quyidagicha borishi mumkin:

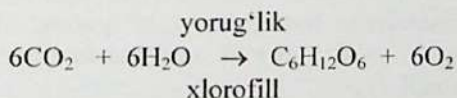


Yuqorida soddalashtirib keltirilgan kraxmalning to'planishi o'simlik rivojlanish davrida bo'lib, kraxmal shu o'simlikning zahira moddasini tashkil etadi. O'simlik urug'i yoki mevasi qaytadan ekilganda, unib chiqish davrida, energiya bilan kraxmalni amilaza fermentlari ta'sirida parchalanishi hisobiga ta'minlanadi. Unib chiqish davrida kraxmalning miqdori kamayib, *dekstrin, maltoza va monosaxaridlarning* miqdori ortib boradi. Shuning uchun unib qolgan bug'doydagi dekstrin, shu bug'doydan tayyorlangan un mahsuloti sifatiga salbiy ta'sir ko'rsatadi.

Glikogen - hayvon, odam to'qimalarida keng tarqalgan polisaxariddir. Glikogen tuzilishi va xususiyatlariga ko'ra amilopektinga o'xshaydi. Muskul glikogenining molekulyar massasi 1 million, jigar glikogeni 5 millondir. Glikogen yod bilan qizg'ish - qo'ng'ir rang hosil qiladi. Glikogen gidrolizlanganda, avval dekstrinlar, keyin maltoza va glyukoza hosil qiladi.

Inulin - o'simliklar tarkibida zapas modda sifatida uchraydi. Gidrolizlanganda fruktoza hosil bo'ladi. Tuzilishiga ko'ra kraxmal bilan glikogenga o'xshaydi. Odam va hayvonlar organizmi inulinni yaxshi o'zlashtiradi. Inulinning elementar zvenosida D-fruktoza qoldig'i mavjud. U topinambur o'simligi ildizida ko'p bo'ladi.

Fotosintezning soddalashtirilgan sxemasi. O'simliklar olamida quyosh energiyasi hisobiga yashil o'simliklarda, eng oddiy anorganik birikmalardan glyukoza va boshqa uglevodlarning sintezlanishi – natijada yerda hayotning davom etishini ta'minlaydigan eng muhim biosintetik jarayonlarning borishi *fotosintez* deyiladi. Bu biosintetik jarayonlarda, o'simliklarning yashil yaproqlarida yorug'lik nuri ta'sirida, karbonat angidridning uglevod darajasigacha assimilyasiyasi natijasida karbonat angidrid va suvdan organik moddalarning yoki uglevodlarning hosil bo'lish jarayoni kuzatiladi va shu bilan bir qatorda barcha tirik organizmlar uchun muhim bo'lgan kislorod ajraladi.



Fotosintez jarayonlarini o'rganishga hissa qo'shgan olimlar K.E. Timiryazev, N.N. Terenin, T.N. Godnev, A. Bayer, Van-Nil, D. Arnon, M. Kalvin. M.S. Svet.

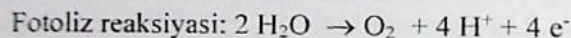
Barcha fotosintez jarayonlari murakkab tuzilgan bo'lib, u yuksak o'simliklarda, uzunligi 3-10 mkm, diametri 0,5-2,0 mkm bo'lgan hujayra organoidi xloroplastlarida

boradi. Ularning tirik hujayradagi soni 50-200 tagacha yetishi mumkin. O'simliklar hujayralaridagi xlorofill, aynan shu xloroplastlarda to'plangan.

Xlorofillning asosiy qismi ikki xildagi, o'ziga xos bo'lgan oqsil komponentlari bilan bog'langan. 1-kompleksda 14 ta xlorofill α -molekulasi molekulyar massasi 110 000 bo'lgan oqsil komponenti bilan bog'lanadi. 2-kompleksda molekulyar og'irligi 30 000 ga teng bo'lgan oqsil 2-3 tadan xlorofill α - va shuncha xlorofill β -tutadi. Hujayradagi umumiy xlorofillning 15-20 % birinchi kompleksga, 60 % ikkinchi kompleksga to'g'ri keladi.

Fotosintez jarayonining eng muhim ahamiyati shundan iboratki, bu jarayon davomida yorug'lik energiyasining xlorofill tomonidan absorbsiyalanishi (yutilishi)dir. O'simliklar tarkibida fotosintez mahsuloti to'planadi. Bu mahsulot hayvon organizmiga o'tib oqsilga aylanadi va oqibatda hammasi inson organizmi uchun bo'lib, uning yashashini ta'minlaydi. Yer sharida 1 yilda $4 \cdot 10^{10}$ tonna uglerod hisobida mahsulot hosil bo'ladi. Fotosintez mahsuldorligi yil sayin oshib boradi, har yili fotosintez natijasida $3,5 \cdot 10^{11}$ t CO_2 yutilib, natijada atmosferaga $2,5 \cdot 10^{11}$ t kislorod ajraladi va $2,3 \cdot 10^{11}$ t organik moddalar (quruq modda hisobiga) hosil bo'ladi. Demak, fotosintez jarayoni quyoshni va yerdagi barcha tirik mavjudotlarni o'zaro bog'laydi. Bu esa o'simlikning kosmik ahamiyatini belgilaydi. Fotosintez jarayonida doimiy yorug'lik bo'lishi shart emas, chunki yorug'likdagi reaksiyalar qorong'ulikdagi reaksiyalardan ancha kam.

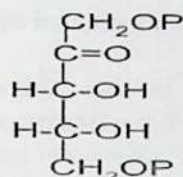
Fotosintez jarayoni yorug'lik fazasi va qorong'ulik fazasi jarayonlaridan tashkil topgan. Ikki xil pigment sistemasi yorug'lik nurini yutadi. Birinchi pigment sistemasi xlorofill A kirib, bu pigment sistemasi yorug'lik nurining 680 nm to'liq uzunligidan ko'p bo'lgan qismini qabul qiladi. Ikkinchi pigment sistemasiga karotinoidlar va xlorofillarning ayrim hosilalari kirib, ular yorug'lik nurining 680 nm dan kichik bo'lgan nurini qabul qiladi va eng asosiy yorug'likning reaksiyasi bo'lgan suvning fotolizini energiya bilan ta'minlaydi.



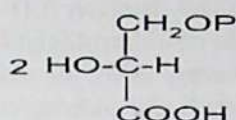
Bundan tashqari, yorug'lik fazasida O_2 dan tashqari yana ikkita modda hosil bo'ladi. ATF-adinozintrifosfat, NADFN⁺- koformentpiridin nukleotid (mikaninimidadenindinukleotid fosfat).

ATF ning asosiy funksiyasi: qorong'ulik fazasida boruvchi reaksiyalarni energiya bilan ta'minlash bo'lib hisoblanadi. NADFN⁺ bu funksiyasi jihatidan transport oqsillariga o'xshash, transferaza fermentlari kabi qorong'ulik fazasi reaksiyalarini vodorod bilan ta'minlaydi, ya'ni yorug'lik fazasida fotoliz natijasida hosil bo'lgan vodorodni o'ziga biriktiradi.

Fotosintezning qorong'ulik fazasida Calvin sxemasi bo'yicha birinchi mahsuloti fosforqlitserin kislotasidir. Fosforqlitserin kislotasi 1 molekula CO_2 ning ribuloza-1,5 difosfatga birikishi natijasida 2 molekula fosforqlitserin kislotasi hosil bo'ladi. Fosforqlitserin kislotasi (FGK) NADFN⁺ ishtirokida qaytarilib fosforqlitserinaldegidga (FDA) aylanadi.

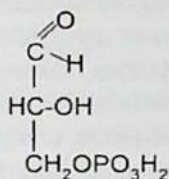
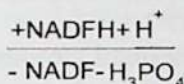
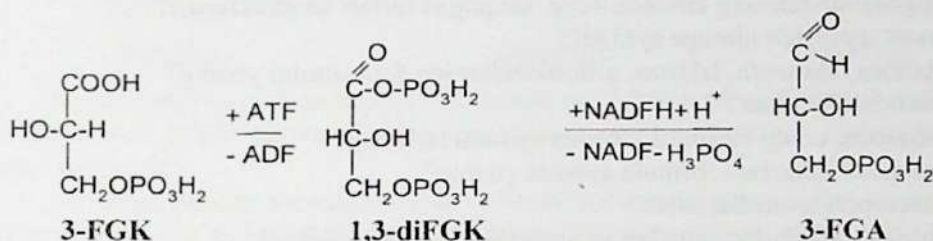


Ribulozo-1,5 difosfat



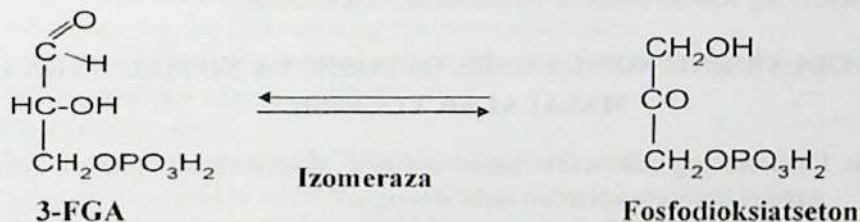
3-fosforglitserin kislota

Keyingi bosqichda 3-fosforglitserat kislota ATF yordamida fosforlanib, 1,3-difosforglitserat kislota aylanadi. Bu mahsulot esa NADFN⁺ yordamida boradi. Bu jarayonlar *glikoliz va fosfoglyukonat* yo'li fermentlari ishtirokida amalga oshadi.

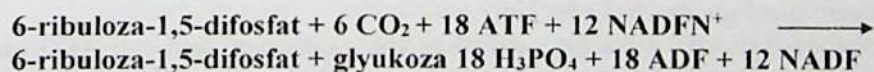


3-FGA

Fosforglitserinaldehid (FGA) bilan fosfordioksiatseton (FDA) birikib aldoza fermenti ishtirokida 1 molekula fruktoza 1,6-difosfatni (FDF) hosil qiladi.



Bu hosil bo'lgan fosfordioksiatseton, aldolaza fermenti ta'sirida fruktoza-1,6-difosfatga va bu modda fruktoza difosfataza fermenti ishtirokida Fruktoza-6-fosfatga aynaladi. Hosil bo'lgan fruktoza -6-fosfatning bir qismi glyukoza-6-fosfatga aylansa, qolgan qismi uglevodlar oksidlanishining fosfoglyukonat yo'li fermentlari ishtirokida ribuloza-5-fosfatga aylanib halqa ulashadi. Bu murakkab siklning umumiy tenglamasi quyidagicha:



Ya'ni aynan shu halqa 6 marta takrorlanganda, 1 mol C₆H₁₂O₆ (glyukoza) sintezlanadi.

Fruktozadafosfatdan hosil bo'ladi: fruktozamonofosfat (FDF) fosfotoza fermenti ishtirokida; transketolaza fermenti ishtirokida ksilulozamonofosfat (KMF) hosil bo'ladi; ksilulozamonofosfat (KFM) izomeraza natijasida ribulozamonofosfat (RMF)

hosil bo'ladi. Bundan ATF ishtirokida 1 molekula fosfat kislotasi qoldig'ini biriktirish natijasida ribulozadifosfat (RDF) hosil bo'ladi.

Shunday qilib, bu sikl, ya'ni 1 molekula qandning hosil bo'lish sikli uzluksiz davom etadi. Bu siklning oraliq mahsulotlari boshqa bir organik birikmalar, xususan, aminokislotalar, yog'lar, oqsillar hosil bo'lishiga sarflansa, bir qismi shu reaksiyani energiya bilan ta'minlash, ya'ni dissimilyatsiya reaksiyalariga sarf bo'ladi. Demak, fotosintez reaksiyalari umumiy tirik organizm molekulyar mantiqiy qonuniyatlari asosida boradi.

Nazorat savollari

1. Oligosaxaridlarning tabiatda keng tarqalgan turlari va strukturasini?
2. Invert qand deb nimaga aytiladi?
3. Maltoza, saxaroza, laktoza, sellobiozalarning formulasini yozing?
4. Disaxaridlar nima?
5. Saxaroza, uning tarkibini formula asosida tariflang?
6. Sut qandi laktozani formula asosida yozing?
7. Geteropolisaxaridlar nima?
8. Polisaxaridlarning xossalari va strukturasini tushuntiring?
9. Kraxmalning strukturasini, xossalari va ahamiyatini tushuntiring?
10. Dekstrinlarning qanday turlari bor?
11. Kleysterlanish harorati nima va uning ahamiyati?
12. Fotosintezning Calvin sxemasi va fotosintez mahsulotlari?

UGLEVODLARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

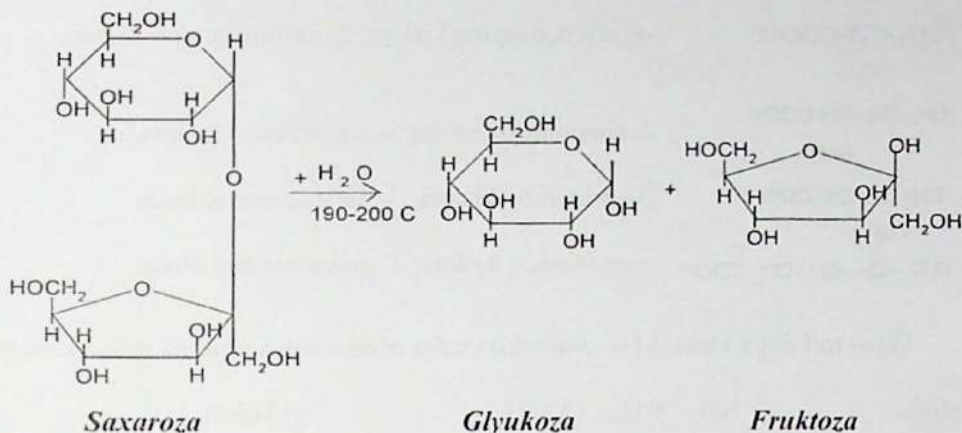
1 - masala. Kraxmalning sifat reaksiyasini izohlang. Kraxmalning uglevod qismi qanday polisaxaridlardan tashkil topgan?

Yechish. Kraxmal yod ta'sirida ko'k rangga bo'yaladi. Agar u sekin asta gidrolizlansa, hosil bo'lgan mahsulotlar yod bilan aralashtirilganda dastlab binafsha, qizg'ish-binafsha, qizil va nihoyat rangsiz bo'lib qoladi.

Kraxmalning uglevod qismi bir-biridan fizik va kimyoviy xossalari bilan farq qiluvchi 2 xil turdagi polisaxaridlar – *amilaza* va *amilopektin*dan tashkil topgan. Amilaza va amilopektin qaysi biomaterialdan olinishiga qarab, har xil miqdorda bo'ladi. Masalan: kartoshka kraxmali tarkibida amilaza 19-22 %, amilopektin esa 78-81 % atrofida tashkil topgan.

2 - masala. Invert qand qanday hosil bo'ladi?

Yechish. Saxaroza kislotali muhitda qizdirilsa yoki saxaroza fermenti ta'sirida gidrolizlansa, invert qand, ya'ni glikoza va fruktoza aralashmasi hosil bo'ladi.



Saxaroza bu jarayon boshqa disaxaridlarga nisbatan nihoyatda tez boradi. Oziq-ovqat sanoati uchun saxaroza ishlab chiqarishning asosiy manbai – shakarqamish va qand lavlagidir.

Saxaroza barcha fotosintezlovchi o'simliklarda uchraydi, u odam va hayvonlar ovqatidagi kichik molekulyar og'irlikka ega bo'lgan eng muhim uglevoddir.

Mustaqil bajarish uchun masalalar

1. Uglevodlar qanday birikmalar va ular necha turli bo'ladi?
2. Glyukozaning sut kislotali bijg'ish sxemasini tuzing.
3. Oligosaxaridlarning tabiatda keng tarqalgan turlari va strukturasini yozing?
4. Invert qand deb nimaga aytiladi?
5. Disaxaridlar nima?
6. Saxaroza va uning tarkibini formula asosida ta'riflang?
7. Geteropolisaxaridlar nima?
8. Polisaxaridlarning xossalari va strukturasini tushuntiring?
9. Kraxmalning strukturasi, xossalari va ahamiyatini tushuntiring?
10. Achish va nafas olishning ahamiyatini qanday izohlash mumkin?
11. Spirtli achish reaksiyasini yozing va tushuntiring?
12. Achish jarayonining sanoatdagi ahamiyatini tushuntiring?

AMINOKISLOTALAR. OQSILLAR

Aminokislotalar – molekulasida ham amino – NH_2 , ham karboksil – COOH guruhi bo'lgan moddalar bo'lib, aminokislotalar tarkibidagi 2 ta funksional guruhning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab α -, β - va γ - aminokislotalar bo'ladi. Masalan:

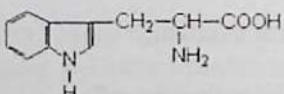
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ α -aminopropion kislota; 2-aminopropion kislota.

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ α -aminomoy kislota; 2-aminobutan kislota.

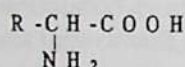
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ β -aminomoy kislota; 3-aminobutan kislota.

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ γ -aminomoy kislota; 4-aminobutan kislota.

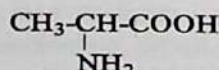
Oqsil tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar o'ziga xos nomlarga ega. Masalan:

glisin	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	glikokol
metionin	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-amino-4-metiltiobutan kislota
treonin	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-amino-3-gidroksibutan kislota
valin	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-amino-3-metilbutan kislota
leysin	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2-amino-4-metilpentan kislota
izoleysin	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-amino-3-metilpentan kislota
lizin	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2,6-diaminogeksan kislota
fenilalanin	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	2-amino-3-fenilpropan kislota
triptofan		2-amino-3-(3-indolil) propan kislota

α -aminokislotalar quyidagi umumiy formulaga ega:

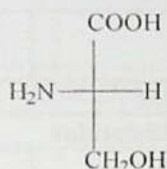


Ular α -aminopropion kislotalarining hosilalari hisoblanadilar. Masalan, alanin:

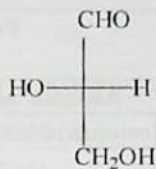


Hamma tabiiy α -aminokislotalar (glisindan tashqari) assimmetrik uglerod atomiga ega bo'lganligi uchun ular ikki xil optik faol formada bo'lishi mumkin, ya'ni ularga ham optik izomeriya xosdir.

α - aminokislotalar konformasiyasini aniqlash uchun solishtiruvchi etalon sifatida chapga buruvchi serin molekulasini qabul qilingan. *L*-serinning fazoviy konfiguratsiyasi *L*- gliserin aldegidiga aynan o'xshash:



L - serin (-)



L - gliserin aldegid (-)

Oqsillarda uchraydigan barcha α - aminokislotalar *L*- konfiguratsiyaga ega bo'lsa ham, bu α -aminokislotalarning burish yo'nalishi har xil bo'lishi mumkin. Tabiiy α -aminokislotalardan serin, treonin, sistin, sistein, metionin, prolin, oksiprolin, gistidin, asparagin, oksilizin, fenilalanin, tirozin, triptofan va leysinlardan boshqalari o'ngga (+) buruvchidir.

D- aminokislotalar tirik ob'ektlarda nisbatan kam uchraydi. Ular misol uchun ba'zi bir dengiz hayvonlari hujayralarida erkin yoki birikkan holda, peptidlar holatida topilgan. D- aminokislotalar ba'zi bir organizmlar uchun zaharli bo'lgan yoki ba'zi bir himoyalovchi funksiyani bajaruvchi va enzimlarni gidrolitik ta'siriga qarshi da'vat qiluvchi birikmalarda saqlanadi. α - aminokislotalar oqsillar sintezi uchun boshlang'ich manba bo'lib xizmat qiladi.

α - aminokislotalarni quyidagicha klassifikatsiyalash mumkin:

- Birinchidan, *organik birikmalarning sinflari bo'yicha* – alifatik, aromatik, geterosiklik;
- Ikkinchidan, *fizikaviy xossalari bo'yicha* – neytral, kislotali, asosli;
- Uchinchidan, *qo'shimcha funksional guruhlari bo'yicha* – masalan, oltingugurt tutuvchi α - aminokislotalar, oksiaminokislotalar, diaminokislotalar.

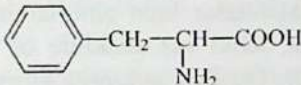
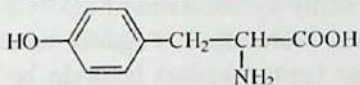
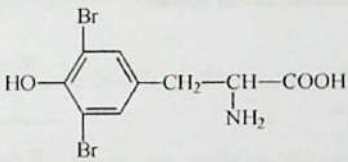
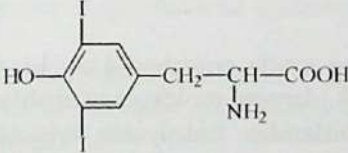
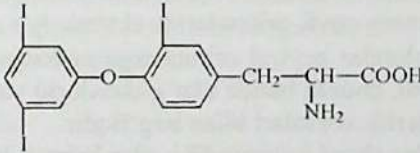
Bulardan tashqari, biokimyoviy klassifikatsiyalash ham mavjud:

- Endogen yoki almashishi mumkin bo'lgan α - aminokislotalar – bular inson va oliy hayvonlar organizmida har xil organik birikmalardan hosil bo'luvchi α -aminokislotalar;
- Ekzogen yoki almashinmaydigan, organizmga tashqaridan ovqat bilan kiritiladigan α - aminokislotalar. Bular inson va hayvonlar organizmida hosil bo'lmaydi.

