

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
СОҒЛИҚНИ САҚЛАШ ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ ФАРМАЦЕВТИКА ИНСТИТУТИ
ТОКСИКОЛОГИК, ОРГАНИК ВА БИОЛОГИК
КИМЁ КАФЕДРАСИ**

**“Organik kimyo” fanidan
“Sanoat farmatsiya”
fakulteti uchun ma’ruzalar
matni**

(3-4semestr)

Tuzuvchi: kimyo fanlari nomzodi,
dosent: Z.Osmanov

ТОШКЕНТ-2014

Ma'ruza matni №1

1. **Mavzu:** Kirish. Organik birikmalarning tuzilishi, fazoviy izomerlari, kimyoviy bog'lar va atomlarning o'zaro ta'siri
2. **Davom etishi** 2 saot
3. **Maqsad:** Organik kimyo fani, turkumlanishi, nomenklaturasi, kimyoviy bog'larning turlari, gibridlanish va elektron effektlar to'g'risida tushunchalar shakllantirish.

4. Reja:

Organik kimyo predmeti. Butlerovning tuzilish nazariyasi.

Organik birikmalarining uglerod skeleti va funksional guruxlar bo'yicha turkumlanishi.

Organik birikmalarining nomenklaturasi. Radikal, dastlabki struktura, xarakteristik guruh, o'rinbosar tushunchalari.

5. Kimyoviy bog'larning turlari. Kovalent bog'ning xarakteristikasi.
6. Gibridlanish.
7. Ochiq zanjirli ta'sirlashgan sistemalar.
8. Yopiq zanjirli ta'sirlashgan sistemalar. Aromatiklik kriteriyasi. Xyukkel qoidasi.
9. Induktiv va mezomer effektlar.
10. Organik Reaksiyalar va reagentlarning klassifikatsiyasi.

Adabiyotlar: 1. Primuxamedov I.M. "Organik ximiya", Meditsina., 1990y.

2. CHernix V.P., Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S. "Organicheskaya

ximiya" t.1, 1993, t.2, 1995, t.3. 1998, X., "Osnova".

«Organi kimyo» faning maqsad va vazifalari

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

Organik kimyoning alohida fan sifatida agralib chiqishiga quyidagilar sabab bo`lgan:

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

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

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

XVIII asrning ikkinchi yarimida M.V. Lomonosov va Lavuaz`elar, moddalar massasining saqlanish qonunini kashf etdilar. SHu vaqtdan boshlab kimyog`a kimyoviy taxlil, ya`ni modda tarkibini sifat va miqdor gihatdan aniqlash usuli kirib keldi.

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

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

XIX asrning boshlarida shved kimyog`ari Bertselius organik birikmalarni sifat va miqdor gihatidan tahlil qilish borasida ish olib boradi va buning natijasida

u shunday xulosaga keladi: organik moddalar inson, o'simlik va hayvon organizmlarida ilohiy kuch ta'sirida hosil bo'ladi.

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

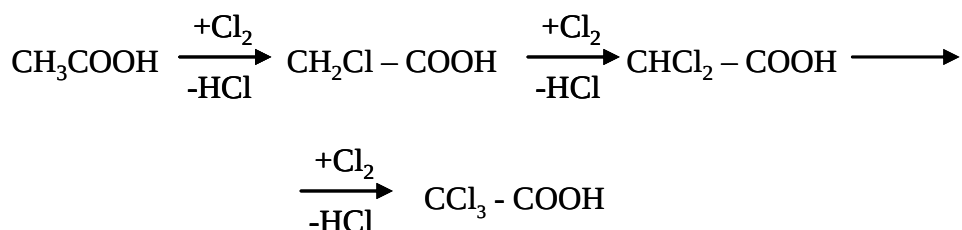
Nemis olimi Vyoler noorganik moddalardan foydalanib 1824 yilda shavel kislotani, 1828 yilda mochevinani sintez qildi. Rus olimi N.N. Zinin 1842 yilda avvallari o'simliklardan olinadigan anilinni sintez yo'li bilan oldi. 1845 yilda nemis olimi Kol'be sirka kislotani, 1854 yilda frantsuz olimi Bertlo yog'larni, 1961 yilda rus olimi A.M. Butlerov birinchi marotaba shakar moddalarni sintez usuli bilan oldi.

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

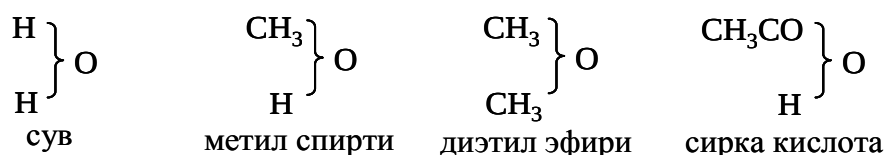
XIX asrning ikkinchi yarmilarida o'simlik, hayvon va inson organizmlarida uchraydigan juda ko'p moddalar sintetik usulda olinib boshlandi. Bu sintezlar natijasida olimlar organik moddalarning olinish jarayonlari kimyoning umumiy qonuniyatlarga bo'ysunishligini aniqladilar.

Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Dyuma, Bertselius, Libix) noorganik birikmalar oddiy radikallardan, organik birikmalar esa murakkab radikallardan (atom yoki atomlar guruhi) tashkil topgan bo'lib, bu radikallar kimyoviy jarayonlar natijasida bir birikma tarkibidan ikkinchi birikma tarkibiga o'zgarishdan o'tadi deb tushuntirdilar. Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib tarkibida benzoil radikali – $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}-$ bo'lgan benzoil aldegidini $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNO}$; benzoy kislotani – $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOON}$; benzoil xloridni $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCl}$ va boshqalarni agratib oldi.

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

O'zbekistonda ham keyingi yillarda kimyo fani va sanoati gurrakib o'sdi, ko'plab yangi zavodlar qurildi. SHu gumladan «Navoiyazot», CHirchiq «Elektroximprom» birlashmalari, Farg'ona furan birikmalari zavodi, Samarqand, Qo'qon o'g'it zavodlari va boshqalar kimyo sanoatimizning fahri hisoblanadi. 2000 yilning boshlarida yiliga 125 ming tonna etilen ishlab chiqara oladigan SHo`rtan gaz-kimyo magmuasi ishga tushirildi.

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

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

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

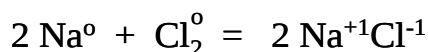
Kimyo fani va sanoatining rivoglanishi natijasida birikmalarni fizik-kimyoviy tekshirishning yadro va elektron para-magnit rezonansi, mass-spektroskopiya, infraqizil spektroskopiya, xromatografiya kabi yangi usullari yaratildi.

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

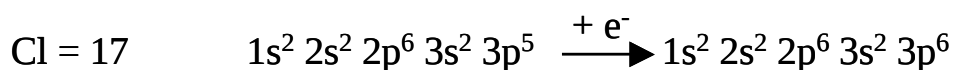
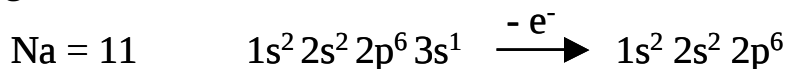
1.2. Kimyoviy bog'lanish turlari va ularning tabiati

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

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



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



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

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

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

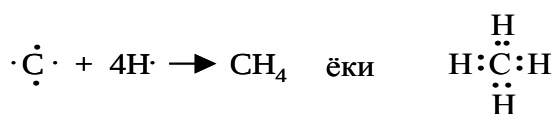
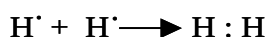


Vodorod atomining yadrosi s-elektron hosil qilgan sferik simmetrik elektron bulut bilan o'ralgan bo'ladi. Atomlar o'zaro ma'lum masofaga qadar yaqinlashganlarida ularning elektron bulutlari bir-birini qoplaydi, natijada ikkala yadroning markazlari orasida eng katta elektron zichlikka ega bo'lgan ikki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

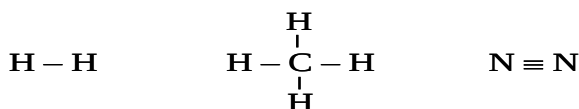
Kovalent bog'lanish vugudga kelishida atomlarning elektron bulutlari bir-birini qoplaydi. Bunda energiya aqralib chiqadi. Agar bir-biriga yaqinlashgan yadrolar orasidagi masofa 0,106 nm bo'lsa, u holda elektron bulutlar bir-birini qoplagandan so'ng bu masofa 0,074 nm ni tashkil etadi. Natijada inert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

Kovalent bog'lanishlarni turlicha ifodalash qabul qilingan:

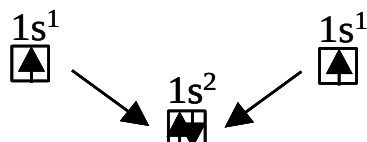
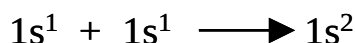
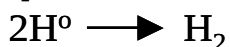
Elektronlar yordamida. Masalan:



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

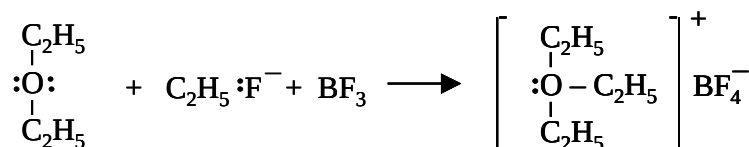


Kvant yacheykalari yordamida ifodalanganda, ikkita elektron bitta molekulyar kvant yacheyka hosil qilib birikadi:



Kovalent bogʻlanishning shakl koʻrinishlaridan biri – koordinatsion yoki donor-aktseptor bogʻlanish hisoblanadi. Bu holda kimyoviy bogʻlanish bir atomning ikki elektron buluti va boshqa atomning erkin orbitali hisobiga vugudga keladi. Masalan, ammoniy ioni hosil boʻlishida bogʻlanish ammiak molekulasidagi atomning boʻlinmagan (guftlashmagan) elektronlar gufti bilan vodorod ionidagi boʻsh 1s-orbitali hisobiga sodir boʻladi.