Gistidin, tirozin va argininlar organizmida boshqa birikmalardan sekinlik bilan sintez bo'lishi mumkin, lekin o'sish davrida yoki ba'zi bir kasalliklarda bu sintezlarning tezligi organizmni normal holatda tutish uchun yetishmay qoladi. Shuning uchun bu α - aminokislotalar ham organizmga ovqat orqali etkazib beriladi. Ularni ko'pincha yarim almashinuvchi α - aminokislotalar deb ham ataladi. Hozirgi kunda 80 dan ortiq har xil birikmalar tarkibida yoki erkin holda uchraydigan α -aminokislotalar ma'lum. Ulardan oqsillarning gidrolizatlarida 24 tasi borligi aniqlangan (17.1 - jadval).

Oqsillarda uchraydigan α - aminokislotalarning
organik birikmalar sinflari bo'yicha klassifikatsiyasi

α - aminokislota nomi	Formulasi	Qisqartilgan belgisi
Alifatik aminokislotalar		
1. Monoaminomonokarbon kislotalar		
Glisin	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Gly
Alanin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ala
Valin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Val
Leysin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Leu
Izoleysin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ile
Serin	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ser
Treonin	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Thr
2. Diaminomonokarbon kislotalar		
Lizin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Lys
Oksilizin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Hyl
Arginin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{NH} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Arg
3. Monoaminodikarbon kislotalar		
Asparagin kislotasi	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asp
Asparagin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Asp, Asp-NH ₂

Glutamin kislotalasi	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Glu
Glutamin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Gln, Glu -NH ₂
4. Oltingugurt tutuvchi aminokislotalar		
Sistein	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Cys, Cy-SH
Sistin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Cys-Cys, Cy-S-S-Cy
Metionin	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Met
5. Aromatik aminokislotalar		
Fenilalanin		Phe
Tirozin		Tyr
3,5- dibromtirozin		
3,5- diiodtirozin		
Triiodtironin		

Tiroksin		
6. Geterosiklik aminokislotalar		
Prolin		Pro
Oksiprolin		Hyp
Triptofan		Try, Trp
Gistidin		His

Fizik xossalari. Aminokislotalar ham aminlarning, ham karbon kislotalarning xossalari ega. Ular odatda, ichki tuz shaklida bo'ladi va shuning uchun suvda eruvchan, kristall moddalardir. Oqsillar tarkibiga kiruvchi α -aminokislotalar rangsiz kristall moddalardir. Ular oddiy uy haroratida ($\sim 25^\circ\text{C}$) turg'un bo'ladi. Ularning suyuqlanish va parchalanish haroratlari o'zgarib turadi. α -aminokislotalar suvli eritmalarida bipolyar ionlar (svittir ionlar) holatida bo'ladi va ionlashmagan α -aminokislotalar bilan muvozanatda turadilar:

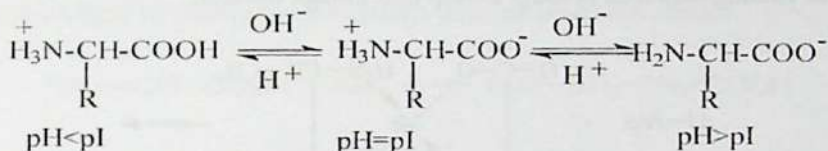


α -aminokislotalarning suvda eruvchanliklari bir-birlaridan kuchli farq qiladi, chunki ulardagi eruvchanlik ularning molekula tuzilishlariga bog'liq bo'ladi. Bu holat α -aminokislotalarni bir-birlaridan fraksiyalab kristallarga tushirish orqali ajratib olishga katta imkon beradi. Ko'pchilik α -aminokislotalar organik erituvchilarda kam eriydi. Shu sababli ularning suvli eritmalarini ekstraksiya qilib olishning imkoniyati bo'lmaydi. α -aminokislotalar neytral eritmalariga nisbatan kislota va ishqorlarning eritmalarida yaxshi eriydi, chunki bunda ular gidrokslorid va tuz holatlarida bo'ladi. Bu holat ularning amfoterlik xossalari bilan bog'liqdir.

Fizikaviy tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, ular kristall holatda hamda ion holatda bo'ladi. α -aminokislotalarning infraqizil (IQ) spektrlari – COOH guruhi uchun ham, – NH₂ guruhi uchun ham xarakterli bo'lgan chiziqlarni aniqlamaydi, chunki ular ion holatida bo'ladi. Shuning uchun α -aminokislotalar polyar birikmalarning barcha

xossalarini namoyon qiladilar; suvda yaxshi eriydilar, ko'pchilik organik erituvchilarda erimaydilar. α -aminokislotalarning yon zanjirlari ularning xossalariga ma'lum ta'sir ko'rsatadi. Uglerod zanjirining uzayishi α -aminokislotalarning suvda erishini keskin kamaytiradi va spirtida erishini oshiradi. α -aminokislotalarni izoelektrik nuqtalari pH=6 ga yaqin, chunki karboksil guruhining dissosiasiyalanish darajasi aminoguruhning dissosiasiyalanish darajasidan birmuncha yuqoriroq. α -aminokislotalar kislotali, asosli yoki faqat polyarli qo'shimcha funksional guruhlar kiritilsa, izoelektrik nuqtalar suriladi.

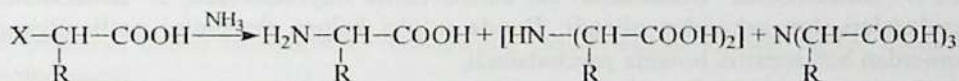
Kislotali sharoitda α -aminokislotalarning karboksil guruhini dissosiasiyalanishi yo'qoladi va birikma o'zining amin holatiga keladi. Ishqoriy sharoitda α -aminoguruhning dissosiasiyasi yo'qoladi va moddada kislotali xossa yuzaga keladi:



α -aminokislotalar izoelektrik nuqtalarining farqlari va ularning har xil pH dagi o'ziga xosligi α -aminokislotalarni ajratishda ishlatiladi. Bu usulni *ionofom usuli* deyiladi.

Olinish usullari. α -aminokislotalar asosan oqsillarning gidrolizatlaridan olinadi, chunki tabiiy α -aminokislotalar optik faol bo'ladilar va ular shunday holda oqsil molekularida joylashadilar. α -aminokislotalarni sintez qilishning ko'plab usullari mavjud.

α -aminokislotalar α -galogenalmashgan karbon kislotalarni ammonoliz qilish bilan olinadi:



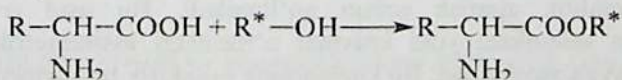
Bu reaksiyada qo'shimcha ikkilamchi va uchlamchi aminlar ham hosil bo'lishi mumkin. Shuning uchun reaksiyani kaliy ftalimid ishtirokida yoki ammiakni ortiqcha solib olib boriladi.

α -aminokislotalar sintez qilinganda rasemat hosil bo'lishi sababli va tabiiy α -aminokislotalar olish uchun rasematlarni optik antipodlarga ajratish kerak. Antipodlarni ba'zi bir ajratish usullari quyidagicha:

1. Antipodlarni mexanik ajratish. Antipodlarni mexanik ajratish kristallizasiyalashga (kristallarga tushirishga) asoslangan. Bu usul chegaralangan, faqat D, L - His, D, L - Glu, D, L - Asp. lar uchun qo'llaniladi.

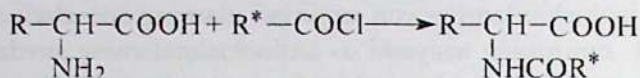
2. Kimyoviy usullar.

a) Murakkab efirlar olish:

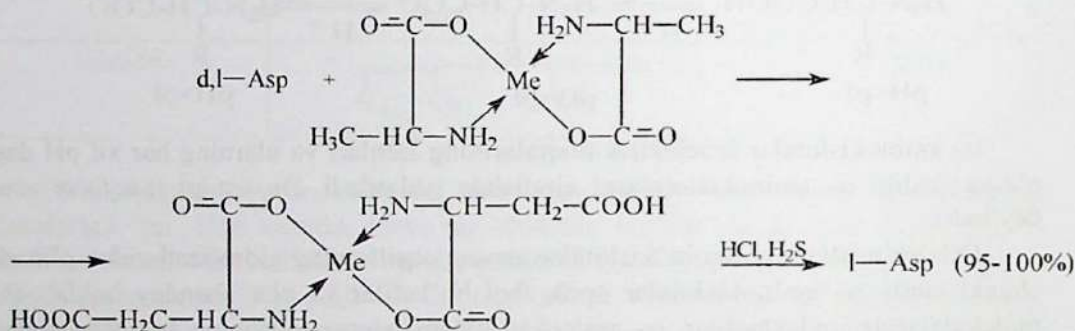


R* - chapga buruvchi xossaga ega bo'lgan radikallar.

b) Asillash:



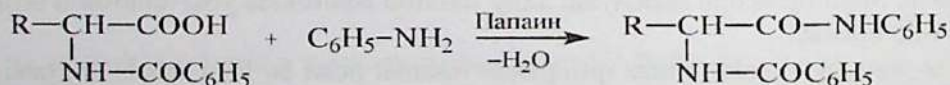
v) Ligandlarning stereoselektiv almashinuvi. α -aminokislota xetatlari (ko'pincha mis komplekslari) eritmada erkin holatda turgan α -aminokislota bilan qayta almashinish qobiliyatiga ega. Ligandlar almashinuvi stereoselektiv holatda sodir bo'ladi. Kompleks tarkibidagi D-antipod L-antipodga almashadi va aksincha bo'ladi. Amalda juftlar shunday tanlab olinadiki, yangi hosil bo'lgan xelat kam eruvchanlikka ega bo'lsin. Masalan: D, L-aspartat eritmasiga to'yingan holatda D-alanin mislik xelati qo'shiladi. Cho'kmaga L-aspartatning Cu^{+2} -lik kompleksi tushadi. So'ngra kompleksdan uni HCl va H_2S bilan ishlenganda toza holdagi L-Aspartat cho'kmaga tushadi:



3. Fermentativ usullar. Fermentativ usullar shunga asoslanganki, bunda ma'lum fermentlar faqat bitta (D- yoki L-) antipodning o'zgarishini katalizlaydi. Masalan:

3.1) D-aminokislota oksidazalari sut emizuvchilar buyraklaridan, L-aminokislota oksidazalari ilon zaharidan olinadi. Bunda to'g'ri kelgan fermentni qo'llanilganda izomerdan biri spesifik holatda parchalanadi.

3.2) Papain - fermenti faqat L-aminokislotalarga mos kelgan antipodlarning hosil bo'lishini katalizlaydi:



3.3) a) Buyrakdagi aminoasilaza;

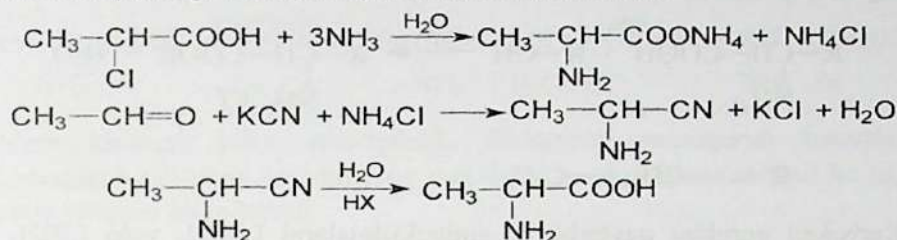
b) Oshqozon ostki bezlaridagi karboksipeptidaza.

Bularning ikkalasi ham gidrolazalardir. Aminoasilaza faqat α -aminokislotalarning N-asetil hosilalarini gidrolizga uchratish qobiliyatiga ega. Karboksipeptidazalar faqat L-aminokislotalarning efirlarini gidrolizlash qobiliyatiga ega.

4) Xromatografik usul. Qog'oz va kraxmalli yoki toza sellyulozali yupqa qatlamli xromatografiya rasematlarni analitik ajratish uchun qo'llaniladi. Bu usul α -aminokislota rasematlari bilan sellyuloza yoki kraxmal o'rtasidagi assimetrik molekulalararo o'zaro ta'sirlashuvga asoslangan. Bu kuchlarning miqdoriy farqlanishi natijasida antipodlar har xil R_f ga ega bo'ladilar. Masalan:

D, L- glutamin kislotasi, D, L- tirozin, D, L- triptofan, D, L- gistidin.

Aminokislotalarni olish usullari ham aminobirikmalar va karbon kislotalarni olish usullariga o'xshash. Masalan: α -aminokislotalarni α -galogenkislotalardan va aldegidlardan quyidagi reaksiyalar yordamida olish mumkin:



β - aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib olinadi:



Kimyoviy o'zgarishlari. α - aminokislotalarning kimyoviy xossalari bitta uglerod atomining o'zida ikkita funksional guruhlarining - karboksil va aminoguruhlarining borligi bilan aniqlanadi.

1. Karboksil guruhining reaksiyalari.

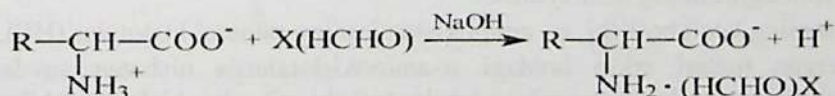
1.1) Tuzlar hosil qilish. α - aminokislotalar o'zlarining pH laridan katta bo'lgan pH larda asoslar bilan reaksiyaga kirishib suvda yaxshi eruvchi tuzlarni hosil qiladilar:



Bu reaksiya orqali medisinada, biologiyada ishlatiladigan ko'plab bufer eritmalar tayyorlanadi.

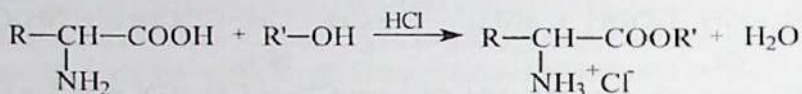
1.2) Karboksil guruhi bo'yicha titrlash (formallab titrlash). α - aminokislotalarni suvda formaldegid bilan titrlash yuqori darajada aniqlik bilan titrlash usuli hisoblanadi. Buning uchun α -aminokislota oldindan formalin bilan ishlanadi.

Bunda α -aminokislotalarning asosiligi juda kamaygan hosilasi vujudga keladi. Uning karboksil guruhini ishqor bilan potensiometrlik usul orqali titrlash yoki indikatorlar (fenolftalein, timolftalein) ishtirokida pH = 9 da rangining o'zgarishi orqali aniqlash mumkin. Bu reaksiyada formaldegid α - aminokislotalarning ion formasi bilan ta'sirlashadi:

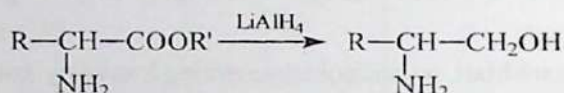


Bu reaksiyadan α - aminokislotalarni aniqlashda keng foydalanish mumkin.

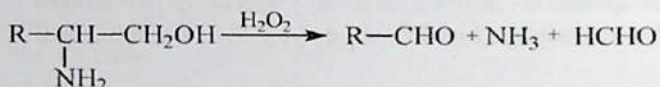
1.3) Efirlar hosil qilish. α -aminokislotalar kislotali sharoitda spirtlar bilan reaksiyaga kirishib efirlar hosil qiladi. Masalan: α -aminokislotalarning suvsizlantirilgan metil yoki etil spirtlari bilan bergan suspenziyalarini quritilgan HCl gazi bilan ishlansa ularning metil yoki etil efirlari hosil bo'ladi:



1.4) Karboksil guruhini qaytarish. α -aminokislotalarni LiAlH_4 yoki LiBH_4 bilan qaytarilganda ularga mos keluvchi aminospiirtlar hosil bo'ladi. Bu reaksiyada α -aminokislotalarning efirlari erkin holdagi α -aminokislotalarga nisbatan ancha yengilroq qaytariladi:

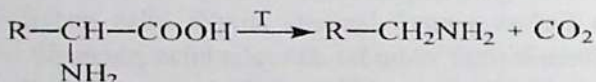


Hosil bo'lgan α -aminospiirtlar oksidlansa o'ziga mos kelgan aldegidlar, ammiak va formaldegid hosil bo'ladi.



Bu reaksiya α -aminokislotalarni miqdoriy aniqlash hamda qo'shimcha identifikatsiyalash uchun ishlatiladi.

1.5) Dekarboksillash. α -aminokislotalarni (qattiq holda) yuqori darajada qaynaydigan erituvchida yoki bariyli suvda isitilsa o'ziga mos kelgan aminlar va karbonat angidridi hosil bo'ladi:

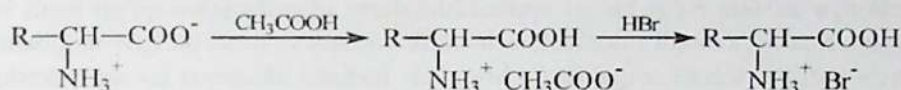


Bu reaksiyani fermentativ yo'l bilan ham amalga oshirish mumkin. Bunday jarayon oqsillarning oshqozon-ichakdan o'tish vaqtida u yerdagi fermentlar ta'sirida, ya'ni ovqat hazm qilishda ham sodir bo'ladi.

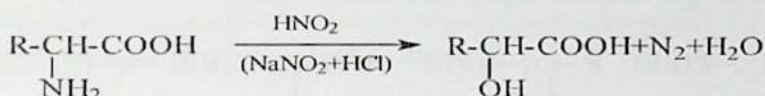
2. Aminoguruhning reaksiyalari.

2.1) Tuzlarning hosil bo'lishi. α -aminokislotalarning mineral kislotalar (HCl , H_2SO_4) bilan bergan tuzlari erkin holdagi α -aminokislotalarga nisbatan suvda yaxshi eruvchanlikka ega. Ularni organik kislotalar (pikrin, pikrolon kislotalar) bilan bergan tuzlari esa qiyin eriydi. Shuning uchun bu reaksiyalar α -aminokislotalarni identifikatsiyalashda va bir-birlaridan ajratishda ishlatiladi.

2.2) Aminoguruh bo'yicha titrlash. Aminoguruh bo'yicha titrlash sulfat va vodorod bromid kislotalari bilan muzli sirka kislota ishtirokida titrlanadi. Bunda α -aminokislotalar karboksil guruhlarining dissosiasiyalanish darajasi pasayishi hisobiga kuchli asosli xossaga ega bo'ladi:

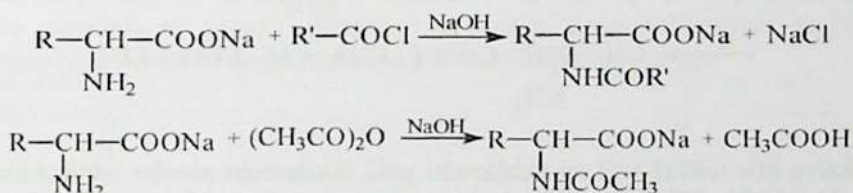


2.3) Nitrit kislotali bilan ta'sirlashish. Birlamchi aminoguruh tutuvchi α -aminokislotalar bilan nitrit kislotalarining reaksiyasi α - oksikislotalar hosil bo'lishi va azot ajralib chiqishi bilan boradi:

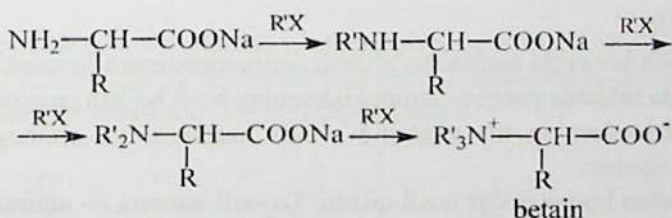


α - aminokislotalar yoki ularning hosilalarini nitrit kislotali bilan ishlanganda chiqadigan azot miqdorini o'lchash α -aminokislotalarning ozod holdagi $-\text{NH}_2$ guruhlarini analiz qilishda keng qo'llaniladigan usulning asosi hisoblanadi (bu amin azotini Van-Sley bo'yicha aniqlash deb ataladi).

2.4) N - asillash (Shotten-Bauman) reaksiyasi. α - aminokislotalarning aminoguruhini organik kislotalarning xlorangidridlari va angidridlari bilan ishqoriy sharoitda asillashga uchratish mumkin:



2.5) N - alkillash reaksiyasi. α - aminokislotalar galoidalkillar ta'sirida mono-, di- va trialkilhosilalarini beradi. Trialkil hosilalar to'rtlamchi ammoniy asoslari hisoblanadi, ularni ichki tuzlar, betainlar deb ham yuritiladi:



2.6) Shiff asosining hosil bo'lishi. α - aminokislotalar, birlamchi aminlarga o'xshab, aldegidlar bilan Shiff asoslarini hosil qilib ta'sirlashadi:

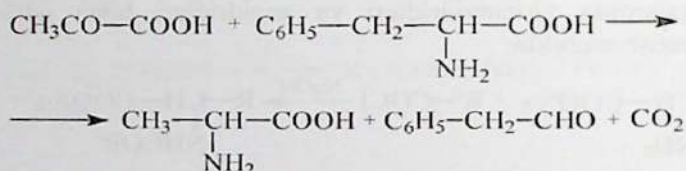


Bu reaksiya asosida ba'zi bir α -aminokislotalarni identifikatsiya qilish usuli ishlab chiqilgan. Reaksiya muzli sirka kislotasida olib boriladi va hosil bo'lgan moddani UB-spektrda yutilish sohasi o'rganiladi. Masalan: furfurol aksariyat α -aminokislotalar bilan 360-380 mmk maksimum yutilish hosil qilib ta'sirlashadi.