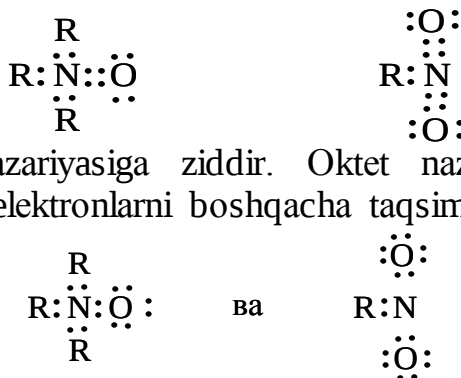
Organik birikmalar orasida koordinatsion bogʻlanish hosil qiluvchi moddalar koʻp uchraydi. Masalan, etilftorid, borftorid va dietilftorid orasidagi bogʻlanishda kovalent bogʻlanish kislota va ftorid orasidagi guftlashmagan elektronlar hisobiga sodir boʻladi:



BF_4^- – anionining hosil boʻlishi borftor orasidagi bogʻlanish, ftordagi guftlashmagan elektron hisobiga sodir boʻladi.

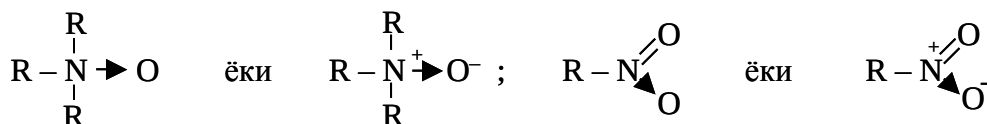
Organik moddalarning orasida shunday birikmalar ham uchraydiki, ularning molekulasida hosil boʻlishida bir vaqtda kimyoviy bogʻlanishning ikki turi – elektrovalent va kovalent turlari ishtirok etadi. Bogʻlanishning bu turiga semipolyar (yarim qutblangan) bogʻlanish deyiladi.

Agar nitrobirikmalar hamda uchlamchi amin oksidining elektron tuzilishini ifodalaydigan boʻlsak, bunda azot atrofida sakkizta emas, balki oʻnta elektron borligini koʻramiz.

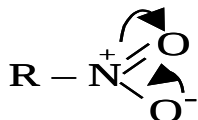


Bu esa oktet nazariyasiga ziddir. Oktet nazariyasi bagarilishi uchun yuqoridagi birikmalarda elektronlarni boshqacha taqsimlangan holda yozish talab etiladi:

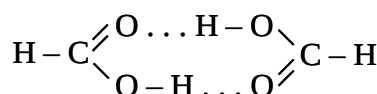
Bu birikmalarda azot atomi musbat, kislorod atomi esa manfiy zaryadga ega. Ularni quyidagicha ifodalash qabul qilingan:



Koʻpchilik hollarda esa nitrobirikmalar tuzilishini quyidagicha ham ifodalanadi:

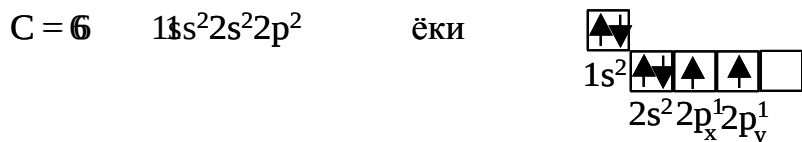


Vodorod bog'lanishning energiyasi juda kichik va $5 - 10$ kkal/mol' atrofida bo'ladi. Muzni esda tutib, H_2O taqriban 5% vodorod bog'lanish uziladi, $40^\circ C$ gacha qizdirilganda esa yarmidan ko'pi uziladi. Karbon kislotalarda vodorod bog'lanish bug'latilganda ham uziladi. $H_2C=CH-C(=O)OH$ taqriban 5 kkal/mol' atrofida dimer ko'rinishida mavjud bo'ladi:



The image shows two chemical structures. The left structure is 2-oxo-2-phenyl-1,3-dioxane-5-carboxylic acid, featuring a benzene ring attached to a six-membered ring containing two oxygen atoms and a carbonyl group. The right structure is a derivative of the same compound, showing a different arrangement of the six-membered ring and its substituents.

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


$$1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 \longrightarrow 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 \quad \text{ЁКИ}$$

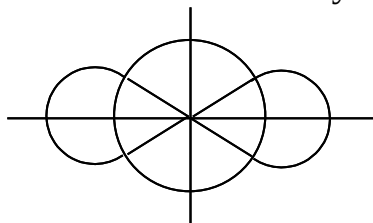
9

qoplanadi. Bu energiya balansi afzalligiga olib keladi, chunki u sistema energiyasining kamayishiga muvofiq keladi.