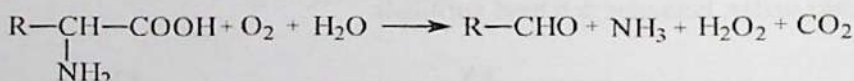
2.7) Aminoguruhni ko'chirish (pereaminlash). α -aminokislotalarning suvli eritmalarini α -ketokislotalar bilan qo'shib qaynatilganda α -aminokislota α -aminoguruhining α -ketokislota o'tishi sodir bo'ladi.



Aminni ko'chirishda ko'pincha dekarboksillanish ham sodir bo'ladi. Masalan: pirouzum kislotasini fenilalanin bilan ta'sirlashuvi natijasida alanin, fenilsirka aldegid va karbonat angidridi olingan:



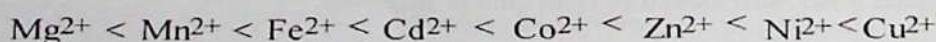
Bu reaksiya mis ioni (Cu^{2+}) va uchlamchi yoki ikkilamchi asoslar ishtirokida borsaa aminni ko'chirish 37°C dayoq ketishi mumkin. Azotli muhitda aminni ko'chirish kuchli dekarboksillanish bilan boradi, kislorod ishtirokida esa oksidlanuvchi dezaminlanish va dekarboksillanish sodir bo'ladi.



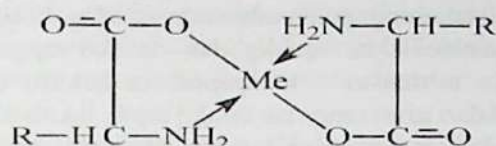
Organizmada boruvchi aminni ko'chirish aminotransferaza fermentlari ishtirokida katalizlanadi. Bu tabiatda yangi α -aminokislota hosil bo'lish jarayoni hisoblanadi.

3. α -aminokislotalarning bir vaqtning o'zida karboksil va aminoguruhlar bilan boradigan reaksiyalari.

3.1) Metallar bilan komplekslar hosil qilishi. Deyarli hamma α -aminokislotalar ikki valentli metall ionlari bilan komplekslar hosil qiladi. Komplekslarning turg'unligi quyidagi ketma-ketlikda ortib boradi:

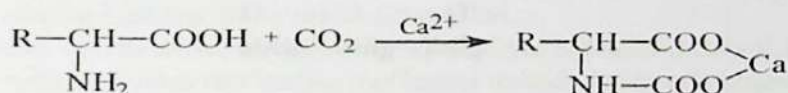


Bu komplekslar xelat birikmalardir.



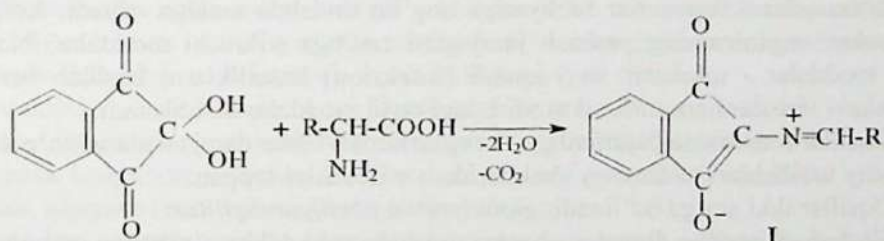
Bu kompleks birikmalarning suvli eritmalari elektr tokini ishqoriy metallar tuzlariga nisbatan kam o'tkazadilar, mis komplekslari α -aminokislotalarni tozalab olishda qo'llaniladi.

3.2) Karbonat angidridi bilan reaksiyasi. α -aminokislotalar karbonat angidridi bilan ishqoriy sharoitda reaksiyaga kirishib N-karboksi- α -aminokislotalarni hosil qiladilar. Ularni kalsiyl tuzlar holida cho'ktirib olish mumkin:

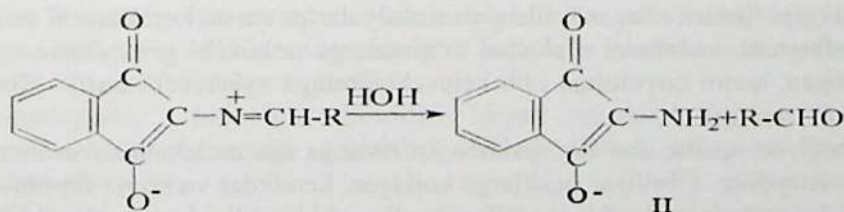


Hosil bo'lgan bu tuzlarning suvli eritmalari qizdirilsa parchalanadilar. Shu yo'l bilan α -aminokislotalarni toza holatda olish mumkin.

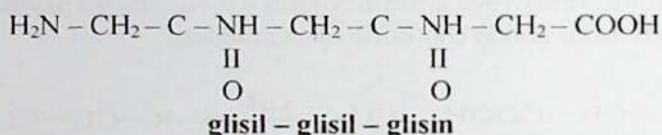
3.3) Ningidrin bilan reaksiyasi. α -aminokislotalar ningidrin bilan intensiv ko'k-binafsha rang berib ta'sirlashadi. Ningidrin reaksiyasi α -aminokislotalarni sifat jihatidan ochishda va miqdor jihatidan aniqlashda keng qo'llaniladi. Bu oqsillar kimyosini o'rganishda va tadqiq qilishda juda katta ahamiyatga ega.



Bunda α -aminokislotalarning dastlab oksidlanib dezaminlanishi va dekarboksillanishi sodir bo'ladi. Agarda reaksiya suvli sharoitda borsa ningidrinni α -aminokislota bilan kondensasiyalashgan mahsuloti (I) gidrolizga uchraydi:



Oqsillar. Turlari. Peptidlar deb, oqsillarning asosini tashkil etuvchi, ikki yoki undan ortiq aminokislotalarning polikondensatlanishidan hosil bo'lgan moddalarga aytiladi. Ular ikki aminokislota qoldig'idan tashkil topgan bo'lsa – dipeptid, uchtdan – tripeptid, to'rttdan – tetrapeptid va hokazo deyiladi. Har qanday peptidlarning molekulari uzun zanjirdan tashkil topib, ikkita uchga ega, birinchi uchi aminoguruh — NH_2 hisobiga azot bilan tugaydi, ikkinchi uchi esa karboksil guruh — COOH hisobiga uglerod bilan tugaydi. Peptidlarning nomi ularni tashkil etgan aminokislotalar nomidan kelib chiqib, aminoguruhdan boshlangan aminokislotalarning nomlaridan “-in” qo'shimchasi o'runga “-il” qo'shimchasi qo'shib o'qilib, hosil bo'lgan nomlarga oxirgi karboksil guruh bilan tamomlangan aminokislota nomini qo'shib o'qish bilan hosil bo'ladi. Masalan:



Peptidlarning qo'shilishidan polipeptidlar, polipentidlardan peptonlar va peptonlardan oqsil moddalar hosil bo'ladi. Demak, oqsillar α -aminokislotalarning qoldiqlaridan tashkil topgan yuqori molekulyar murakkab organik birikmalardir.

Oqsillar yuqori molekulyar biologik birikmalarning asosiy sinflaridan biri hisoblanadi. Ular tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, tirik mavjudotlarning asosi hisoblangan hujayralar tarkibiga kiradi. Ularda boradigan asosiy jarayonlar - modda almashinuvi, bo'linishi va ko'payishi hujayra oqsillariga bog'liq. Tirik organizmda ketadigan barcha kimyoviy o'zgarishlar oqsil moddalarining bir turi hisoblangan biokatalizatorlar - fermentlar faoliyatiga bog'liq ravishda amalga oshadi. Ko'pgina gormonlar, organizmning yashash jarayonini tartibga soluvchi moddalar, biologik zahar moddalar - toksinlar va yuqumli (infektsion) kasalliklarni boshlab beruvchi moddalar - viruslar ham turli xil tuzilishdagi oqsil moddalar hisoblanadi.

Oqsillar tomonidan bajariladigan keng qamrovli ishlar darajasi ularni ko'p xildagi kimyoviy tuzilishlari va fazoviy shakllarida o'z ifodasini topgan.

Oqsillar ikki sinfga bo'linadi: *globulyar va fibrillyar oqsillar*.

Globulyar oqsillar dumaloq shakl ko'rinishiga yoki dukka o'xshagan urchuqsimon formaga ega bo'ladilar. Bu oqsillar suvda va tuzlarning suvli eritmalarida eriydilar. *Globulyar oqsillar* fazoviy tuzilishlari bilan ba'zi o'ziga xos jarayonda, ya'ni katalizlash, transportlash yoki regulatsiyalash ishlarida qatnashadi. Globulyar oqsillarga hamma fermentlar, ko'pgina gormonlar, masalan insulin (oshqozon osti bezidan olingan), tiroglobulin (qizilo'ngach bezlaridan olingan), adrenokortikotrop gormoni (gipofizadan olingan), allergiya reaksiyalariga qarshi kurashuvchi antitelalar, tuxum albumini, kislorodni o'pkadan to'qimalarga tashuvchi gemoglobin va suvda erimaydigan, qonni quyulishga olib keluvchi fibringa aylanuvchi oqsil - fibrinogen kiradi.

Fibrillyar oqsillar cho'ziq, ipsimon ko'rinishga ega molekullardan iborat, ular suvda erimaydilar. Fibrillyar oqsillarga kollagen, keratinlar va shoyi fibroini kabilar kiradi. Ular o'zlarining kuchli cho'ziluvchanligi, chidamliligi hamda elastikligi yoki

qattiqliligi bilan katta ahamiyatga ega moddalar hisoblanadilar. Fibrillyar oqsillar hayvonlar to'qimalarining asosiy tuzilish materiali hisoblanadilar. Ular suvda erimaydilar, shuning uchun tana tolalarini hosil qiladilar. Masalan, keratin oqsili terida, sochda, tirnoqda, shoxlarda va patlarda, kollagen va miozinlar muskullarda, fibroin esa ipak to'qimalarida bo'ladi.

Oqsillar kimyoviy tarkiblari bo'yicha *oddiy* (proteinlar) va *murakkab* (proteidlar) oqsillarga bo'linadilar. Oddiy oqsillar faqat α -aminokislotalarni tutadi. Murakkab oqsillar tarkibiga α -aminokislotalardan tashqari oqsil bo'lmagan, prostetik guruh (qandlar - uglevodlar, nuklein kislotalar, lipidlar va hokazolar) deb ataluvchi qismlar ham kiradi.

Oddiy oqsillar eruvchanligi bo'yicha 7 ta guruhga bo'linadi:

1) Albuminlar - suvda eriydi, ammoniy sulfat tuzi bilan to'yintirilsa cho'kmaga tushadi, isitilganda oson denaturasiyaga uchraydi. Bu oqsillar hayvonlar organizmida ham, o'simliklar organizmida ham uchraydi, masalan, tuxum albumini, qon plazmasi albumini, sutning laktalbumini, o'simlik albuminlari.

2) Globulinlar - suvda erimaydi, tuzlarning suyultirilgan eritmalarida eriydi. Eritmalari ammoniy sulfat tuzi bilan cho'ktirilsa cho'kmaga tushadi, isitilganda koagulyasiyaga uchraydi. Bu guruh oqsillarga qon plazmasi globulini, muskul to'qimasi miozini, urug'lar edestini kiradi.

3) Gluteninlar - o'simlik oqsillari, suvda erimaydi, ammo kislota va ishqorlarning suyultirilgan eritmalarida eriydi. Masalan: bug'doy glutenini, guruchdan olingan orezenin.

4) Prelaminlar - o'simlik oqsillari, suvda eriydi, tuz eritmalarida ham, suvsiz spirtida ham erimaydi. 80 % li suvli spirtida eritmaga o'tadi. Bu oqsillar asosan o'simliklarning urug'larida bo'ladi (zein, gordein, gliadin).

5) Albuminoidlar yoki sileproteinlar - bular suvda, tuz eritmalarida, spirtida va suyultirilgan kislota va ishqorlarda erimaydi. Ular hayvonlarda uchraydigan oddiy oqsillardir. Masalan: soch keratini, suyak kollageni, ipak fibroini.

6) Protaminlar - tarkibida ko'p miqdorda arginin tutuvchi asosiy kichik molekulali oqsillar. Ular suvda yaxshi eriydilar, ammiakning suyultirilgan eritmasida erimaydi, isitilganda koagulyasiyalanmaydi. Ular baliqlarning spermaları tarkibida uchraydi, masalan, kiprenin (karp balig'i spermasidan olingan).

7) Gistonlar - suvda eriydi, ammiakning suyuq eritmasida erimaydi, proteinlarga o'xshab isitilganda denaturasiyaga uchramaydi. Ular asosli oqsillar hisoblanadi. Shuning uchun ular hujayralardagi kislotalar bilan masalan, nuklein kislotalar bilan tuz holatdagi komplekslarni beradi. Murakkab oqsillar tarkibidagi oqsil bo'lmagan komponentlar tabiati bilan klassifikasiyalanadi:

1) Nukleoproteidlar - oddiy asosli oqsillar protaminlar yoki gistonlardan tarkib topgan va oqsil bo'lmagan komponentlar - nuklein kislotalar bilan tuz holatdagi bog'lar orqali bog'langan birikmalar bo'lib, nukleoproteidlar hujayralar va ribosomalar yadrosining tipik o'ziga xos moddalari hisoblanadilar.

2) Glikoproteidlar - tarkibiga uglevodlar kirgan murakkab oqsillar. Masalan: biriktiruvchi to'qimalar oqsili, qonning guruh moddalari, ba'zi bir gormonlar (gonadotron gormoni).

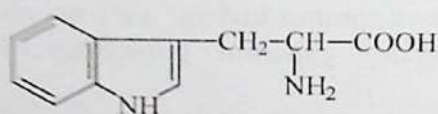
3) Xromoproteidlar = oddiy oqsil va bo'yalgan prostetik guruhlardan tarkib topgan murakkab oqsillar. Masalan: xromofor sifatida metalporfirin tutuvchi gemoglobin, oksixromalar, katalaza hamda xromofor guruhi sifatida retinalning n- sis- izomerini tutuvchi ko'rgichi purpuri = rodopsin va prostetik guruh – riboflavin tutgan flavoproteidlar.

4) Fosfoproteidlar = bu oqsillar tarkibiga fosfat kislotasi kiradi. Fosfat kislotasi xromaning gidroksil guruhi bilan efir hosil qiladi. Sut kazeini va tuxumdan olingan vitellin fosfoproteidlarga tipik misol bo'la oladilar.

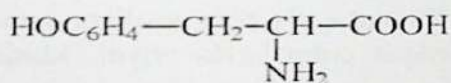
5) Lipoproteidlar = tarkibida lipidlar, xususan, fosfolipidlar tutuvchi murakkab oqsillar. Ular hayvonot va o'simliklar olamida keng tarqalgan. Lipoproteid komplekslari miya, qon, sut, o'simlik xloroplastlari kabilarning oqsillari tarkibiga kiradi. Lipoproteid tuzilishi komponentlari hujayra ichidagi membranalarda ham bor.

Oqsillarning aminokislotali tarkibini aniqlash. Tabiiy polipeptidlar va oqsillar tuzilishini aniqlashda dastlabki vazifa ularning α - aminokislotali tarkibini topish hisoblanadi. Buning uchun asosiy usul bo'lib gidroliz xizmat qiladi. Oqsillar gidrolizining bir necha uslublari mavjud:

1. Kislotali gidroliz (H_2SO_4 , HCl). Bunday gidroliz natijasida ba'zi bir α -aminokislotalar parchalanadilar. Masalan: triptofan va qisman tirozin.



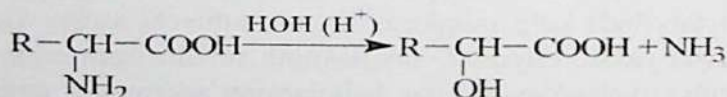
Triptofan



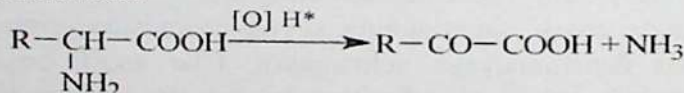
Tirozin

Bundan tashqari, kislotali gidroliz natijasida bir qancha α - aminokislotalar ikkilamchi reaksiyaga uchraydi. Masalan:

a) gidrolitik dezaminlash



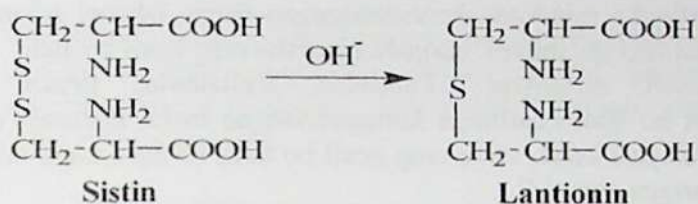
b) oksidlashda dezaminlash



v) xlorid kislotasi va sirka kislotalar aralashmasi bilan gidroliz qilish. Bu reaksiya 37°C da boradi va asosan peptidlar ajratib olinadi.

g) avtoklavda olib boriladigan gidroliz. Bunda oqsilga 10 atm. bosimda va 180°C da 2-3 %li kislotasi ta'sir ettiriladi. Gidroliz to'liq bormaydi, bir qism peptid va diketopiperazinlar o'zgarishsiz qoladi. Shuning uchun bu usuldan oqsildan diketopiperazinlar ajratib olish uchun foydalaniladi.

2. Ishqoriy gidroliz (suyultirilgan ishqorlar). Bu sharoitda arginin va sistin to'liq holda, serin, treoninlar esa qisman parchalanadilar. Aksariyat α -aminokislotalar rasemizasiyalanadilar. Sistin yumshoq sharoitda lantioningga aylanadi:



3. Fermentativ gidroliz. Oqsillar ovqat hazm qilish yo'li fermentlari - pepsin, tripsin va peptidazalar yordamida parchalanadilar. Pepsin oshqozonda saqlanadi, tripsin oshqozon ostki bezlaridan ajralib chiqadi, peptidazalar esa ichakning shilliq pardasidan chiqadi. Fermentativ gidroliz asosan, to'liq bo'lmagan bosqichma-bosqich gidroliz olib borish uchun qo'llaniladi.

Shunday qilib, gidroliz natijasida α -aminokislotalarda har xil o'zgarishlar sodir bo'lishi mumkin. Bu hamma jarayonlar α -aminokislotalarga nisbatan peptidlarga yanada ko'proq xosdir.

α -aminokislotalarning gidroliz vaqtidagi bunday o'zgarishi katta ahamiyatga ega, chunki gidroliz natijasida nafaqat α -aminokislotalarning parchalanishi, balki ularning boshqa α -aminokislotalarga aylanishi ham kuzatiladi.

Oqsillar ham amfoter xossaga ega bo'lib birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi tuzilishga egadir. Oqsillarning polipeptid molekulasidagi α -aminokislota qoldiqlarining ketma-ketligi ularning *birlamchi strukturasi* deyiladi. Oqsillarning ichki (α -) va molekulalararo (β -) vodorod bog'lari hosil bo'lishi tufayli spiralsimon tuzilishi ularning *ikkilamchi strukturasi* deb ataladi. Silindrsimon α -spirallarning fazoda turlicha joylashishi va makromolekula turli qismlarida S-S disulfid ko'priklarini hosil qilishiga oqsillarning *uchlamchi strukturasi* deb ataladi. Bir nechta polipeptid zanjirlarning vodorod bog'lari, ion juftlari hosil qilib birlashishi oqsillarning *to'rtlamchi strukturasi* deb ataladi.

Hozircha oqsillar molekulasining birlamchi tuzilishini to'liq aniqlash imkonini beradigan usullar yo'qligi sababli polipeptid bog'ini kimyoviy reagentlar bilan yoki proteolitik fermentlar ishtirokida spetsifik parchalashga uchratiladi.

Peptidlarning fragmentlaridan hosil bo'lgan aralashma bo'linadi (taqsimlanadi) va ularning har biri uchun α -aminokislota tarkibi va α -aminokislota ketma-ketligi aniqlanadi. Hamma fragmentlar tuzilishi aniqlangandan so'ng ularni boshlang'ich polipeptid zanjirida joylashish tartibini aniqlash lozim bo'ladi. Buning uchun oqsil boshqa agent yordamida parchalanishga uchratiladi va peptidlar fragmentining birinchi yig'indisidan farqlanuvchi ikkinchi yig'indisi olinadi, ular ajratiladi va bir xil usulda analiz qilinadi. Oqsilning birlamchi tuzilishini tekshirishning oxirgi bosqichida polipeptid zanjirlarining soni va agarda bor bo'lsa, disulfid bog'larining joylashishini aniqlash orqali olib boriladi.

Oqsillar va ularning tarkibiga kiruvchi aminokislotalarni aniqlash uchun ko'pgina rangli reaksiyalardan foydalaniladi, lekin, ko'pincha oqsillar tarkibidagi ma'lum aminokislotalarga qarab har xil reaksiyani ham qo'llash mumkin:

1) *Biuret reaksiyasi* - bu reaksiya hamma oqsillar uchun xarakterli bo'lib, ular tarkibida peptid bog'lari borligini ko'rsatadi va u quyidagicha bajariladi:

Oqsilga ortiqcha miqdorda kontsentrlangan natriy ishqori eritmasi quyiladi va ozgina mis sulfat tuzi qo'shiladi, natijada binafsha rang hosil bo'ladi.