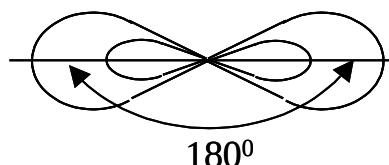
Uglerod atomidagi to'rtta guftlashmagan elektronlarning bulutlari bir-biridan farq qilishi kerak edi. Lekin tagriba ularning hammasi bir xil va bir-biriga nisbatan tetraedrik burchaklar ostida yo'nalganligini ko'rsatadi.

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

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



(s + p) – орбиталлар



гибридланган иккита
sp – орбиталлар

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

Qo'shbog'li birikmalarda, qo'shbog'dagi uglerod atomida bitta s- va ikkita r-orbittallar gibridlanib uchta tenglashgan orbittallar hosil qiladi. Bunga sp^2 -gibridlanish deyiladi. Bu orbittallar bir tekislikda 102° burchak ostida goylashadi. To'rtinchi r-orbittal gibridlanmagan va gibridlanmagan orbittallar tekisligiga tik goylashgan bo'ladi.

Etilen molekulasida ikkita uglerod atomi sp^2 -gibridlangan holatda bo'lib δ -bog'lanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomidagi boshqa ikki gibridlangan orbittallar vodorod atomlari bilan to'rtta δ -bog'lanish hosil qiladi. Foydalanilmay qolgan ikkita orbittal C va qolgan ikkita orbittal C va H atomlari goylashgan tekislikning ustidan va ostidan ikki marta bir-birini qoplaydi. r-Elektronlar bulutining bir-birini qoplashi natijasida π -bog'lanish vugudga keladi. Agar etan molekulasidagi uglerod atomining yadrolari orasidagi masofa 1,54 $\text{\AA}$ ($0,154 \text{ nm}$)

ga teng bo'lsa, etil molekulasida $1,34 \text{ \AA}^0$ ($0,134 \text{ nm}$) ga teng. δ -Bog'lanish energiyasi $355,5 \text{ kG/mol}$ ga teng, qo'shbog'ning energiyasi esa $606,7 \text{ kG/mol}$ ga teng. Ular bir-biridan $255,1 \text{ kG/mol}$ ga farq qiladi. Bu farq π -bog'lanishning energiyasiga to'g'ri keladi. π -Bog'lanish energiyasi δ -bog'lanish energiyasidan kichik bo'lgani sababli, bu bog'lanish kimyoviy jarayonlar vaqtida oson uziladi.

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

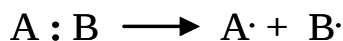
Uch bog' hosil bo'lishida uglerodning sp-gibridlanish holatida bo'lgan ikkita atomi δ -bog'lanish hosil qiladi. Har qaysi uglerod atomining ikkita r-orbitali bir-birini qoplashi natijasida ikkita π -bog'lanishlar vugudga keladi. Bu π -bog'lanishlar o'zaro tik ikki tekislikda goylashgan. Uch bilan bog'langan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

1.5. Organik birikmalar orasida boruvchi reaksiyalarning mexanizmi

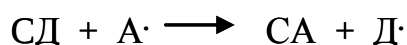
Kimyoviy jarayonlar vaqtida turli oraliq moddalarni hosil bo'lish yo'li kimyoviy jarayon mexanizmi deyiladi. Ko'p organik Reaksiyalar molekulalar, molekulalar bilan ionlar, molekulalar bilan erkin radikallar orasida sodir bo'ladi.

Reaksiyaga kiruvchi molekulalar Reaksiya vaqtida quyidagicha parchalanishi mumkin:

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



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



bunday Reaksiyani radikal almashinish mexanizmi bilan boruvchi Reaksiya deyiladi va R^* bilan belgilanadi.

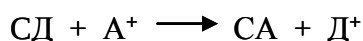
Erkin radikalli Reaksiyalar yorug'lik, yuqori harorat, turli birikmalarning parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan radikallar ta'sirida tezlashadi.

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

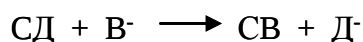
Geterolitik parchalanish: Bunda A va V tashkil etuvchilar orasidagi umumiy elektron guftini shu tashkil etuvchilardan biri tortib oladi. Natijada, elektron guftini tortib olgan tashkil etuvchi manfiy, o'z elektronini bergan tashkil etuvchi esa musbat zaryadga ega bo'ladi:



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



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



Reaksiyani nukleofil almashinish Reaksiyasi deyiladi, hamda S_N belgisi bilan ifodalanadi.

Ion almashinish yoki birikish Reaksiyalari quyidagi xususiyatlarga ega:

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

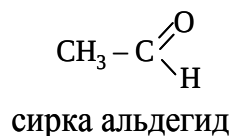
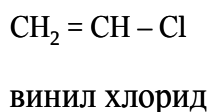
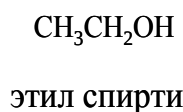
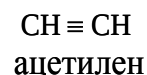
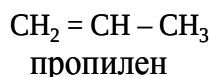
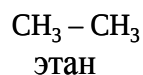
1.7. Organik birkmalarning sinflanishi

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

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

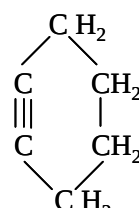
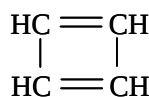
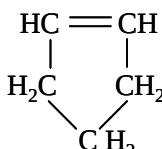
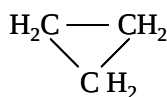
Quyida birikmalarning sinflariga misolar keltiramiz:

1. Ochiq zanjirli birikmalar:

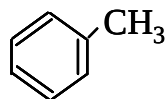


2. Karbosiklik birimalar:

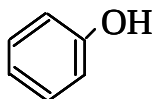
a) alisiklik birkmalar:



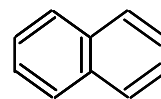
b) aromatik birikmalar



толуол

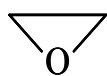


фенол

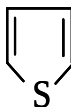


нафталин

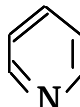
3. Geterosiklik birikmalar:



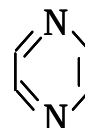
этилен оксид



тиофен



пиридин



пиразин

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

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

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

Organik birikmalarning muhim sinflariga quyidagilar kiradi:

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

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

Nazorat savollari

1. Radikallar nazariyasining ijobiy tomonlari va kamchiliklarini izohlab bering.

2. Organik moddalar tuzilishi haqidagi hozirgi zamon nazariyasining mohiyati nimalardan iborat?
3. Kimyoviy bog`lanishning qaysi turlarini bilasiz? Kovalent bog` tabiatini misollarda izohlang.
4. Uglerod atomining organik birikmalar hosil qilishidagi sp^3 , sp^2 , sp – gibridlanishning vugudga kelishi xaqida nimalarni bilasiz?
5. Organik moddalardagi izomeriya xodisasining qanday turlarini bilasiz? Misollarda izohlang.
6. Karbozanjir uzilmasdan boradigan Reaksiya turlariga misollar keltiring.
7. Karbozanjir uzilishi bilan boradigan Reaksiyalarga qaysi Reaksiyalar kiradi?
8. Radikal va ionli Reaksiyalar deb qanday Reaksiyalarga aytiladi? Misollar keltiring.
9. Organik Reaksiyalar noorganik Reaksiyalardan nimalar bilan farq qiladi?
10. Organik birikmalar tuzilishi haqidagi tiplar nazariyasi nimadan iborat? Siz qaysi tiplarni bilasiz? Misollar keltiring.

Tayanch so`z va iboralar

Radikallar nazariyasi, achchiq bodom moyi, tiplar nazariyasi, kovalent, duplet, oktet, valentlik, elektron spini, kovalentlik, gibridlanish gipotezasi, sp^3 - gibridlanish, tetraedrogonal burchak, sp^2 -gibridlanish, trigonal burchak, sp -gibridlanish, dipollar, dipol momenti, gomolitik agralish, geterolitik agralish, radikal mexanizm, ionli mexanizm, geterolitik yoki ionli mexanizm, nukleofil, nukleofil almashinish, elektrofil almashinish, elektrodonorlik, sistema ichki energiyasining o`zgarishi va kimyoviy o`zgarish tezligi, faollanish energiyasi, o`tish holati va faol komplekslar, alifatik

Ma'ruza matni №2

1.**Mavzu:** Tetragonal uglerod atomidagi radikal o`rin olish Reaksiyalari.

2.**Davom** etishi. 2 saot

3.**Maqsad:** Alkanlarning ta'rifi, izomeriyasi, konformatsiyasi, kimyoviy xossalari. Alkanlardagi elektrofil o`rin olish Reaksiyalari xaqida talabalarni bilimlarini shakllantirish.

4.**Rega:**

4.1 Alkanlarning nomenklaturasi, izomeriyasi va konformatsiyasi

4.2. Olinish usullari.

4.3. Kimyoviy xossalari.

4.3.1. Radikal o`rin olish Reaksiyasi, mexanizmi galogenlash, nitrolash va sulfolash Reaksiyalar misolida.

4.3.2. Oksidlanish Reaksiyalar.

4.3.3. Krekinglash.

5. Ishlatilishi.

6. **Adabiyotlar:** 1. Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina., 1990y.

2. CHernix V.P., Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S. "Organicheskaya

ximiya" t.1, 1993, t.2, 1995, t.3. 1998, X., "Osnova".

UGLEVODORODLAR

(alkanlar, parafinlar)

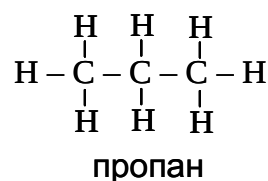
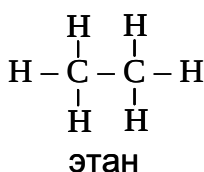
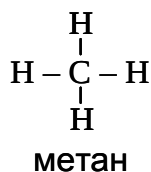
Uglevodorodlar deb uglerod va vodoroddan tashkil topgan organik birikmalarga aytiladi. Uglerod-uglerod orasidagi bog'lanishining xarakteri va uglerod bilan vodorodlar miqdoriy nisbatiga qarab ular to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarga bo'linadilar.