2) *Ksantoprotein reaksiyasi*. Tarkibida fenilalanin, tirozin va triptofan aminokislotalari bo'lgan oqsillarga kontsentrlangan nitrat kislotasi quyiladi, bunda nitrolanish reaksiyasi ketib, sariq rang hosil bo'ladi, so'ngra unga ammiak qo'shilsa sariq - qovoq rangga aylanadi.

3) *Millon reaksiyasi*. Oqsil eritmasiga simobning tarkibida nitrit kislotasi tutuvchi nitrat kislotasidagi eritmasini qo'shib qaynatilsa jigarrang - qizil cho'kma hosil bo'ladi. Bu hodisa oqsil tarkibida tirozin aminokislotalari borligini bildiradi.

4) *Pauli reaksiyasi*. Soda solingan oqsil eritmasiga diazobenzolsulfokislota qo'shilsa qizil rang hosil bo'ladi va uni kislotali sharoitga keltirilsa sariq-qizil ranggacha o'zgaradi. Bu reaksiya oqsil tarkibida tirozin va gistidin borligini ko'rsatadi.

5) Adamkevich, Gopkins va Koul reaksiyasi. Oqsil eritmasiga gliksal va kontsentrlangan sulfat kislotasi qo'shilganda ko'k-binafsha rang hosil bo'ladi. Bu rangning hosil bo'lishi oqsil tarkibida triptofan aminokislotalari borligini ko'rsatadi.

Oqsillarni cho'ktirish. Kuchli kislotasi, ishqorlar va og'ir metallarning tuzlari ta'sirida qizdirish, qattiq chayqatish kabi omillar oqsil molekulasini konfiguratsiyasini buzishi mumkin. Bu jarayonni *denaturlanish* deyiladi. Denaturlanish natijasida oqsil molekulasining ikkilamchi va uchlamchi struktur zvenosini ushlab turadigan vodородli bog'lanish, tuz ko'prigi, oltingugurt disulfid ko'prigi, murakkab efir ko'priklarining uzilishiga olib keladi. Bunda molekula o'zining biologik ta'sirini yo'qotadi. Oqsillar organizmda muhim hayotiy vazifani bajaradi.

Nazorat savollari

1. Aminokislotalar necha turli bo'ladi? Misollar keltiring.
2. α -, β - va γ - aminokislotalar bir-biridan qaysi reaksiya bilan farqlanadi?
3. Qanday aminokislotalar almashtirib bo'lmaydigan aminokislotalar deyiladi?
4. Glitsindan di- va tripeptid olish reaksiya tenglamasini yozing.
5. Oqsillarning Millon, biuret va ksantoprotein reaksiyalarini tushuntiring. Qanday tashqi o'zgarishlar bo'ladi?
6. Erkin aminokislota tutuvchi aminokislotalar qaysi reaksiya orqali aniqlanadi?
7. Aromatik aminokislotalar va ularni aniqlash usullari?
8. Aminokislotalarni kislotali va ishqorli xususiyatlarini tushuntiring?
9. Oqsillar izoelektrik holatining ahamiyati nimada?

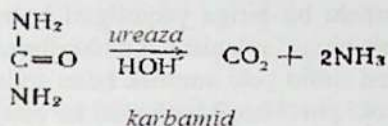
AMINOKISLOTALARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1 - masala. β - aminokislotalar olishning reaksiya tenglamasini yozing.
Yechish. β - aminokislotalar to'yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib olinadi:



2 - masala. Ureaza fermenti organizmda qanday funksiyani bajaradi?

Yechish. Ureaza fermenti bitta moddani – karbamidning karbonat anhidrid va ammiakkacha parchalanish reaksiyasini katalizlaydi. Ureaza hatto mochevina hosilalariga ham ta'sir ko'rsatmaydi.



Mustaqil bajarish uchun masalalar

1. Oqsil molekulasi tuzilishi qanday?
2. Peptid bog'i nima?
3. Oqsil tarkibiga kiruvchi aminokislotalar?
4. O'rni qoplanadigan va qoplamaydigan aminokislotalar va ularning farqi?
5. Oqsil aminokislotalarining sinflanishi?
6. Oqsilning qanday biologik funksiyalarni bilasiz?
7. Oqsillar shakliga ko'ra qanday turlarga bo'linadi?
8. Oqsillar eruvchanligiga ko'ra qanday sinflarga bo'linadi?
9. Oqsilning strukturasi qanday?
10. Oqsillar biomateriallardan qanday ajratib olinadi?
11. Globulyar va fibrilliyar oqsillarning farqi nimada?
12. Oqsillarning asosiy elementlar tarkibini tushuntiring?

GETEROSIKLIK (GETEROHALQALI) BIRIKMALAR

Geterosiklik birikmalar haqida tushunchalar va ularning sinflanishi. Geterosiklik (geterohalqali) birikmalar deb halqasi uglerod va geteroatomdan tashkil topgan birikmalarga aytiladi. Tabiatda uchraydigan birikmalar tarkibida asosan geteroatom sifatida kislorod, azot va oltingugurt atomlari ishtirok etadi.

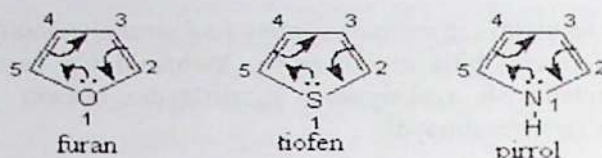
Geterohalqali birikmalar tarkibida atomlarning umumiy soni uch, to'rt, besh, olti va undan ko'p bo'lishi mumkin. Lekin eng barqaror geterohalqali birikmalar besh va olti a'zoli bo'lib, bular tabiiy birikmalar orasida keng tarqalgan.

Geterohalqali birikmalarni

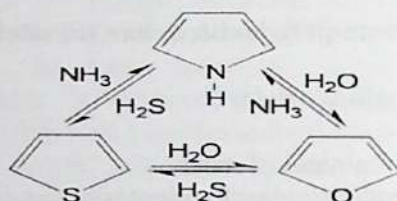
- 1) atomlarning umumiy soniga;
- 2) geteroatomlar soniga;
- 3) halqalarning soniga qarab sinflashtiriladi.

Geterohalqali birikmalarni nomlashda esa halqani tashkil qiluvchi molekula atomarini raqamlash geteroatomdan boshlanadi.

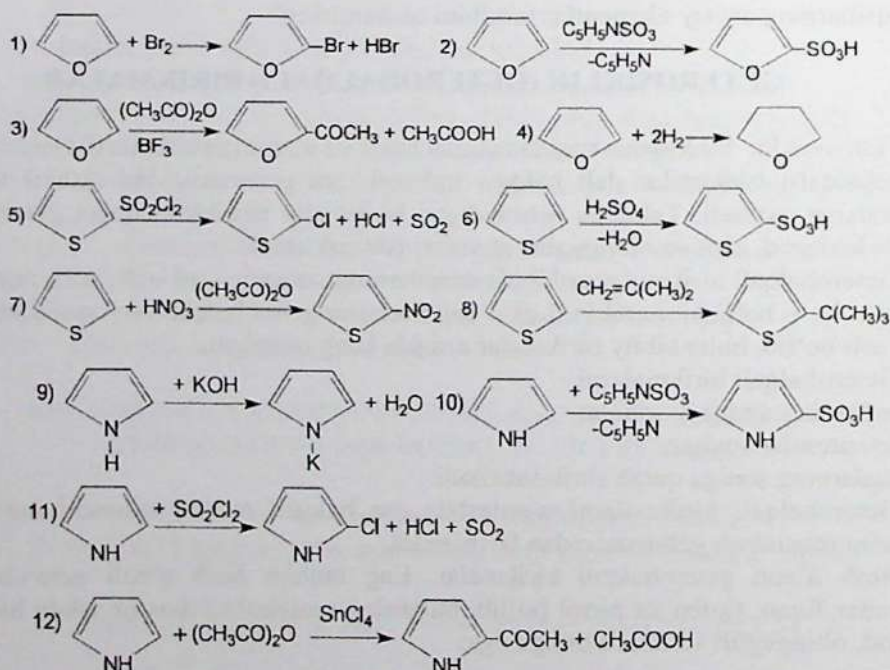
Besh a'zoli geterohalqali birikmalar. Eng muhim besh a'zoli geterohalqali birikmalar furan, tiofen va pirrol bo'lib, ularning molekulasida mos ravishda halqada kislorod, oltingugurt va azot atomiga ega:



Bu birikmalarning tuzilishi bir-biriga yaqinligini ko'rsatib turibdi. Haqiqatdan ham Yu.K.Yuryev ularni bir-biriga aylanishi mumkinligini ko'rsatgan. Buning uchun u furan bug'larini vodorod sulfid yoki ammiak bilan aralashmasini Al_2O_3 dan 400 - 450 °C da o'tkazib tiofen yoki pirrol hosil bo'lishini ko'rsatgan:

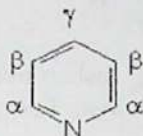


Furan, tiofen va pirrolning qo'shbo'g'lari elektronlari geteroatomlarning p-elektronlari bilan ta'sirlashib, yagona π - elektronlar sistemasini hosil qiladi. Natijada bu moddalarga aromatik xususiyatni namoyon qiladi. Shuning uchun ular elektrofil o'rin olish reaksiyalariga oson kirishib (nitrolash, galogenlash va sulfolash) tegishli hosilalarni beradi:

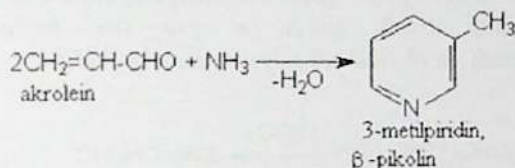


Besh va olti aʼzoli koʻp geteroatomli geterosikllar.

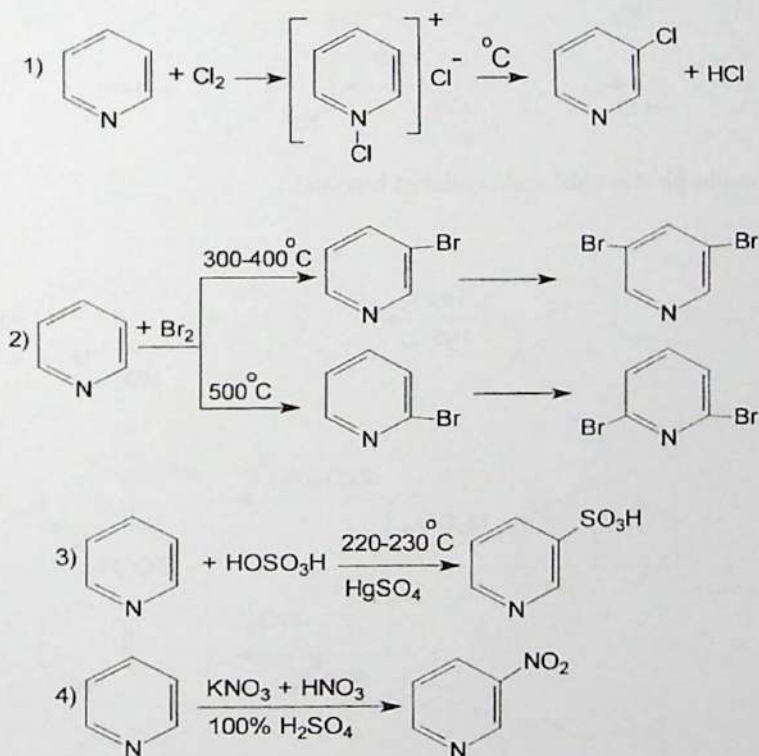
Piridinni bitta CH guruhi azot atomiga almashgan benzol deb qarash mumkin. Molekula tarkibida – CH₃ guruh tutgan gomologlari pikolinlar deb ataladi:



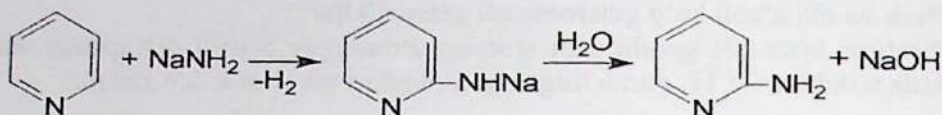
Piridin koks olishda chiqadigan smola tarkibidan ajratib olinadi. Sintetik usulda esa u karbonil guruhi tutgan moddalarning ammiak bilan kondensatsiyalanishi natijasida olinadi:



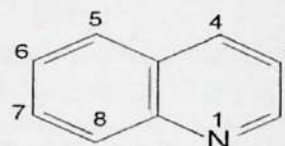
Xossalari. Piridin elektrofil, nukleofil va radikal mexanizmida oʻrin almashinish reaksiyalariga kirishadi:



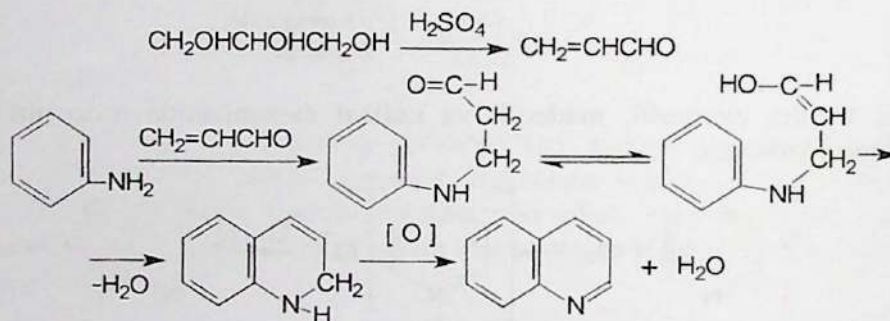
Piridinga natriy amidi taʼsir ettirib, aminopiridin olish mumkin (Chichibabin):



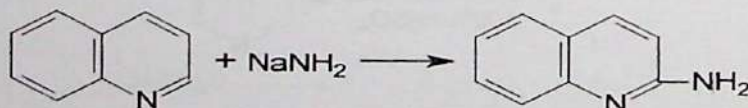
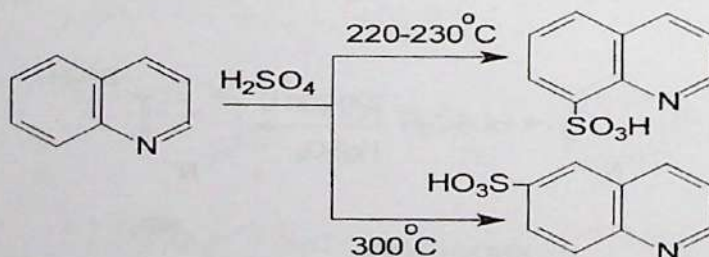
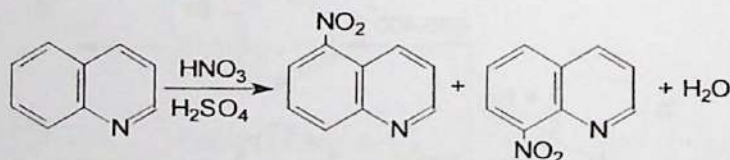
Xinolin rangsiz suyuqlik, toshko'mir smolasi hamda ba'zi neftlar tarkibida uchraydi. Formulasi:

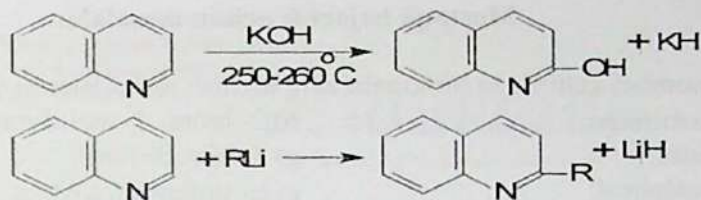


Gliserin va konsentrlangan H_2SO_4 aralashmasi nitrobenzol ishtirokida qizdirilsa, gliserin avval H_2SO_4 ta'sirida suv yo'qotib akroleinga aylanadi, so'ngra anilin bilan β -aminopropion aldegidini hosil qiladi, u esa suv molekulasini yo'qotib, degidroxinolinga aylanadi va oksidlanib xinolin hosil bo'ladi:



Xinolin piridin kabi reaksiyalarga kirishadi:





Nazorat savollari

- Quyida nomlari keltirilgan birikmalarning tuzilish formulalarini yozing:
a) α - metilfuran; b) 2- brom- 4- metilfuran; v) furfurool; g) 5- nitrofurfurool;
d) N- metilpirrol; e) α - tiofensulfokislota.
- Pirrol, tiofen va furanning aromatikklik xossalarini tushuntiring.
- Pirrol, tiofen va furanning gidrogenlanish reaksiyalarini yozing.
- Furan, pirrol va tiofenni nitrolash, asetillash va bromlash reaksiyalarini yozing.
- Piridinni quyidagi moddalar bilan reaksiyasi mahsulotlarini yozing:
a) xlorid kislota; b) sulfat kislota; v) metil yodid; g) sulfat angidrid.
- Piridinni bromlash, nitrolash va sulfolash reaksiyalarini yozing.
- Benzol va piridin xossalarini solishtirib, o'xshashlik va farqlarini ko'rsating.

GETEROSIKLIK BIRIKMALARNING NOMLANISHI, OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

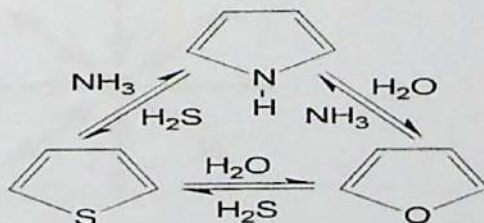
1-masala. Geterosiklli birikmalar qanday sinflanadi?

Yechish. Geterosiklli birikmalarni

- atomlarning umumiy soniga;
- geteroatomlar soniga;
- halqalarning soniga qarab sinflashtiriladi.

2-masala. Besh a'zoli geterosiklli birikmalar furan, tiofen va pirrol bir-biriga aylanishi mumkinmi?

Yechish. Besh a'zoli geterosiklli birikmalar furan, tiofen va pirrollarning tuzilishi bir-biriga yaqin bo'lib, Yu.K.Yuryev ularni bir-biriga aylanishi mumkinligini ko'rsatgan. Buning uchun u furan bug'larining vodorod sulfid yoki ammiak bilan aralashmasini Al_2O_3 dan 400-450°C da o'tkazib tiofen yoki pirrol hosil bo'lishini ko'rsatgan:



Mustaqil bajarish uchun masalalar

1. Quyida nomlari keltirilgan birikmalarning tuzilish formulalarini yozing.
 - a) α - metilfuran;
 - b) 2- brom- 4- metilfuran;
 - v) furfural;
 - g) 5- nitrofurfural;
 - d) N- metilpirrol;
 - e) α - tiofensulfokislota .
2. Pirrol, tiofen va furanning aromatikklik xossalarni tushuntiring.
3. Pirrol, tiofen va furanning gidrogenlanish reaksiyalarini yozing.
4. Furan, pirrol va tiofenni nitrolash, asetillash va bromlash reaksiyalarini yozing.
5. Piridinni quyidagi moddalar bilan reaksiyasi mahsulotlarini yozing:
 - a) xlorid kislota ;
 - b) sulfat kislota ;
 - v) metil yodid;
 - g) sulfat angidrid.
6. Pirrol bromlash reaksiyasiga kirishadimi?

SIRT FAOL MODDALAR. YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR

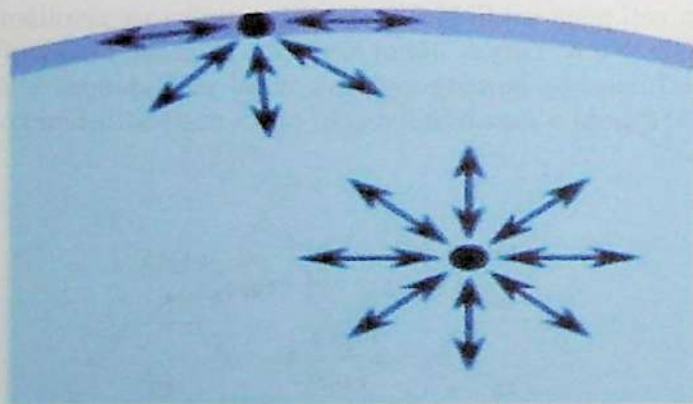
Sirt faol moddalarning umumiy tavsifi va turlari. Turli suyuqliklarning sirt tarangligi ularning tabiatiga, haroratga, erigan moddaning bosimi va konsentratsiyasiga bog'liq. Erigan modda suyuqliklarning sirt tarangligiga ta'sir etib ularni oshirishi yoki kamaytirishi mumkin.

Erituvchining sirt tarangligini o'zgartirish qobiliyatiga *sirt faollik* deyiladi.

Shunday moddalar borki, ular suvda yaxshi eriydi. Masalan: spirt, tuz, glitserin va hokazo – bunday moddalar gidrofil moddalardir.

Moddalar borki, ular suvdan qochadi, amalda suvda erimaydi. Masalan: yog'lar, parafin va hokazo – bunday moddalar gidrofob moddalardir.

Agar bitta molekulada ham gidrofoblik, ham gidrofillik namoyon bo'lsa, bunday moddalar difil tuzilishga ega bo'ladi. Difil tuzilishga ega bo'lgan, sathlar chegarasiga adsorbsiyalanib, sirt taranglikni pasaytiruvchi moddalar *sirt faol moddalar (SFM)* deyiladi.



The behaviour of surfactant molecules

hydrophilic portion

lipophilic portion

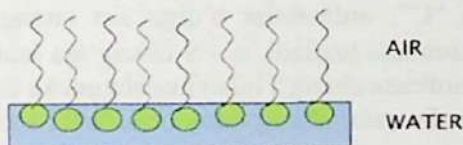


at an air-water interface



surrounding a "blob" of oil

These molecules preferentially position themselves at the water-organic interface due to energetic effects – they are surface active!

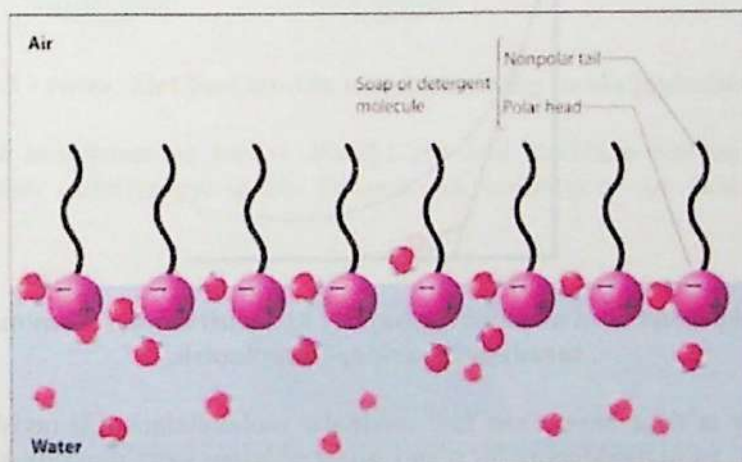


AIR

WATER

e.g. Stearic Acid: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

Sirt faol moddalar suvda eriganida ular sathda shunday oriyentatsiyalanadiki, bunda gidrofob qismi suvli muhitdan turtib chiqariladi va sathda joylashadi.



Boshqacha qilib aytganda Gibbs tenglamasi:

$$G = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \text{ dagi } \left\langle \frac{d\sigma}{dC} \right\rangle \text{ nisbat}$$

1) $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, ya'ni manfiy bo'lsa, $G > 0$ bo'ladi. Bunday moddalar sirt faol hisoblanadi. Ularda $\sigma_{eritma} < \sigma_{erituvchi}$.

2) $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ bo'lsa, $G < 0$ da modda sirt nofaol bo'ladi. Bunday moddalar qatoriga osh tuzi va boshqa elektrolitlar kiradi. Demak, suyuqlik sirt tarangligini oshiradigan moddalar – *sirt nofaol moddalar (SNM)* deb ataladi. Ularda $\sigma_{eritma} > \sigma_{erituvchi}$.

3) Agar suyuqlikga biror modda qo'shilganda sirt taranglik o'zgarmasa, bular – *sirt befarq moddalar (SBM)* deyiladi (masalan: mono-, di- va polisaxaridlar suvga nisbatan befarq moddalar hisoblanadi).

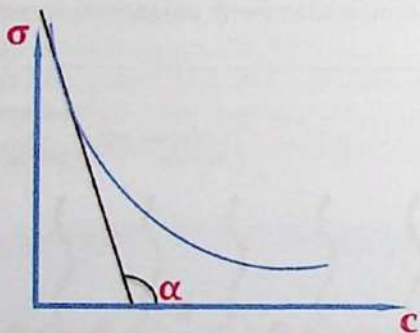
Bunda $\sigma = \text{const}$ bo'lsa, $\frac{d\sigma}{dC} = 0$, $G = 0$ bo'ladi. Ularda $\sigma_{eritma} = \sigma_{erituvchi}$.

Umuman, barcha organik birikmalar suvga nisbatan sirt faollik namoyon qiladi.

Sirt faollik $\frac{d\sigma}{dC}$ ni grafik yo'li bilan aniqlash mumkin. Buning uchun abtsissalar o'qiga konsentratsiya "C", ordinatalar o'qiga sirt taranglik " σ "ning qiymatlarini qo'yib $\sigma = f(C)$ diagrammasi tuziladi. σ - S chizig'iga izotermaning boshlanishidan urinma o'tkazilib, uni ordinata chizig'i bilan kesishguncha davom ettiriladi. Kesishgan joydagi urunma bilan ordinatalar chizig'ining orasidagi burchakning tangensi olinadi:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right) = \operatorname{tg} \alpha$$

bu yerda g - sirt faollik.

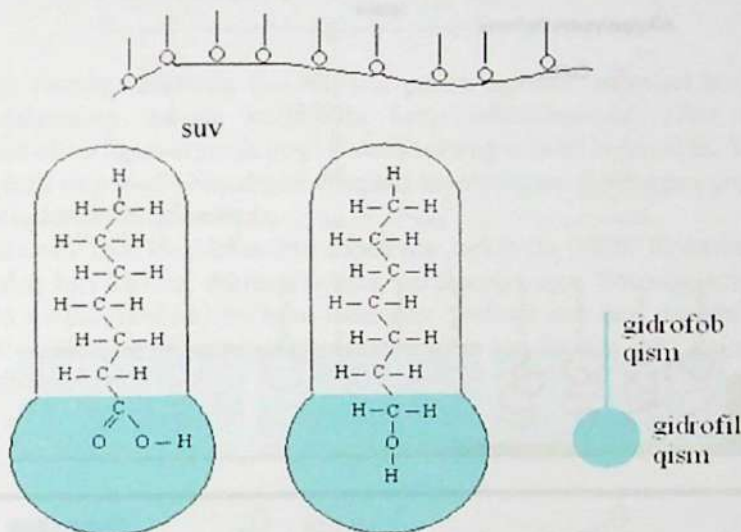


19.1 - rasm. Sirt faol moddaning hajmiy konsentratsiyasi bilan uning sirt tarangligi orasidagi bog'lanish.

Umumiy ta'rifga binoan sirt faol moddalar molekullari difil ravishda tuzilgan bo'lishi shart, ya'ni moddaning bir qismi suvga nisbatan katta moyillik ko'rsatadigan guruhdan iborat bo'lishi kerak, bu qismi *gidrofil guruh* deb ataladi, ikkinchi qismi (bo'lagi) uglevodorod radikallaridan tashkil topgan bo'lib, *gidrofob guruh* deb ataladi. Bunday difil ravishda tuzilgan moddalar juda katta sirt faollikka ega bo'ladi. Spirt, fenol, karbon kislota, organik aminlar, sulfat kislotalar va ularning tuzlari va ko'pgina boshqa organik birikmalar mana shunday difil molekullardan tuzilgan va sirt faol

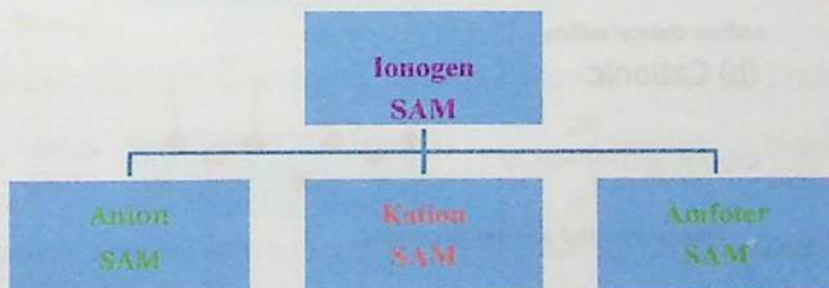
moddalar qatoriga kiradi. Ularning tarkibidagi $-OH$, $-NH_2$, $-NH$, $-COOH$, $-SO_3H$ va hokazolar qutbli guruhlarni tashkil etadi. Sirt faol moddalar assimetrik tuzilishga ega. Ular suv-havo, suv-uglevodorod (suv-yog'), suv-qattiq jism kabi sirtlarga yaxshi adsorblanadi.

Sirt faol moddani  shaklida belgilash mumkin. Bunda doira qismi qutbli guruhlarni, to'g'ri chiziqli qismi esa uglevodorod radikallarini bildiradi. Suv molekulari orasidagi kogeziya kuchlari bu moddalarning suvdagi eritmalaridan ularning uglevodorod guruhlarni ikki faza orasidagi chegara sirtga yo'naltiradi. Molekulaning gidrofil qismi suvda, gidrofob qismi qutbsiz fazada bo'lganda izobar potensial minimal qiymatga ega bo'ladi.

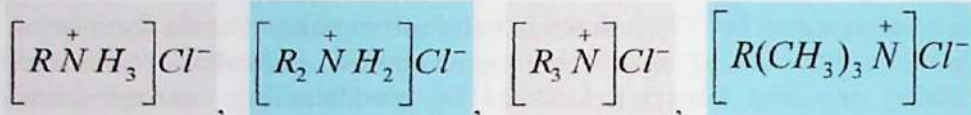


19.2 - rasm. Sirt faol modda molekulasining sirtida joylashishi.

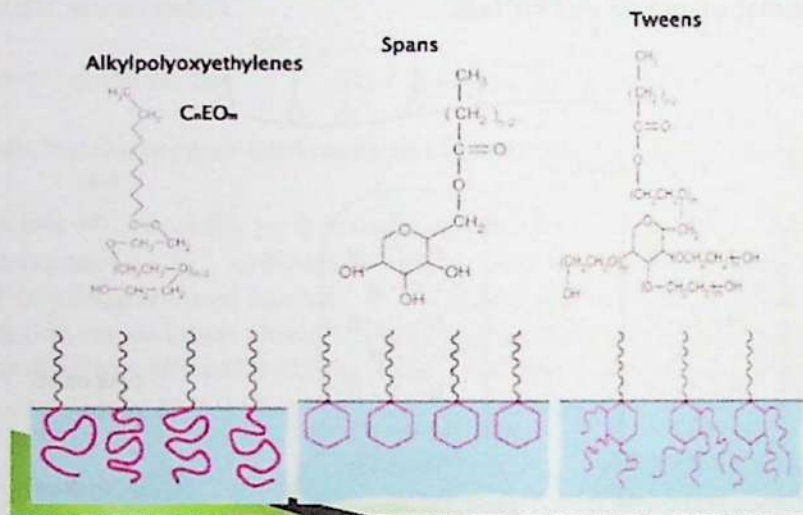
Sirt faol moddalarning turlari. Barcha sirt faol moddalar suvdagi eritmalarida dissotsiyanlash qobiliyatiga qarab ionogen va noionogen sirt faol moddalarga bo'linadi.



Kation sirt faol moddalar. Kation sirt faol moddalar suvda dissotsiyalanganda sirt faol kationlar hosil bo'ladi. Bularga birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi, alifatik va aromatik aminlarning tuzlari, alkilga almashingan ammoniy asoslarning tuzlari kiradi.



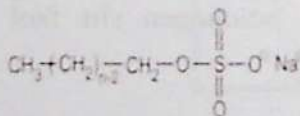
1. Nonionic surfactants



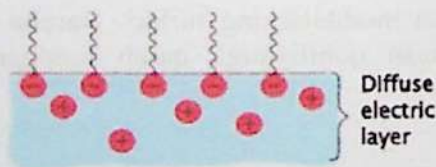
2. Ionic surfactants

Clip slide

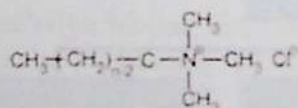
(a) Anionic



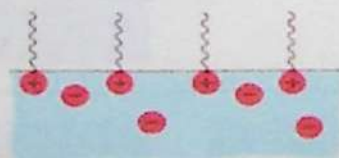
sodium dodecyl sulfate



(b) Cationic

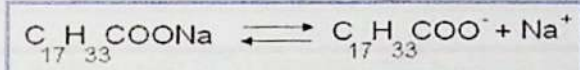


dodecyl trimethyl ammonium chloride



Musbat zaryadli zarrachalarga ega bo'lgan dispers sistemalar hosil qilishda ham kation sirt faol moddalardan ko'p foydalaniladi. Ular yaxshi flokulyant-koagulyant sifatida suvni tozalash va qurilish ishlarida qo'llaniladi.

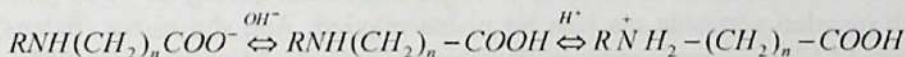
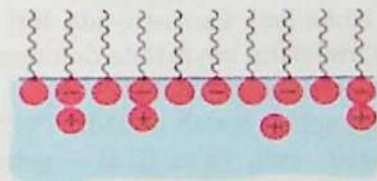
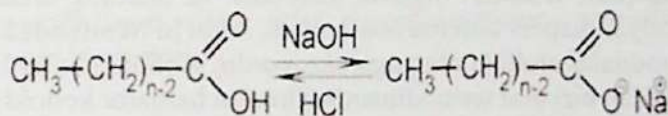
Anion sirt faol moddalar. Bunday moddalar dissotsiatsiyaga uchraganda sirt faol anionlar hosil qiladi. Ularga karbon kislotalari va ularning tuzlari, $C_{17}H_{33}COONa$ - natriy stearat (sovun), $C_{17}H_{35}COONa$ - natriy oleat, $C_{15}H_{31}COONa$ - natriy palmitat, alkilsulfatlar (alkilsulfat kislota tuzlari) - $ROSO_2OMe$, alkilarilsulfatlar - $RArSO_2OMe$, fosfatlar, tiofosfatlar va boshqalar kiradi.



Hozirgi vaqtda, tarkibida C_{10} dan C_{17} gacha uglerod atomlari bo'lgan sintetik yog' kislotalarining tuzlari xo'jalikda ko'p ishlatilmoqda. Ular o'simlik va hayvonlardan olinadigan organik yog' kislotalarining o'rini bosmoqda. Yana, keyingi paytlarda paxta moyidan chiqadigan chiqindi hisoblangan difillangan yog' kislotalari ham ko'p miqdorda ishlatilmoqda.

Amfoter sirt faol moddalar. Bu moddalar tarkibida ikkita funktsional guruhlar bo'lib, ulardan biri kislota, ikkinchisi asos xarakteriga ega. Shuning uchun tarkibida karboksil va aminoguruhlari bo'lgan moddalar amfoter sirt faol moddalar jumlasiga kiradi. Ular muhitning pH qiymatiga qarab kation sirt faollik yoki anion sirt faollik namoyon qiladi:

(a) Natural soaps (alkylcarboxylates), Lipids



anion
faol

ishqoriy
muhitda

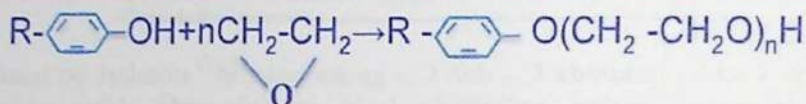
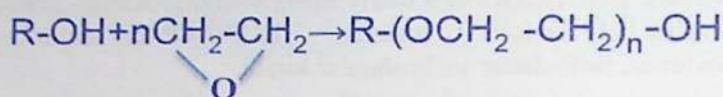
amfoter
sirt faol
modda

kislotali
muhitda

kation
faol

Masalan: agar muhit kislotali bo'lsa ($pH < 7$) kation faol bo'ladi, agar asosli bo'lsa ($pH > 7$) anion faol bo'ladi.

Noionogen sirt faol moddalar. Suvli eritmada dissotsiatsiyalanmaydigan, faqatgina vodorod bog' hosil qilish bilan suvda eriydigan moddalar *noionogen SFM* deyiladi. Ular molekulasida ham difil tuzilishga ega. Noionogen SFM olish uchun etilen oksid spirtlarga, karbon kislotalarga, aminlarga ta'sir ettiriladi:



Bu yerda etilen oksidining zanjiri qancha uzun bo'lsa olinayotgan modda shuncha gidrofil bo'ladi. Noionogen sirt faol moddalarning eruvchanligi uning qutbli guruhlarining suvga nisbatan moyilligiga bog'liq.

Alkilfenollarning polioksietillangan efirlari kir yuvish jarayonlarida juda keng qo'llaniladi.

P.A. Rebinder barcha difil SFM larni 2 guruhga bo'ldi:

1. Haqiqiy eruvchan sirt faol moddalar;
2. Kolloid sirt faol moddalar.

Haqiqiy sirt faol moddalarga kichik radikalga ega bo'lgan difil eruvchan organik birikmalar (quyi spirtlar, fenollar, organik kislotalar va ularning tuzlari va hokazo) kiradi. Ular molekulyar dispers sistema hosil qiladi, lekin SFM sifatida kam ishlatiladi. Kolloid sirt faol moddalar alohida diqqatga sazovordir. Kolloid sirt faol moddalarning asosiy xususiyatlaridan biri ular termodinamik jihatdan barqaror kolloid (liofil) dispers geterogen sistemalar hosil qila oladi.

SFM juda ko'p sohalarda ishlatiladi. Farmatsiyada dori dispers sistemalar uchun dispersgator, stabilizator sifatida, rudalarni boyitishda flotoreagentlar sifatida, yuvuvchi va dezinfeksiyalovchi moddalar sifatida qo'llaniladi.

SFM har bir berilgan holat uchun tanlab olinadi. 1949 yil Grifin SFM tanlash uchun yarim empirik qoida taklif etdi, ya'ni GLB – gidrofil lipofil balans degan kattalikdan foydalanishni taklif qilgan. Unga asosan har qanday SFM da gidrofil va gidrofob qismlari o'rtasida ma'lum bir nisbat mavjud. Ana shu nisbat (balans) yoki GLB soni SFM qaysi maqsadda qo'llanishini belgilaydi. Mingdan ortiq SFM uchun GLB qiymati aniqlangan. Uning qiymati 0 - 40 oralig'ida bo'ladi. 40 - eng gidrofil SFM – natriy dodetsilsulfatga to'g'ri keladi:

$$GLB_{C_{12}H_{25}OSO_3Na} = 40$$

Atom guruhlarining guruh sonlari

Gidrofil guruhlar	Guruh soni	Gidrofob (lipofob) guruhlar	Guruh soni
-	38,7	- CH ₂ -	- 0,475
-	19,1	- CH ₃ -	- 0,475
- COOH	2,1	- CH =	- 0,47
- OH	1,9	- (CH ₂ -CH ₂ -O)	- 0,15

GLB ning guruh soniga qarab SFM larni qayerda ishlatish mumkinligini aniqlash mumkin. Masalan:

1 - 4 ko'pik o'chiruvchilar olinadi; 3 - 6 II tur emulsiyalar olinadi;

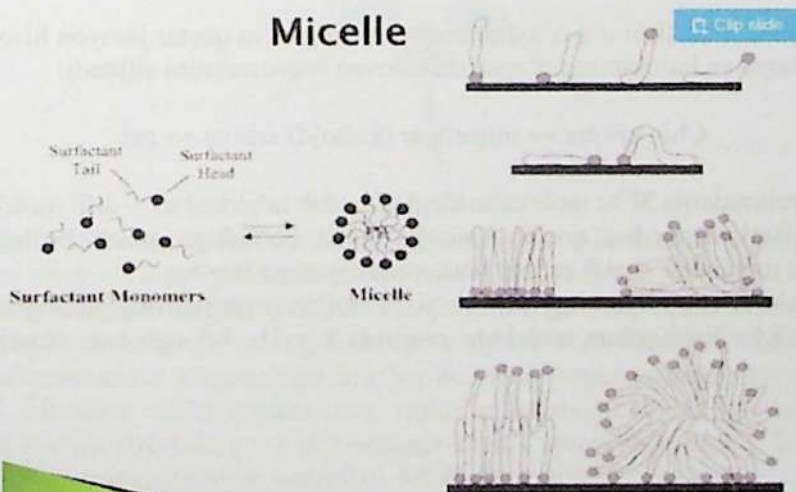
6 - 8 ho'lovchilar; 8 - 13 I tur emulsiyalar olinadi; 13 - 20 solyubilizatorlar olinadi.

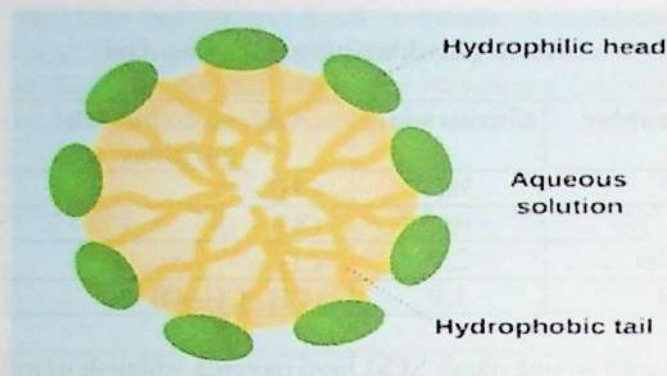
Misella hosil qilish kritik konsentratsiyasi. Suvsiz eritmalarida misella hosil bo'lishi. Kolloid yoki misella hosil qiluvchi SFM deb sharoitga qarab bitta erituvchida ham chin eritma, ham kolloid eritma hosil qila oladigan moddalarga aytiladi. Ularga sovun, yuvuvchi vositalar va boshqalar kiradi.

Ko'p sirt faol moddalar, misol uchun sovun, yuvishda ishlatiladigan moddalar (detergentlar), tannidlar (oshlovchi moddalar), bo'yoq moddalar, alkaloidlar - chin eritma hosil qiladigan moddalar bo'lib, ba'zi paytlarda misellyar kolloid eritma ham hosil qilishlari mumkin. Sirt faol moddani juda ko'p suyultirilsa u eritmada molekula yoki ion holida bo'lib, chin eritma hosil qiladi.

Kolloid SFM suyultirilgan eritmalarida suyuqlik sirtida adsorbsiyalanib, uning sirt tarangligini kamaytirish bilan birga ma'lum bir konsentratsiyadan boshlab (MHQKK - misella hosil qilish kritik konsentratsiyasi) molekullar agregati - misellalar hosil qila boshlaydi.