1. To'yingan uglevodorodlar (alkanlar)

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

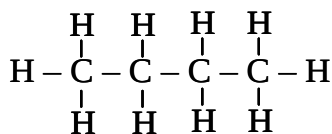
To'yingan uglevodorodlar C_nH_{2n+2} umumiy formulaga muvofiq keladigan gomologik qatorni hosil qiladilar. Bu erda $n=1,2,3 \dots$ va x.o. butun son.

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

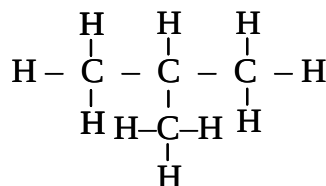


Bularning boshqa tuzilish formulalar yo'q.

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



бутан



изобутан

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

To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni	To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni
1-3	1	8	18
4	2	9	35

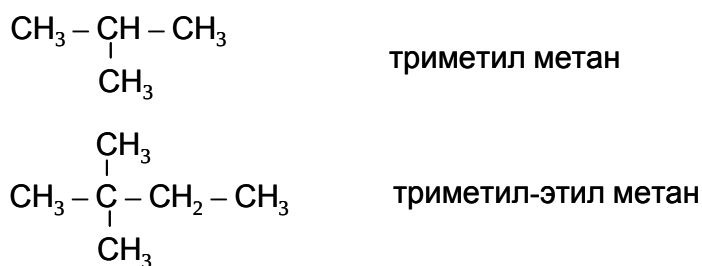
5	3	10	75
6	5	15	4347
7	9	30	4111846763

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

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

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

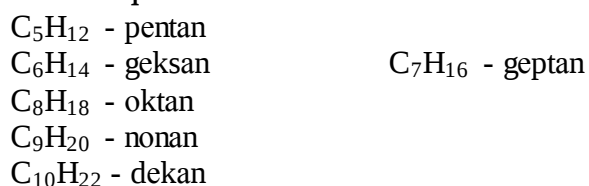
To'yingan uglevodorodlarning birinchi vakili metan bo'lganligi uchun qolganlari uning hosilasi deb qaraladi. Masalan:



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

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

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



va x.k.

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

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

CH_4 – metan - CH_3 – metil

C_2H_6 – etan - C_2H_5 – etil

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

$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$ пропил

$CH_3 - CH -$ изопропил
 |
 CH_3

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$ бутил

$CH_3 - CH_2 - CH -$ иккиламчи бутил
 |
 CH_3

CH_3
 $CH_3 - C -$ учламчи бутил
 |
 CH_3

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

$CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 3-метилгексан
 |
 CH_3

CH_3
 $CH_3 - CH - CH - CH_2 - CH_3$ 2-метил-3-этилпентан
 |
 $CH_2 - CH_3$

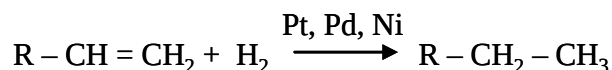
CH_3
 $CH_3 - CH - CH - CH_2 - CH_3$ 2-метил-3-изопропилпентан
 |
 $CH_3 - CH - CH_3$

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

a) Tabiiy birikmalardan agratib olish.

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

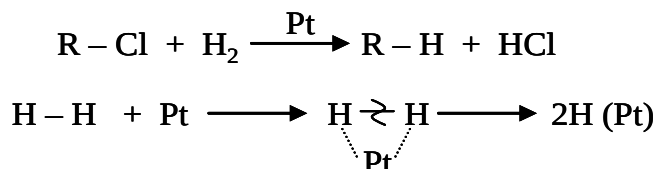
b) Sanoat usuli. Sanoatda to'yingan uglevodorodlarni SO va vodoroddan, neftni krekinlab, to'yinmagan uglevodorodlarga vodorod biriktirib olish mumkin.



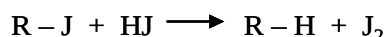
Katalizator sifatida CuO , Cr_2O_3 va boshqalar ishlatilganda vodorodni birikish jarayoni bosim ostida olib boriladi.

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

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



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

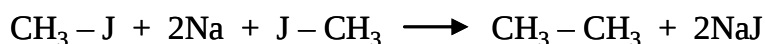


To'yingan uglevodorodlarni organik karbon kislotalarning natriyli yoki kaliyli tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qizdirish orqali ham olish mumkin (Kol'be Reaksiyasi):

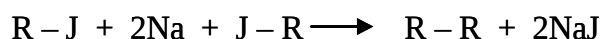


Bu Reaksiya dekarboksillash Reaksiyasi deyiladi.

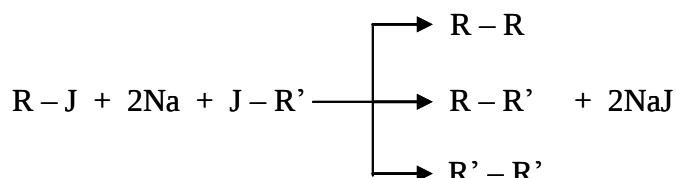
To'yingan uglevodorodlarni laboratoriyada olishda nemis olimi Vyurs kashf etgan usul katta ahamiyatga ega. Bu usul bilan uglevodorodlarni tuzilishini oldindan belgilangan holda hosil qilish mumkin. Bu Reaksiya to'yingan uglevodorodlarning galogenli – yodli, bromli ayrim hollarda esa xlorli hosilalari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



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

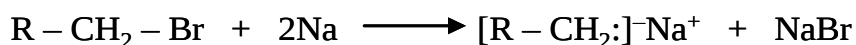


Agar Reaksiya uchun har xil tuzilishga ega bo'lgan galoid alkillar olinsa, uch xil uglevodorodlarning aralashmasi hosil bo'ladi, ya'ni

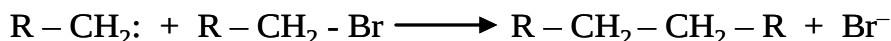


Bu Reaksiyaning mexanizmini rus olimi P.P. SHarigin o`rgangan bo`lib, bunga ko`ra Reaksiya ikki bosqichda boradi:

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



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



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

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

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

Fizik xossalari. To`yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari gazsimon,  $C_5H_{12}$  dan  $C_{16}H_{34}$  gacha suyuqlik,  $C_{16}H_{34}$  dan boshlab esa qattiq moddalardir. 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.

To`yingan uglevodorodlar suvda juda kam eriydilar.

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

YAMR-spektrlarida (yadro-magnit rezonansi) to`yingan uglevodorodlardagi turli protonlar  $0,5-2,0 \text{ m.d.}$  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.

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

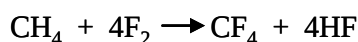
C-C orasidagi δ -bog`lanishni uzish uchun  $3500 \text{ kJ/mol}$  energiya talab qilinadi. C-H orasidagi bog`ni uzish uchun esa nisbatan katta 413 kJ/mol energiya

sarf etish talab etiladi. Lekin, shunga qarmay ko'pchilik Reaksiyalar C–H orasidagi bog'lanishning uzilishi, ya'ni vodorodning boshqa atom yoki atom gruppalariga 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 kontsentrlangan 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 kG/mol' energiya sarf etish kifoya. Buning natijasida nisbatan barqaror uglevodorod radikali hosil bo'ladi. Birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodoroni uzish uchun 423 kG/mol' energiya sarf etish kerak.

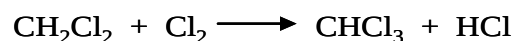
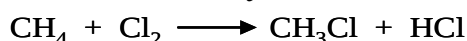
Almashinish Reaksiyalari radikal yoki ion almashinish mexanizmi bilan sodir bo'lishi mumkin. To'yingan uglevodorodlarning muhim kimyoviy xossalari misollar keltiramiz.

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



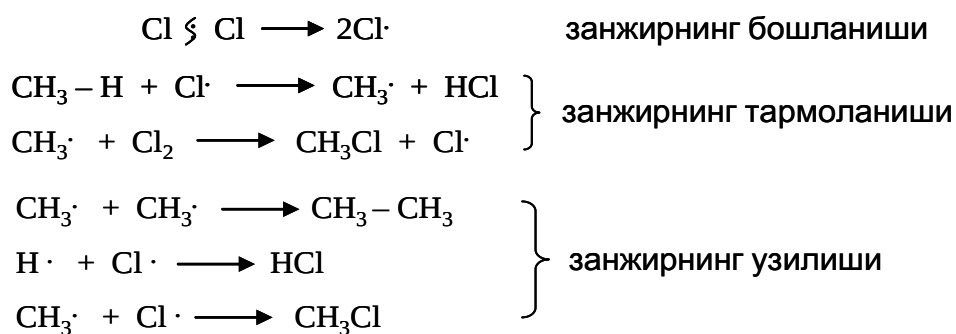
SHuning uchun bu Reaksiya sanoatda deyarli qo'llanilmaydi. Ftorlash inert gazlar yoki erituvchilar ishtirokida olib borilganda uglevodorodlarning ko'p ftorli hosilalarini olish mumkin. Bunda Reaksiyani xavfsiz o'tkazish imkoniyatiga ega bo'linadi. Xlor to'yingan uglevodorodlarga yorug'likda, 300⁰S haroratda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

Masalan, metanni xlorldash Reaksiyasi:

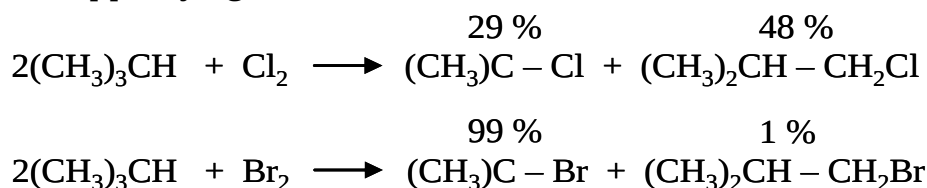


Xlorning metan bilan nur ta'siridagi Reaksiyasi portlash bilan ketadi.