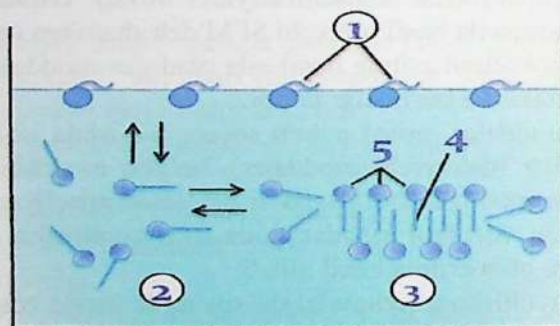
Micelle





Micell

Suyultirilgan SFM molekularining misella hosil qilish mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin:



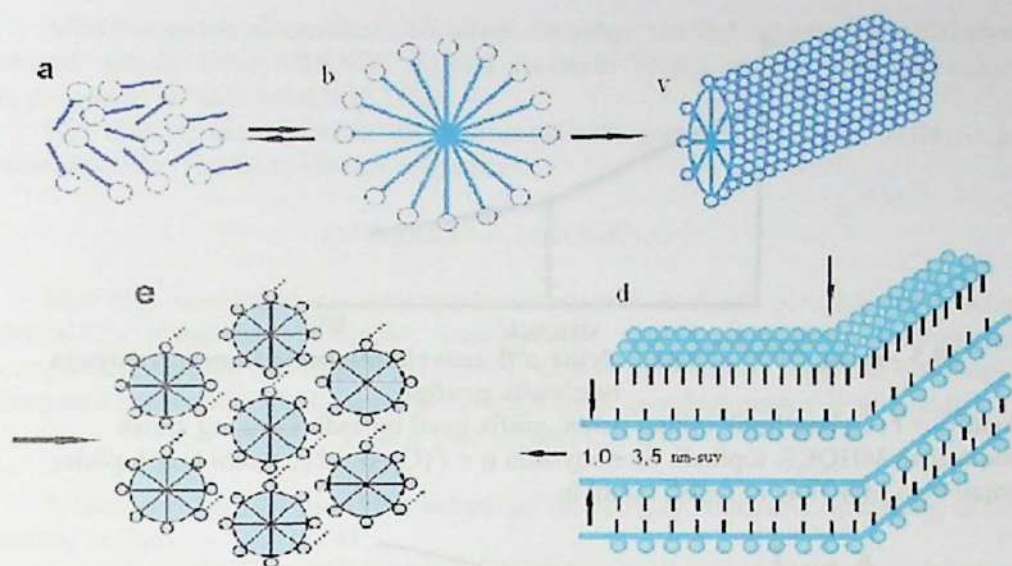
19.3 - rasm. Kolloid SFM larning joylanishi: 1 - sathda; 2 va 3 - chin va kolloid eritma ko'rinishida; 4 - uglevodorodli yadro; 5 - qutblangan ionli guruhlar.

Misella hosil bo'lishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan va qaytar jarayon hisoblanadi. Kontsentratsiya va haroratning o'zgarishi sistema muvozanatini siljitadi:

Chin eritma $\leftrightarrow$ mitsellyar (kolloid) eritma $\leftrightarrow$ gel

Suvli eritmalarida SFM molekulasidagi gidrofob ta'sirlashuv – difil molekullarni gidrofob qismlari suvdan qochib, misella hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Hosil bo'layotgan misellalar shakli eritma kontsentratsiyasiga bog'liq.

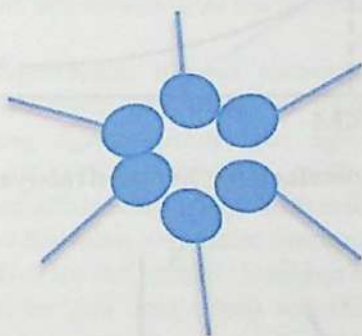
Eritmalarda misellalarning hosil bo'lishi molekulaning difilligiga bog'liq bo'lib, misella hosil bo'lishi uchun molekula zanjirida kamida 4-5 uglerod atomi bo'lishi shart.



19.4 - rasm. Kolloid SFM misellasining hosil bo'lishi:

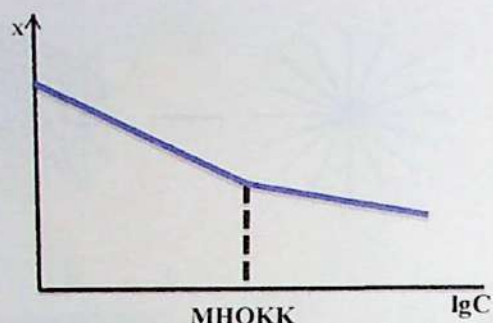
a) past konsentratsiya; b) o'rta konsentratsiya; v, e, d) yuqori konsentratsiya

Suvsiz eritmalarda - polyar qismlarning ta'sirlashishi natijasida teskari misella hosil bo'ladi, natijada sirt faol modda molekularining gidrofob qismlari erituvchiga qaragan bo'ladi.



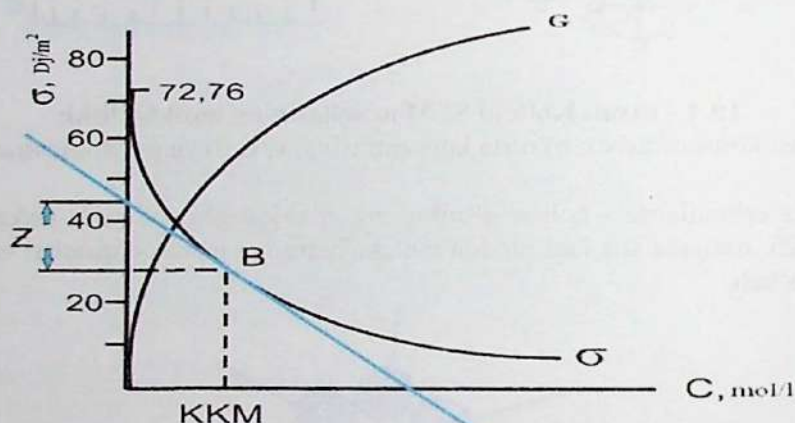
Kolloid SFMning misella hosil qiladigan eng kichik konsentratsiyasi misella hosil qiluvchi *kritik konsentratsiya* (MHQKK) deb ataladi.

Misella hosil bo'lishining kritik konsentratsiyasi juda katta ahamiyatga ega, uning qiymatiga qarab eritmaning xossalari o'zgarib boraveradi. MHQKK ni topish uchun konsentratsiya o'zgarishiga bog'liq bo'lgan istagan parametr (xossa) grafigi chiziladi. Masalan: SFM eritmasining elektr o'tkazuvchanligini konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chizilsa, $\chi = f(C)$ egrisida keskin sinish ro'y beradi. Bu nuqtadan abtsissa o'qiga perpendikulyar tushirilsa, MHQKK topiladi.

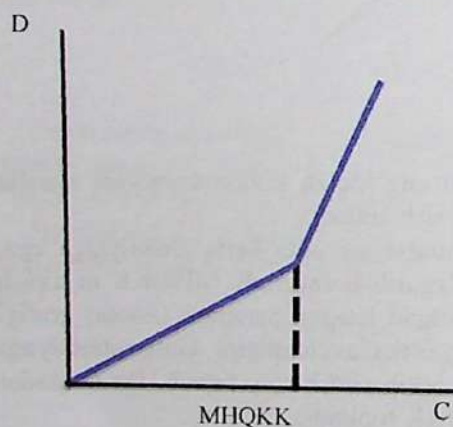


19.5 - rasm. SFM eritmasi elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi.

Agar $G = f(C)$ bog'liqlik olinsa, ushbu grafik hosil bo'ladi. Egrining sinish nuqtasidan MHQKK topiladi. Su miqyosda $\eta = f(C)$, $d = f(C)$ kabi bog'liqliklar orqali ham MHQKK ni topish mumkin.



19.6 - rasm. SFM turli xossalarning konsentratsiya bilan bog'liqlik grafigi.

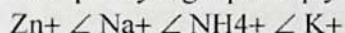


MHQKKga har xil omillar ta'sir qiladi. Masalan: sirt faol moddaning molekulyar massasi oshishi bilan MHQKK qiymati kamayib boradi va sirt faollikka teskari proportsional bo'ladi. MHQKK 1/Gm.

Sirt faol moddaning molekulyar massasi bitta gomologik qatorga ($-CH_2-$) ga oshsa, Dyuklo-Traube qoidasiga bo'ysunadi:

$$(MHQKK)_n / (MHQKK)_{n+1}$$

Sirt faol moddalarning eritmalariga noorganik tuzlarni qo'shish yo'li bilan MHQKKni o'zgartirish mumkin. Ionogen sirt faol moddalarning eritmalariga noorganik tuzlarning qo'shilishi MHQKKni keskin pasaytiradi. Pasayishi qo'shilgan noorganik tuzlarning gidratlanish qobiliyatiga qarab quyidagi qatorni hosil qiladi:



Noionogen sirt faol moddalar uchun qo'shilayotgan noorganik tuzlarning ta'siri kamroq bo'ladi.

Ko'pgina organik moddalar ham MHQKKga ta'sir qiladi. Yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan organik moddalar MHQKKni kamaytiradi.

MHQKK ga haroratning ta'siri. Ionogen va noionogen sirt faol moddalarga harorat har xil ta'sir ko'rsatadi. Haroratning ko'tarilishi ionogen sirt faol moddalarning zarrachalarining issiqlik harakatini tezlashtirib yuboradi va buning natijasida ularning agregatsiyalanishiga qarshilik ko'rsatadi. Shu paytning o'zida issiqlik harakati sirt faol moddaning qutbli guruhlarining gidratsiyalanishini kamaytiradi va ular misella hosil qila boshlaydi. Noionogen sirt faol moddalarda esa haroratning ko'tarilishi MHQKKni kamaytirishga olib keladi.

Solyubilizatsiya. Mikroeterogen dispers sistemalar. Sirt faol moddalarning misellalari bor suvli eritmalarining eng qiziq va katta ahamiyatga ega bo'lgan xususiyatlaridan biri ularning suvda erimaydigan uglevodorodlarni (benzol yoki geptan), har xil yog'larni va qattiq moddalarni eritib yuborishidir. Bunda bu moddalarning molekullari misellalarning ichiga kirib erib ketadi.

Suvda erimaydigan moddalarning misellalar orasiga yutilib, erib ketish jarayoni *solyubilizatsiya* yoki *kolloidli erish* deb ataladi. Yutilgan modda - solyubilizat, yutgan modda - solyubilizator, hosil bo'lgan tiniq eritma solyubilizatsiyalangan sistema deb ataladi.

Solyubilizatsiya jarayoni o'z-o'zicha ketadi, chunki bu sistemaning Gibbs energiyasini kamayishi bilan boradi va termodinamik qaytar, muvozanatli jarayon hisoblanadi. Bir xil kontsentratsiya va haroratda solyubilizatsiya sistema to'yinguncha davom etadi. Uni muvozanat holatiga keltirish uchun sistemaga uglevodorod qo'shish kerak yoki to'yingan eritmani suyultirish mumkin.

Solyubilizatsiyalangan sistemalar termodinamik barqaror bo'lsa ham ularni chin eritma deb bo'lmaydi. Ularni kolloid sistemalar deb ataladi, chunki misellalarning o'lchami kolloid sistemalarning dispersligiga to'g'ri keladi. Misellyar eritmalarining xalq xo'jaligida, sanoatda, meditsinada ahamiyati juda katta. Masalan: bunday eritmalarining xususiyati biologik membranalarining xususiyatiga o'xshab ketadi va bu

membrananing modeli desa ham bo'ladi. Biologik membranalar ham mitsellyar eritmalarga o'xshab organizmdan har xil zaharli moddalarni, xolestirinlarni yutib tashqariga chiqarib yuboradi.

Misellyar sistemalar kir yuvuvchi modda sifatida keng qo'llaniladi. Yuvish jarayonida, teskari misellalar qutbli zaryadga ega bo'lgan nurlarni o'ziga solyubilizatsiya qiladi, to'g'ri mitsellyarlar esa yog'dan (uglevodorodlardan) hosil bo'lgan nurlarni yutadi. Kir yuvish protsessi mana shu printsipga asoslangan. Farmatsiyada esa solyubilizatsiya yordamida suvda erimaydigan moddalardan suvda eriydigan moddalar olishda foydalaniladi. Shu yo'l bilan vitamin A va E lar olinadi.

Kolloid sistemalar dispersligiga, agregat holatiga, dispers muhitning tabiatiga va fazalar ta'siriga qarab sinflarga bo'linadi. Shundan dispers faza zarrachalarining o'lchami 100 nm dan katta bo'lgan sistemalar – *dag'al dispers sistemalar* deyiladi.

Dispers muhitning agregat holatiga qarab dag'al dispers sistemalar bir necha xil bo'ladi:

1. Suyuq dispers muhitdan iborat sistemalar. Ularga suspenziya, emulsiya va ko'piklar misol bo'ladi;

2. Dispers muhiti gaz yoki havodan iborat sistemalar. Bularga aerozollar va kukunlar (aralashmalar) kiradi.

Bunday dispers sistemalarning dispers fazasi zarrachalarining o'lchamini oddiy mikroskopda ko'rish mumkin. Shuning uchun *mikrogeterogen sistemalar* deyiladi.

Mikrogeterogen sistemalarning zarrachalari nisbatan tez cho'kish mumkin. Ular ko'pincha tiniq bo'lmaydi. Mikrogeterogen sistemalar tabiatda, qishloq xo'jaligida, oziq-ovqat sanoatida va boshqa sohalarda keng tarqalgandir (masalan: sut, qaymoq, saryog', o'simlik sharbati, kosmetik kremlar, margarin, tuxum sarig'i, surtma dorilar, pastalar...).

Suspenziyalar. Qattiq dispers faza va suyuq dispersion muhitdan iborat dag'al dispers sistemalar *suspenziyalar* deb ataladi. Masalan: suvga tuproq, qum yoki bo'r solib chayqatilsa, suspenziya hosil bo'ladi.

Suspenziyalar liofob zollarga o'xshab dispergatsiya va kondensatsiya usullari bilan olinadi. Dispers faza kontsentratsiyasiga qarab suyuq va kontsentrlangan suspenziyalarga bo'linadi.

Kontsentrlangan suspenziyalar *pastalar* deyiladi.

Suyuq suspenziyalar loyqa bo'lib, liofob zollardan farqli o'laroq ularda opalessentsiya hodisasi kuzatilmaydi. Chunki, yirik zarrachalarga tushgan yorug'lik nuri tarqalmasdan sinadi.

Suspenziyalarda broun harakati, diffuziya, osmotik bosim deyarli kuzatilmaydi. Fazalar chegarasida qo'sh elektr qavati bo'lishi mumkin.

Suspenziyalarning agregativ barqarorligi, liofob zollar kabi sathlar yuzasidagi Gibbs energiyasining minimumga intilishi bilan tushuntiriladi. Ularning agregativ barqarorligi stabilizatorlar – SFM qo'shib oshiriladi. SFM molekullari dispers faza zarrachalari sathida adsorbtsiyalanib yupqa strukturalangan, mexanik pishiq, dispers muhit bilan yaxshi ho'llanadigan qatlam - plyonkalar hosil qiladi. Bunda faqat agregativ barqarorlik oshib qolmasdan, sedimentatsiya ham sekinlashadi, chunki muhit qovushqoqligi ortadi.

Suspenziyalar – sedimentatsion beqaror sistemalar, chunki zarrachalar og'irlik kuchi ta'sirida cho'kadi.

Dispersion muhit ichida dispers fazaning cho'kish jarayoni - *sedimentatsiya* deyiladi. Sedimentatsiya hodisasini hamma suspenziyalarda ham kuzatish mumkin, lekin sedimentatsiya tezligi har xil bo'ladi.

Suspenziyalarda dispers faza zarrachalarining cho'kish tezligi muhit zichligiga, qovushoqligiga va dispers faza zarrachalarining zichligiga hamda ularning radiusiga bog'liqdir. Agar t vaqt ichida zarrachaning bosgan yo'li H bo'lsa, sedimentatsiya tezligida $V = H/t$ bo'ladi.

Dispers sistema ichida avval yirik zarrachalar, so'ngra o'rtacha, undan keyin esa mayda zarrachalar cho'kadi. Bunda albatta $D > d$ bo'lgan hollardagina cho'kish kuzatiladi. Agar $D < d$ bo'lsa, aksincha dispers faza suyuqlik sirtiga qalqib chiqadi.

Sedimentatsion analiz usullaridan foydalanib zarrachalarning cho'kish tezligi aniqlanadi. Cho'kish tezligidan foydalanib zarrachalar radiusi topiladi va zarrachalar taqsimlanishi egrisi chiziladi. Bu analiz yo'li bilan qaysi zarrachadan qanday miqdorda borligini aniqlash mumkin.

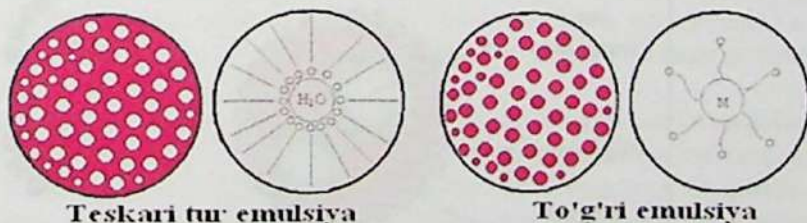
Emulsiyalar. Emulsiyalar dag'al dispers sistemalar sinfiga kiradi. Bir-birida amalda erimaydigan ikki suyuqlikdan iborat mikrogeterogen dispers sistemaga *emulsiya* deyiladi. Shuningdek, bir suyuqlikning maydalangan tomchilarini ikkinchi bir suyuqlikda bir tekis tarqalib hosil qilgan dag'al dispers sistemasiga *emulsiya* deyiladi. Emulsiya tarkibidagi suyuqlikdan biri suv bo'lib, unda erimaydigan ikkinchi suyuqlik moy deb ataladi. Moy o'rnida suvda amaliy erimaydigan har xil suyuqliklar benzol, toluol, xloroform, paxta moyi va boshqalar qo'llanilishi mumkin.

Emulsiyada suyuqliklardan biri dispers faza, ikkinchisi dispersion muhit vazifasini o'taydi. Emulsiyaning turi, kontsentratsiyasi va emulgator tabiatiga qarab suyuqliklardan biri dispersion faza, ikkinchisi dispersion muhit vazifasini o'tay oladi. Emulsiya olish uchun suyuqliklar aralashmasi intensiv chayqatiladi, ba'zan ultratovush to'lqini ta'siridan foydalaniladi. Emulsiyaning barqarorligini ta'minlash uchun emulgator qo'shiladi. Emulgator sifatida har xil sirt faol moddalar va sovun qo'llanilishi mumkin. Suyuqliklarning zichligi bir-biridan qancha kam farq qilsa, emulsiya shuncha oson hosil bo'ladi.

Emulsiyalar dispersion muhit tabiatiga qarab va dispers faza kontsentratsiyasi bo'yicha sinflarga ajratiladi.

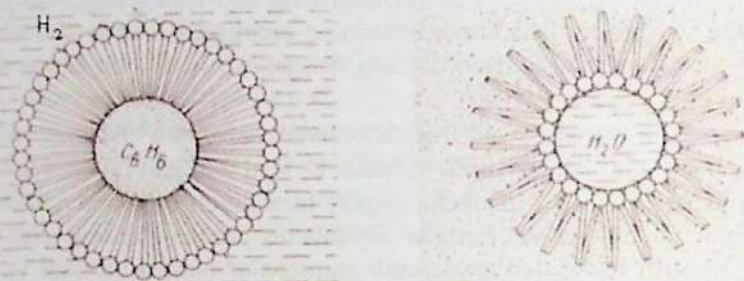
Birinchi alomati bo'yicha emulsiyalar ikki turda bo'ladilar:

- 1 - tur to'g'ri emulsiya;
- 2 - tur teskari emulsiyadir.



To'g'ri emulsiyada dispersion muhit - suv, dispers faza - moy bo'ladi, qisqacha uni moyning suvdagi emulsiyasi, ya'ni: m/s - deb belgilanadi. Teskari emulsiyada esa, muhit moy dispers faza suv bo'ladi, uni suvning moydagi emulsiyasi deb atalib, qisqacha: s/m - deb belgilanadi.

Emulgator bilan stabillangan 1- va 2- tur emulsiyalar quyidagi rasmda keltirilgan.



19.7 - rasm. M/S va S/M tipidagi emulsiya tomchilarining tuzilishi.

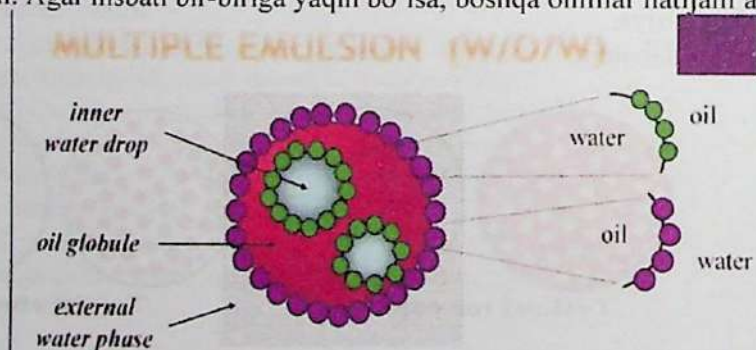
Amalda emulsiyalar tarkibida yuqorida keltirilgan klassik o'lchamlari chegarasidan oshadigan tomchilar, ba'zida o'nlab yoki yuzlab kromometrgacha ko'tarilishi mumkin. Aksariyat emulsiyalarda suyuqliklardan biri suv, ikkinchisi uglevodorod ya'ni moy deb ataladi. Qanday turdagi suyuqlik uzluksiz fazani tashkil etilishiga qarab ikki turdagi emulsiya turiga ajraladi (19.8 - rasm):

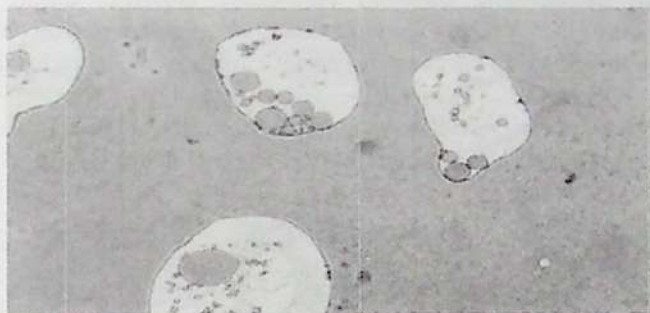
- suvda tarqalgan yog'li tomchilar uchun - suvda yog' (S / M) ;
- yog' ichida tarqalgan suv tomchilari uchun - suv ichida (M / S).

Amaliy holatlarda har doim ham oddiy emas balki qo'sh emulsiyalar, ya'ni moy-suv-moy (M / S / M) va suv-moy-suv (S / M / S) tarzida uchrashi mumkin.

Qo'sh emulsiya tomchilari juda keng (o'nlab mm) bo'lishi mumkin va ichki qavatning o'nlab tomchilari bo'lishi mumkin. Garti va Bisperink tomonidan qo'sh emulsiyalarning rivojlanishi va qo'llanilishi o'rganib chiqilgan.

Hatto murakkab emulsiya turlari ham bo'lishi mumkin; 19.8 - rasmda misol keltirilgan neft xomashyosi W / U / W / O emulsiyasidan tashkil topgan. Tashkil topgan emulsiya turi bir qator omillarga bog'liq. Agar o'zgarishlar miqdori juda katta yoki juda kichik bo'lsa, undan kichik hajmga ega bo'lgan faza tez-tez tarqalgan faza hisoblanadi. Agar nisbati bir-biriga yaqin bo'lsa, boshqa omillar natijani aniqlaydi.





19.8 - rasm. Murakkab emulsiya turlari.

Emulsiyada dispers faza tomchilarining o'lchamlari, ya'ni diametri 0,1-50 mikron oralig'ida bo'lishi mumkin.

Ikkinchi alomati, ya'ni dispers fazaning konsentratsiyasiga qarab emulsiyalar 1) suyultirilgan; 2) konsentrlangan; 3) yuqori konsentrlangan emulsiyalarga bo'linadi.

Dispers fazasining konsentratsiyasi 0,1-2% oralig'ida bo'lgan suyultirilgan emulsiyalar agregativ barqaror emulsiyalar bo'lib, ularga emulgator qo'shish talab etmaydi.

Dispers fazasining konsentratsiyasi 2% gacha bo'lgan emulsiyalar ham suyultirilgan emulsiyalar sinfiga kiradi, biroq ularga emulgator qo'shib barqarorligi ta'minlanadi. Bu sinf emulsiyalarda dispers faza tomchilari sferik shaklda bo'lib diametri 50 mmk gacha bo'lishi mumkin. Bu sinf emulsiyalar barqaror emulsiya bo'lgani uchun ularda koalesensiya jarayoni o'z-o'zicha bormaydi.

Emulsiyadagi dispers fazaning mayda zarrachalari o'zaro qo'shilib yirik tomchilar hosil qilib, nihoyat emulsiyani ikki suyuqlik qatlamiga ajralishi - *koalesensiya* yoki *emulsiyaning buzilishi* deyiladi.

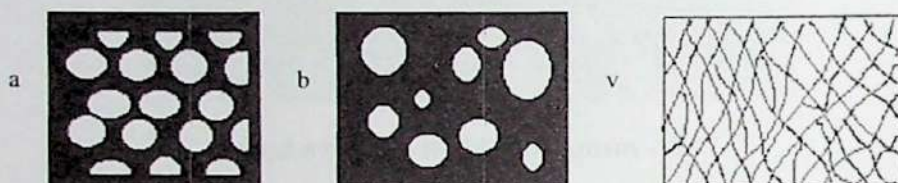
Konsentrlangan emulsiyalarning suyultirilgan emulsiyalardan farqi shuki, ularda dispers fazaning miqdori ko'p (2 dan 74 % gacha). Bunday emulsiyalarning tomchilari sferik shaklini saqlab qoladi va o'lchami 0,1 dan 50 mmkgacha bo'ladi. Dispers fazaning miqdori 2-74 % orasida bo'lgani uchun konsentrlangan emulsiyalarda agregativ barqarorlikni ta'minlashda birmuncha faol emulgatorlar qo'llaniladi. Bunga sabab ularda Broun harakati va diffuziya jarayonidir.

Yuqori konsentrlangan emulsiyalarda dispers fazaning hajmiy konsentratsiyasi 74 - 99 % gacha bo'ladi va bunda qovushoqlik juda yuqori bo'lib, struktura - mexanik xossalarga ega bo'lib qoladi. Shuning uchun ularni *jelatinalangan emulsiya* deyiladi. Masalan: agar 1% oleat natriy bilan stabillangan 1-tur emulsiya tayyorlansa, u oquvchanligini batamom yo'qotgan sovun kabi qattiq holatga o'tadi. Uni faqat pichoq bilan kesish mumkin.

Yuqori konsentrlangan emulsiyalarda dispers faza miqdori ortgan sari tomchilar bir-birini o'zaro deformasiyalaydi. Nihoyat, ular yupqa suyuqlik qatlamiga joylashgan emulgator pardasi bilan bir-biridan ajralgan ko'p qirrali poliedrik shaklga o'tib qoladi. Haqiqatdan ham agar ushbu emulsiya mikroskop orqali qaralsa, undagi tomchilar xuddi asalari iniga o'hshash holda kuzatiladi. Yuqori konsentrlangan emulsiyalarda

dispersion muhit qatlamining qalinligi emulgator tabiatiga qarab 100 Å gacha yupqalashishi mumkin. Yuqori kontsentrangan emulsiyalarda tomchilar zich joylashganligi uchun ularning barqarorligi emulgatorning tabiati va kontsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Odatda, emulsiyalar bir-birida erimaydigan suyuqliklar aralashmasiga emulgator qo'shib intensiv chayqatish bilan mexanik dispersiya usulida olinadi.



19.9 - rasm. Emulsiya turlari: konsentrlangan monodispers emulsiya (a); polidispers emulsiya (b); yuqori kontsentrangan emulsiya (v).

Dispersiya jarayonini tezlatish uchun maxsus emulgatorlar qo'llaniladi. Emulsiya barqarorligi emulgator tabiatiga, haroratga, fazalar nisbatiga va boshqalarga bog'liq.

Emulgatorlarning tabiati barqarorlikni ta'minlash bilan birga emulsiya turini aniqlaydi. Masalan: gidrofil emulgatorlar asosan suvda yaxshi eriydi va M/S turidagi emulsiyani hosil qiladi. Agar qattiq emulgator suvda yaxshi namlangan M/S turidagi emulsiya, agar kukun uglevodorodda yaxshi namlangan S/M turidagi emulsiya hosil bo'ladi.



Suv va yog' birgalikda yaxshilab aralashtirilsa va kuchli silkitilsa, suvda moy tomchilari tarqalishi - va aksincha bo'lishi mumkin. Chayqalish to'xtaganda, fazalar ajrala boshlaydi.

Sistemaga emulgator qo'shilsa, tomchilar qayta disperslanadi va stabilizatsiya olinadi.

Emulgator suvni yaxshi ko'radigan gidrofil (boshcha) va moyni yoqtiradigan gidrofob qismlaridan (dumcha) iborat.

Emulgator moy / suv yoki havo / suv chegara sathlarida joylashadi va sirt tarangligini kamaytirish orqali emulsiyaga stabilizatsiya ta'sir ko'rsatadi.

Emulsiya hosil qilish qobiliyatiga qo'shimcha ravishda qo'shilgan emulgatorlar, yoki boshqa oziq-ovqat moddalari bilan ta'sir o'tkazish mumkin; masalan: oqsillar yoki uglevodlar.

Emulgator sinflari

Emulgator turi	M/S turidagi emulsiyalar uchun gidrofil emulgatorlar	S/M turidagi emulsiyalar uchun gidrofob emulgatorlar
Dag'al emulgatorlar	CaCO_3 , CaSO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 , tuproq, un va boshqalar	HgI_2 , PbO , PbS , qurum va boshqalar
Kolloid emulgatorlar	Jelatin, kazein, albumin, dekstrin va boshqalar	Qatronlar, kauchuk va boshqalar
Molekulyar emulgatorlar	Ishqoriy metallar sovunlari, bo'yoqlar	Ko'p valentli metallar sovunlari

Emulsiya turini aniqlash uchun quyidagi usullardan foydalanish mumkin:

- 1) bir tomchi emulsiya shisha plastinka ustiga tomiziladi. Uni yoniga bir tomchi suv yoki moy tomizilib, shisha plastinkani qiyalatish orqali tomchilar birlashtiriladi va qaysi bir tomchining qo'shilib ketishi kuzatiladi. Olingan suyuqliklarning qaysi biri emulsiya tomchisi bilan qo'shilib ketsa, o'sha suyuqlik dispersion muhit hisoblanadi.
- 2) emulsiyaning elektr o'tkazuvchanligi orqali turini aniqlash mumkin. Bu usul suv va suvli eritmalarning "moy" ga nisbatan sezilarli elektr o'tkazuvchanlikka ega ekanligiga asoslangan. Buning uchun tekshiralayotgan emulsiyaga tushirilgan ikki elektrod va akkumulyatordan tashkil topgan zanjirga milliampermetr ulanadi. Agar dispersion muhit "suv" bo'lsa milliampermetr sezilarli darajani ko'rsatadi. Bordiyu dispersion muhit "moy" bo'lsa zanjirda tok bo'lmaydi.
- 3) Emulsiyaning rangiga asoslanib ham uning turini aniqlasa bo'ladi. Buning uchun emulsiyani tashkil qilgan suyuqliklardan faqat birida eriydigan bo'yoq olinib, bu bo'yoq emulsiyaga qo'shiladi va emulsiyaning bir tomchisi mikroskop ostida qaraladi.

Agar M/S turidagi emulsiyada gidrofil emulgator (masalan, natriy oleat) gidrofob emulgatorga (masalan, kalsiy oleatga) almashtirilsa S/M turidagi emulsiya hosil bo'lishi mumkin. Bir turdagi emulsiyaning ikkinchi turdagi emulsiyaga o'tish hodisasi - emulsiya fazalarining almashinuvi deb ataladi.

Ko'piklar. Ko'piklar dag'al dispers sistemalar sinfiga kiradi. Agar emulsiyadagi biror suyuqlik o'rniga gaz olinsa, ko'pik hosil bo'ladi. Ko'pik - gaz va suyuqlikdan hamda xuddi emulsiyalardagi kabi stabilizatorlardan iboratdir. Gaz pufagi ko'piklarda mm, ba'zan sm larda bo'ladi. U yupqa suyuqlik pardasi bilan bir-biridan ajralgan holda bo'ladi. Masalan: suv va havodan iborat barqaror ko'pik olish uchun sovun, yetmak va oqsillar stabilizator sifatida ishlatiladi.

Emulsiyalardagi kabi stabilizatorlar sifatida sirt faol modda ishlatiladi. Stabilizator suyuqlikning sirt tarangligini kamaytirib, mexanik jihatdan mustahkam pardalar hosil bo'lishini taminlaydi. Ko'pik pardasi qattiq bo'lganida ko'pik barqaror bo'ladi. Ko'piklarni barqarorligi to'g'risida aniq nazariya yo'q. Ularning barqarorlik mezoni - yashash davridir.

Ko'piklar asosan disperslash usuli bilan olinadi – tez chayqatish, gaz bilan puflash.

Ko'piklar ham turmush va texnikada katta ahamiyatga ega. Masalan: rudalarni boyitishda ishlatiladigan flotatsiya usuli ko'pik hosil qilish jarayoniga asoslangan. Undan tashqari sathlardan iflosliklarni olib chiqishda, vinochilikda, qandolatchilikda alohida o'rin tutadi. Ko'piklarning ayrim turlari - aerogellar katta ahamiyatga ega. Ulardan izolyatsion sistemalar, mikrog'ovak charmlar, penoplast ko'pik shisha va boshqa sistemalar tayyorlanadi. Konditer mahsulotlari tayyorlashda ham qattiq ko'piklar ishlatiladi.

Kukunlar. Kukunlar – dispersion muhiti havodan, dispers fazasi qattiq zarrachalardan iborat mikroeterogen sistemadir. Kukunlarga chang holatigacha maydalangan ko'mir, qurum, zarrachasining diametri har xil bo'lgan oksidlar (magniy oksid, titan oksid, rux oksid, temir oksid), bo'r, kaolin, kraxmallar, un va kukun holidayi dorilar kiradi. Zarrachalar o'lchami – 10^{-8} dan 10^{-4} m gacha.

Kukunlarning sath yuzasi katta bo'lib, yuqori adsorbsiyalash qobiliyatiga ega. Ular bir-biriga yopishib, shar shakliga kirib qolishi mumkin. Bu xossasidan granula olishda keng foydalaniladi. Ba'zi moddalar masalan, ko'mir kukun holatiga o'tganida uning g'ovakligi ortib, adsorbsiyalovchi xossasi kuchayadi. Sanoatda ishlab chiqariladigan foydali qazilmalar, mineral o'g'itlar, ohak va boshqa moddalar granula holatiga o'tkazib ishlatiladi. Kukunlar tabiatiga va zarrachalarning katta-kichikligiga qarab ko'p sohalarda qo'llaniladi.

Xossalari – sochiluvchanlik, yopishuvchanlik, yonuvchanlik, portlash va hokazo.

Aerозollar. Aerозollar suyuqlik yoki qattiq jism zarrachalarining gaz muhitida tarqalishidan hosil bo'lgan mikroeterogen dispers sistemaldir.

Tabiiy va texnik aerозollar ma'lumdur. Tabiiy aerозollar yer atmosferasida sodir bo'ladigan turli-tuman jarayonlar natijasida kelib chiqadi. Texnik aerозollar insonning ishlab chiqarish faoliyati tufayli kelib chiqadi. Masalan: ruda qazish va uni qayta ishlash, yoqilg'i yoqish, ko'mir qazish, turli materiallarni maydalash, sement ishlab chiqarish va hokazolar.

Sanoatda paydo bo'ladigan aerозollar inson salomatligiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shu sababli texnik aerозollarni yo'qotish jamiyat oldida turgan dolzarb masalalardan biridir. Qishloq xo'jaligida, sanoatda ishlatiladigan sun'iy aerозollar ko'pchilik hollarda mehnat unumdorligini oshiradi. Sun'iy aerозollar tibbiyotda ham turli kasalliklarni davolashda ishlatilib kelinadi.

Aerозollar dispers fazasining agregat holatiga qarab quyidagicha bo'linadi:

Dispers fazasi suyuq bo'lgan aerозollar – tumanlar (10^{-7} – 10^{-5} m);

Dispers fazasi qattiq bo'lgan aerозollar – chang (10^{-5} m);

Dispers fazasi aralash bo'lgan aerозollar – tutun (10^{-7} – 10^{-5} m) deyiladi.

Olinishi usullari: kondensatsiya usuli – bug' fazasidan molekullarni kolloid zarracha o'lchamigacha yiriklash.

Dispergasiya – bu usulda aerозollar hosil bo'lishi noxush voqealarga olib keladi. Ko'pincha ular yonish reaksiyasi orqali olinadi.

Aerозollar yorug'lik tarqatish qobiliyatiga ega. Qovushqoqligi, zichligi past – shuning uchun Brown harakati, diffuziya tezligi katta. Aerозollarda qo'sh elektr qavat bo'lmaydi. Lekin ular qarama-qarshi zaryadlangan bo'ladi. Shu sababli ular yuqori kuchlanishli elektr maydon hosil qiladi.

AgI va PbI_2 aerозollari sun'iy yomg'ir chaqirishda yoki do'lining oldini olishda qo'llaniladi. Tibbiyotda aerозollar ingolyatsiya terapiyasida, teri yaralarini dezinfektsiyalash va qoplashda qo'llaniladi.

Yuqori molekulyar birikmalar (YuMB). Polimerlar. Yuqori molekulyar birikmalar (YuMB) ning liofob kolloid sistemalaridan asosiy farqi shundaki, ular xuddi quyi molekulyar modda eritmaları kabi termodinamik jihatdan barqaror bo'lib, o'z-o'zidan hosil bo'ladi. Bu eritmaları chin molekulyar eritmalar deb qaralishi mumkinligi haqida juda ko'p misollar bor.

YuMB kolloid sistemalaridan ko'p tarafdin farq qilsa ham, ularning kolloid sistemalar bilan bog'laydigan bir qator xossalari ham mavjud, unga sabab zarrachalarining o'lehami. YuMB (gidrofil zollar) chin eritmaları hosil qiladi, lekin molekulasining kattaligi jihatidan membranadan o'tmasdan kolloid eritma xossalarini namoyon qiladi. Chunonchi, diffuziya tezligining kichikligi, osmotik bosimning pastligi, yarim o'tkazgich pardalardan o'tmasligi va boshqalar.

YuMB ga molekulyar og'irliklari 10^4 - 10^6 va undan katta bo'lgan moddalar kiradi. Molekulyar massasi katta bo'lgani uchun YuMB uchmaydi va bug'lanmaydi (haydalmaydi). Ko'p YuMBlar harorat ortishi bilan yumshaydi va aniq erish haroratiga ega emas. Harorat pasayganda YuMB ning elastikligi pasayadi, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ da sun'iy kauchuk qotadi. Tabiiy kauchuk $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ da qotadi.

YuMB tabiiy bo'lishi mumkin (oqsillar, sellyuloza, polisaxaridlar, tabiiy kauchuk), yoki polimerizatsiya va polikondensatsiya usullari bilan sintez qilib olinishi mumkin (plastmassalar, sintetik tolalar).

Ko'pincha YuMB va polimer bir xil ma'noda ishlatiladi. Agar YuMB ning molekulyar massasi 5000 gacha bo'lsa – oligomerlar deyiladi. Undan yuqori massaga ega bo'lganlari – polimerlar deyiladi. Hozirgi vaqtda sun'iy yo'l bilan juda ko'p polimerlar sintez qilinmoqda. Sun'iy polimerlarning afzalligi shundaki, ularning xossalarini oldindan belgilab olish mumkin.

YuMBning molekulyarlar juda katta bo'lib ular makromolekulalar deb ataladi. Umuman, YuMB ning molekulyar og'irliklari har xil bo'lib, polidispers bo'ladi va har xil uzunlikka va og'irlikka ega bo'lgan makromolekulalardan tashkil topgan bo'ladi. Shu sababli biror bir usulni qo'llab aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha molekulyar massa bo'ladi.

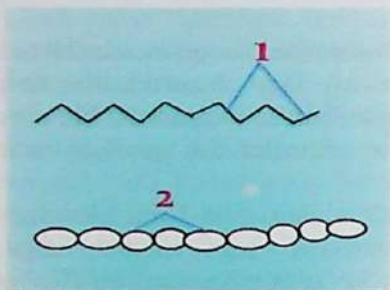
YuMBning ko'pgina xususiyatlari ularning molekulyar og'irligiga va makromolekulasining tuzilishiga bog'liq.

YuMB(polimer)lar makromolekularining fazoviy tuzilishiga ko'ra chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon tuzilishlarda bo'ladi.

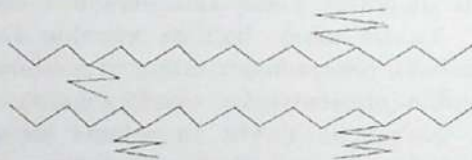
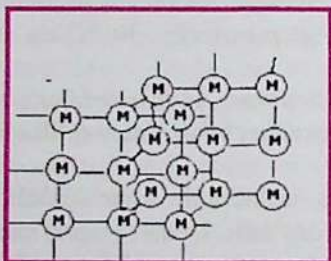
1) Chiziqli polimerlar - monomer zvenosining bir xil zanjiridan tashkil topadi: - M-M-M-M-. Chiziqli polimerlarda makromolekulaning uzunligi uning ko'ndalang o'lehamidan yuz va ming marta katta bo'ladi. Bunday polimerlarga sellyuloza, tabiiy kauchuk, fibrin, kazein, shuningdek, ko'pgina sintetik polimerlar kiradi. Chiziqli polimerlarning makromolekularini bo'yi juda uzun bo'lib, eni bo'yiga nisbatan juda

kichik bo'ladi. Masalan: sellyuloza (chiziqsimon) makromolekulasining eni bir nanometr dan kichik bo'lgani holda uning bo'yi yuz nanometr dan uzundur.

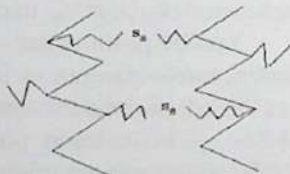
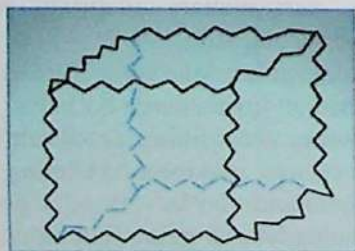
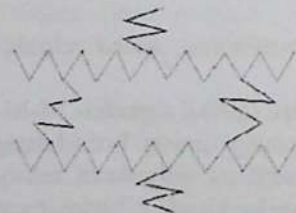
Elastiklik, plyonkalar hosil qilish, eritmadan yoki suyuqlanmadan tola hosil qilish va eriganda qovushqoqligi katta eritmalar hosil qilish chiziqli polimerlar uchun xarakterli xossalardir.



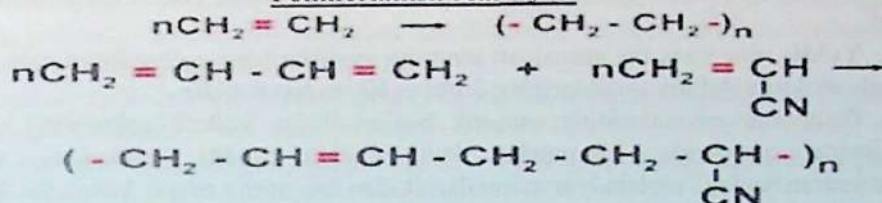
2) *Tarmoqlangan polimerlar.* Tarmoqlangan polimerlarning makromolekulalari yon tomondan shoxlagan ko'rinishga ega bo'ladi. Bunday polimerlarga kraxmal, glikogen, shuningdek, sintetik yo'l bilan olinadigan ko'pgina payvand sopolimerlar misol bo'la oladi.



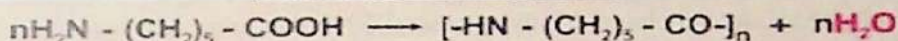
3) *To'rsimon (tikilgan) polimerlar.* To'rsimon (tikilgan) polimerlar o'z navbatida narvonsimon, parketsimon va uch o'lchovli fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlarga bo'linadi. To'rsimon (tikilgan) polimerlarning zvenolari kimyoviy bog'langan fazoviy to'rni hosil qiladi. To'rsimon polimerlar makromolekulasi albatta zanjirga ega bo'ladi. To'rsimon polimerlar bir-birlari bilan ko'ndalang kimyoviy bog'lar orqali birikkan makromolekulyar zanjirlardan tuziladi.



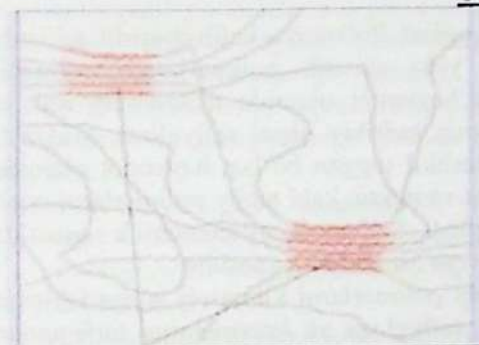
Polimerlanish reaksiyasi



Polikondensatsiya reaksiyasi



Tartibi



Kristallar

Tartibli



Tartibsiz

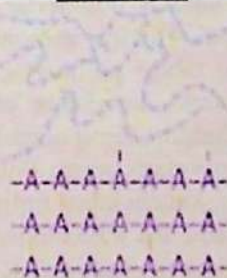


Tuzilishi

Tarmoqlangan



To'rsimon



Polimerlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri ularda 2 xil bog' borligi:

- 1) kimyoviy
- 2) makromolekulalar orasidagi bog'lar, ular makromolekulalarni bir-biri bilan bog'lab turadi.

To'rsimon polimerlarda makromolekulalar choklangan bo'ladi. Bunday polimerlar erituvchilarda erimasligi, issiqlik ta'sirida suyuq holatga o'tmasligi bilan ajralib turadi. Vulkallangan kauchuk, rezina, divinilsopolimerlari, fazoviy tuzilishdagi

fenolformaldegid va karbamidformaldegid smolalari bunday polimerlarga misol bo'la oladi.

YuMB ning yana bir xususiyati ularning zanjirlarining *egiluvchanligidir*. Bunga sabab, makromolekula zvenolarining ichki aylanma harakatidir.

Polimerlar eritmalarining osmotik bosimi liofob kolloid zollarining osmotik bosimiga qaraganda birmuncha katta, lekin xuddi o'shanday og'irlik konsentratsiyadagi molekulyar eritmalaridan bir necha marta kichikdir. Polimer eritmalarida ba'zi anomal hodisalar kuzatiladi.

Polimerlar tarkibida bir xil tarkibga ega bo'lgan turli o'lchamdagi makromolekulalar borligi tufayli ular o'rtacha molekulyar massalar bilan xarakterlanadi. Ko'pincha molekulyar massasi 5000 dan yuqori bo'lgan moddalarga o'xshash, lekin molekulyar massasi 500 dan 5000 gacha bo'lgan birikmalar *oligomerlar* deb ataladi.

Tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlarning turlari. Polimerlar kelib chiqishi, tabiatda uchrashi, olinishiga qarab tabiiy, sun'iy yoki sintetik polimerlarga bo'linadi. Ma'lumki, tabiiy polimerlar o'simliklar va hayvonot olamida tiriklikning asosini tashkil etadi. O'simliklar organizmining asosiy tarkibiy qismi sellyuloza, kraxmal, lignin va pektin kabi tabiiy polimerlardan tashkil topgan bo'lsa, hayvonot olamida tiriklikning asosini oqsil moddalar, gormonlar va pektin kabi tabiiy polimerlarni oqsil moddalar, gormonlar va fermentlar tashkil qiladi. Sellyuloza to'qimachilik sanoatida asosiy xomashyo hisoblansa, kraxmal oziq-ovqat sanoatining asosidir.

Sun'iy polimerlar, mavjud bo'lgan tabiiy polimerlarni kimyoviy o'zgarishlarga uchratib hosil qilinadi. Tabiiy polimerlarga sellyuloza va kraxmalning turli-tuman hosilalari, tabiiy ipak, oqsillar, shuningdek, charm va mo'yna sanoatining asosiy xomashyosi bo'lgan kollagen, keratin va boshqalarni misol tariqasida keltirish mumkin.

Sintetik polimerlar tabiatda uchramaydi. Ular faqat kimyoviy yo'llar bilan hosil qilinadi. Hozirgi zamonda juda ko'p sintetik polimerlar o'zlarining ajoyib xossalari bilan, tabiiy polimerlar bilan raqobatlasha oladi va ba'zida ulardan ustun turadi. Ma'lumki, texnikada ko'p miqdorda ishlatiladigan tabiiy polimerlardan biri-tabiiy kauchukdir; biroq olinadigan barcha tabiiy kauchuk texnika ehtiyojini qanoatlantirish uchun yetarli emas. Polimerlar kimyosi va texnologiyasi esa o'z xossalari jihatidan tabiiy kauchukdan qolishmaydigan sintetik kauchuk ishlab chiqarish imkoniyatini yaratadi. Bu kauchuklar haroratning anomal sharoitlariga (o'ta sovuq va o'ta issiq holatlarga), shuningdek, turli agressiv muhitlarga chidamliligi bilan kauchuklardan ustun turadi. Tirik tabiatda organik polimerlar qay darajada ahamiyatga ega bo'lsa, jonsiz tabiatda anorganik polimer moddalar shu darajada ahamiyatlidir. Ma'lumki, yer sharining asosiy qismini kremniy, alyuminiy kabi elementlarning oksidlari tashkil etadi. Ular o'zaro birikib makromolekulalar ham hosil qiladi. Mineral jinslar, asosan, ana shu makromolekulalardan tashkil topgan. Bularning ichida kremniy (IV) - oksid polimerlari asosiy o'rinni egallaydi. Uning miqdori yer qobig'ining 50- 60 % ini tashkil qiladi. Undan tashqari, kremniy tabiatda murakkab yuqori molekulyar silikatlar (ko'pincha alyumosilikatlar) holida ham uchraydi: chunonchi, kvarts, tog' jinslari va qum silikat angidridning polimerlaridir. Biroq shuni qayd qilish kerakki, anorganik polimerlar erituvchilarda erimaydi, qizdirilganda yumshamaydi, shu sababli ularni toza

holda ajratib olib, molekulyar massasini aniqlashga imkoniyat yo'q. Shuningdek, ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tarkibiga bog'liq bo'lgan xususiyatlari ham mukammal o'rganilgan emas.

Organik polimerlarda - makromolekulaning asosiy zanjirida uglerod atomlari (shuningdek, kislorod, azot va oltingugurt atomlari ham) bo'lishi mumkin. Yon zanjirda esa vordorod, galogen yoki boshqa element atomlari asosiy zanjirdagi uglerod atomlari bilan bevosita yoki bilvosita birikkan bo'ladi.

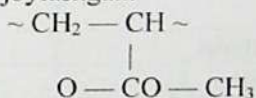
Anorganik polimerlar - ugleroddan boshqa elementlarning atomlaridan tuzilgan bo'lib, yon zanjirida ham uglevodorod radikallari bo'lmagan yuqori molekulyar birikmalardir.

Elementorganik polimerlar - makromolekulaning tuzilishini uglerod atomlari bilan birgalikda anorganik element atomlarining guruhlarini tashkil qiladi. O'z navbatida elementorganik polimerlar uch guruhga ajratiladi:

- 1) Asosiy zanjir anorganik elementlardan tashkil topgan bo'lib, ularning yonida organik element guruhlarini joylashadi;
- 2) Asosiy zanjir uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, yon zanjirda azot, kislorod, oltingugurt va galogenlardan boshqa elementlar bevosita uglerod atomlari bilan bog'lanadi;
- 3) Asosiy zanjir organik va anorganik atomlar guruhlaridan hosil bo'lgan polimerlar. Har qaysi sinflar o'z navbatida gomozanjirli va geterozanjirli polimerlarga ajratiladi.

Gomozanjirli polimerlarda asosiy zanjir bir xil element atomlaridan tashkil topgan bo'ladi.

Geterozanjirli polimerlarda esa asosiy zanjir turli xil element atomlaridan tashkil topadi. Polimerlarni gomozanjirli va geterozanjirli guruhlariga ajratganda yon guruhning tarkibi va tuzilishi hisobga olinmaydi. Masalan: polivinilasetatda asetil guruh $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}$ - yon zanjirda joylashgan.



Asosiy zanjir esa faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan; shuning uchun bu polimer to'yingan uglevodorodlarning gomozanjirli hosilasiga kiradi. Polietilenadipinatda esa murakkab efir guruhi $-\text{CO}-\text{O}-$ asosiy zanjirda joylashgan bo'ladi:



Shuning uchun bunday polimerlar kislorod saqlagan geterozanjirli polimerlar deyiladi.

Organik gomozanjirli polimerlar, odatda karbozanjirli polimerlar deyiladi. Ularda asosiy zanjir uglerod atomlaridan iborat. Karbozanjirli polimerlarning nomi dastlabki monomer nomining oldiga *poli-* qo'shimchasini qo'shish bilan tuziladi, masalan, etilendan olingan polimer polietilen, propilendan olingan polipropilen, akril kislotadan olingani esa poliakril kislotada deb ataladi. Barcha karbozanjirli polimerlar organik kimyodagi sinflanishga binoan organik birikmalarning yuqori molekulyar vakillari hamda shu birikmalarning hosilalari deb hisoblanadi va quyidagi sinflarga bo'linadi:

Gomozanjirli anorganik polimerlar faqat III - VI guruh elementlaridagina olingan. Anorganik ahamiyatga ega bo'lgan anorganik polimerlar davriy sistemaning IV va VI guruh elementlari polimerlaridir. Quyida ba'zi bir gomozanjirli anorganik polimerlarning nomlanishi va tuzilish formulasi keltirilgan:

19. 1 - jadval

Karbozanjirli yuqori molekullali birikmalarning sinflanishi

Nomlanishi	Formulasi
To'yingan uglevodorodlar	
Poliutilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$
Polipropilen	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2- \\ \end{array} \right]_n$
Polibutilen	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2-CH_2- \\ \end{array} \right]_n$
Polizobutilen	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2-CH- \\ \end{array} \right]_n$
Polistirol	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2-CH- \\ \end{array} \right]_n$
To'yingan uglevodorodlarning galoidli hosilalari	
Polivinilxlorid	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2- \\ \end{array} \right]_n$
Polivinilftorid	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2- \\ \end{array} \right]_n$
Polivinilidenxlorid	$[-CH_2-CCl_2-]_n$
Politetraftoretlen	$[-CF_2-CF_2-]_n$
Politriftorxloretilen	$[-CF_2-CFCl-]_n$
Spirtlar va ularning hosilalari	
Polivinilspirt	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2- \\ \end{array} \right]_n$
Poliiallil spirt	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2-CH- \\ \end{array} \right]_n$
Polivinilasetat	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH_2- \\ \end{array} \right]_n$
Aldegid va ketonlar	
Poliakrolein	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH=CH- \\ \end{array} \right]_n$
Polimetilakrolein	$\left[\begin{array}{c} \\ -C-CH=CH- \\ \end{array} \right]_n$

Polivinilmetilketon	$\left[\text{---} \text{C}(\text{CH}_3) = \text{C} \text{---} \right]_n$
Aminlar va nitrobirikmalar	
Polivinilamin	$\left[\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) \text{---} \right]_n$
Poliallilamin	$\left[\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) \text{---} \right]_n$
Kislotalar va ularning hosilalari	
Poliakril kislota	$\left[\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOH}) \text{---} \right]_n$
Polimetilakrilat	$\left[\text{---} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOCH}_3) \text{---} \right]_n$

Quyida ba'zi bir gomozanjirli noorganik polimerlarning nomlanishi va tuzilish formulasi keltirilgan:

Karbin (poliin, α -karbin) $[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$

Kumulen (polien, β -karbin) $[-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-]_n$

Polisilan $[-\text{SiH}_2-\text{SH}_2-]_n$

Poligerman $[-\text{GeH}_2-\text{GeH}_2-]_n$

Polisulfid $[-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-]_n$

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni *sopolimerlanish* jarayoni deyiladi; hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar esa, sopolimerlar deb ataladi. Sopolimerlar asosan choklangan, blok hamda payvandli sopolimerlarga bo'linadi.

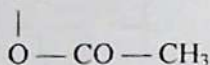
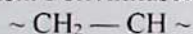
Nazorat savollari

1. Sirt taranglikning kelib chiqish sababi nimada?
2. Suyuqliklarning sirt tarangligi qaysi omillarga bog'liq?
3. Sirt faollik deb nimaga aytiladi?
4. Gidrofil va gidrofob moddalarga misol keltiring.
5. YuMB larning kichik molekulyar birikmalardan farqini izohlang.
6. YuMB ning turlarini sanab bering.
7. Sintetik va sun'iy polimerlar qanday farqlanadi?
8. YuMB makromolekularining tuzilishi qanday?
9. Sopolimerlanish jarayoni deb nimaga aytiladi?
10. Sopolimerlarning qanday turlari mavjud?

POLIMER MODDALARNING OLINISHI VA XOSSALARIGA OID MASALALAR YECHISH

1-masala. Polivinilasetatda asetil guruh qanday joylashgan va asosiy zanjir qaysi atomlardan tashkil topgan?

Yechish. Polivinilasetatda — asetil $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}$ - guruh yon zanjirda joylashgan.



Asosiy zanjir esa faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan; shuning uchun bu polimer to'yingan uglevodorodlarning gomozanjirli hosilasiga kiradi.

2-masala. Tarkibida kislorod saqlagan geterozanjirli polimerlarga misol keltiring.

Yechish. Polietilenadipinatda murakkab efir $-\text{CO} - \text{O} -$ guruhi asosiy zanjirda joylashgan bo'ladi: $\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{O} \sim$

Shuning uchun bunday polimerlar kislorod saqlagan geterozanjirli polimerlar deyiladi.

Mustaqil bajarish uchun mashqlar

1. Makromolekula strukturasi qanday parametrlar xarakterlaydi?
2. Qaysi polimerlarni organik, noorganik, elementorganik, gomopolimer va geterozanjirli polimerlar deyiladi?
3. Yuqori molekulyar birikmalar qanday tasniflanadi?
4. Yuqori molekulyar birikmalarning o'ziga xos xususiyatlarini ta'riflang.
5. Qanday polimerlarni sun'iy, sintetik va tabiiy polimerlar deyiladi? Misol keltiring.
6. Polimerlarning chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon to'rlariga ta'rif bering.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Ixtiyarova G.A., Eshmuhamedov M.A., Ismailov R.I., Urinov U.K. Organik kimyo. O'quv qo'llanma. - T.: 2020.- 235 b.
2. Turobjonov S.M., Eshmuhamedov M.A., Ismailov R.I., Urinov U.K. Organik kimyo. O'quv qo'llanma. - T.: 2020.- 270 b.
3. Ixtiyarova G.A. Organik kimyo. Elektron qo'llanma. 2016 y.
4. Abdushukurov A.K., Yuldasheva M.R. Organik kimyo fanidan laboratoriya ishlari. - T.: O'zMU. 2015. 48 b.
5. Mirziyoyev SH.M. "O'zbekiston Respublikasi Oliy Kengashiga 2019 yilgi asosiy vazifalar yuzasidan O'zbekiston Respublikasi Prezidenti murojaatnomasi". "Xalq so'zi" gazetasi. 2018 yil 29 dekabr soni № 271-272.
6. Shohidoyatov H.M., Xo'janiyozov H.O., Tojimuhamedov H.S. Organik kimyo. Darslik.T.: Fan va texnologiyalar, 2014.- 800 b.
7. Sobirov Z. Organik kimyo. - T.: Aloqachi. 2005. 396 b.
8. Eshmuhamedov M.A., Yodgorov N., Mo'minov Q., Abidov B.O., Muhiddinov X.X. Organik birikmalarning sinflanishi va nomenklaturasi. - T.: TDTU. 2008.
9. Eshmuxamedov M.A., Muminov K.M., Badriddinova F.M., Isroilova G.B., Maxmanov D. "Organik kimyo" fanidan o'quv-uslubiy qo'llanma. - T.: ToshDTU, 2014.-160 b.
10. T.W.Graham Solomons, Craig B. Scott A. Snyder. Organic chemistry. University of South Florida, Pacific Lutheran University, Columbia University. 2014.- p. 1255.
11. Qodirov X. E. Organik kimyodan ma'ruzalar matni.- T.: TKTI. 2018 y.
12. J.Clayden, N.Greeves and S.Warren. Organic Chemistry, 2nd Edition Oxford, 2012.
13. Traven V.F. Organicheskaya ximiya. V 2-x tomax. M.: IKS "Akademkniga", 2004.T.1.-727 s.,T.2.-582 s.
14. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar fizikasi va kimyosi.-T.: O'zbekiston, 2004.

MUNDARIJA

“Organik kimyo” faniga kirish. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi.....	5
Organik kimyoning nazariy asoslari.....	14
Gibridlanish. Molekula tuzilishini tasvirlash usullari.....	27
Izomeriya va uning turlari.....	28
Alkanlar.....	41
Alkanlar izomeriyasi, nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	42
Alkenlar.....	52
Alkenlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	53
Alkadienlar.....	64
Alkadiyenlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	65
Alkinlar.....	73
Alkinlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	75
Sikloalkanlar.....	88
Sikloalkanlarning izomeriyasi, nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	88
Aromatik uglevodorodlar.....	111
Aromatik uglevodorodlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	112
Uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	131
Gidroksihosilalar. Spirtlar. Glikollar.....	149
Spirtlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	151
Aromatik uglevodorodlarning gidroksilli hosilalari. Fenollar.....	156
Fenollarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	157
Karbonilli birikmalar. Aldegid va ketonlar.....	172
Aldegid va ketonlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	173
Karbon kislotalar. Dikarbon kislotalar.....	197
Aromatik karbon kislotalar.....	198
Karbon kislotalarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish. Aromatik karbon kislotalar.....	214
Azot saqlovchi organik birikmalar.....	215
Azot saqlovchi organik birikmalar(nitrobirikmalar, aminobirikmalar, diazo- va azobirikmalar)ning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	222
Aralash funksiyali birikmalar.....	223
Aralash funksiyali birikmalarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	241
Uglevodlar.....	242
Uglevodlarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	259
Aminokislotalar. Oqsillar.....	
Aminokislotalarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	

Geterosiklik birikmalar.....	260
Geterosiklik birikmalarning nomlanishi, olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	264
Sirt faol moddalar. Yuqori molekulyar birikmalar.....	265
Polimer moddalarning olinishi va xossalariga oid masalalar yechish.....	291
Foydalanilgan adabiyotlar.....	292

ORGANIK KIMYO

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
TERMIZ MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI**

O'.Ch.Axmedov, N.B.Choriyeva, M.J. Abduvaliyeva

ORGANIK KIMYO

(Kimyoviy texnologiya ta'lim yo'nalishi talabalari uchun o'quv qo'llanma)

**Muharrir: S. T. Xashimov
Musahhih: H. Zakirova
Sahifalovchi: A. Hidoyatov
Dizayner: A. Abdiahodov**

**Nashriyot litsenziyasi AI № 3676, 24.12.2020 Ofset qog'ozi.
Bosishga ruxsat etildi 14.02.2024. Format 60x84 1/16.
Garnitura «Times New Roman». Bosma taboq 20.0 Adadi
500 nusxa. Buyurtma №04.**

**«"MOHIRBEK-ZIYO" »mas'uliyati cheklangan jamiyati.
Toshkent shahri, Uchtepa tumani Farhod ko'chasi 58-uy**

ISBN 978-9910-9322-0-5



9 789910 932205