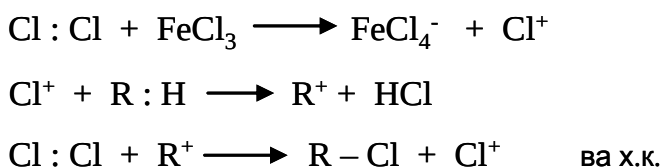
To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida (foto kimyoviy) xlorldash Reaksiyasi radikal zanjirli mexanizm bilan borishi isbotlangan. N.N. Semenov metanni xlorldash Reaksiyasi mexanizmi quyidagicha borishini tavsiya etgan:



Bromlash Reaksiyasi xlrlashga qaraganda oson va maqsadga muvofiq yo`nalishda boradi. Masalan, 2-metilpropanni fotokimyoviy xlrlash va bromlash Reaksiyalarini taqqoslaydigan bo`lsak:

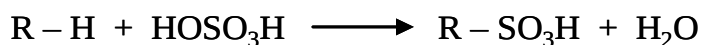


To`yingan uglevodorodlarni katalizatorlar – L`yuisning protonsiz kislotalari (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 va x.k.) ishtirokida xlrlash zanjirli ion mexanizmi bo`yicha sodir bo`ladi:



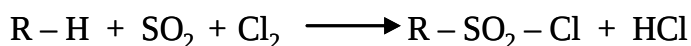
To`yingan uglevodorodlarning galogenli (ayniqsa, ftorlash va xlrlash) Reaksiyasi natijasida arzon sanoat mahsulotlari – erituvchilar, organik sintez uchun xom ashyolar va boshqalar olinadi.

Sulfoxlrlash va sulfooksidlash. Kntsentrangan 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:

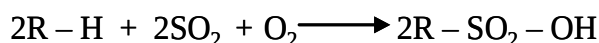


Alifatik sulfokislotalarning ahamiyati katta bo`lganligi sababli sulfokislotalarni olish usullari ishlab chiqarilgan. Bular sulfoxlrlash va sulfooksidlash Reaksiyalaridir:

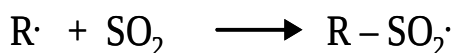
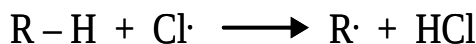
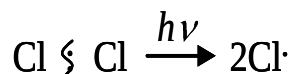
a) sulfoxlrlash



b) sulfooksidlash



Sulfoxlrlash 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:



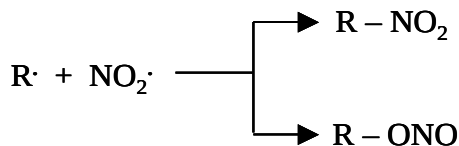
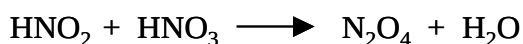
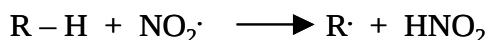
Alkansulfokislotalar va sulfoxloridlar sanoatda sintetik yuvuvchi vositalar, sirt aktiv moddalar olishda katta ahamiyatga ega.

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

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

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

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

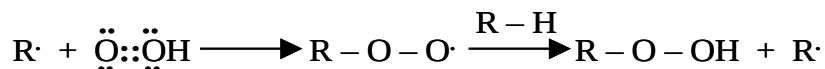


Alkanlarni nitrolash natijasida olinadigan nitrobirikmalardan erituvchilar, portlovchi moddalar va boshqalar sifatida foydalaniladi.

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

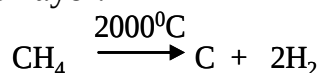
Hozirgi vaqtda alkanlarning oksidlanish jarayoni o'rganilgan. Neftdan olinadigan yuqori parafinlarni past haroratda yog' kislotalarigacha oksidlashning ahamiyati katta bo'lib, bu jarayon 150⁰S haroratda marganets birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida turli molekulyar massaga ega bo'lgan kislota aralashmasi, oksikislotalar, ketokislotalar, murakkab efirlar hosil bo'ladi.

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

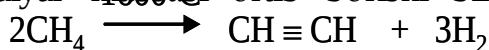


Peroksidlarning keyingi o'zgarishlari natijasida spirtlar, aldegidlar va ketonlar hosil bo'lishi mumkin. Qanday modda hosil bo'lishligi peroksiddagi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Uglevodorodlarning yuqori haroratda parchalanishi. To'yingan uglevodorodlar harorat ta'siriga chidamli. Metan 2000⁰S dan keyingina uglerod bilan vodorodga parchalana boshlaydi:



Nisbatan past harortda (1600⁰S) metan atsetilen va vodorodga parchalanadi: Uglevodorodning molekulyar massasi ortib borishi bilan parchalanish harorati pasayib boradi.



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

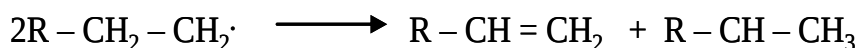


Parchalanish jarayonining mexanizmi murakkab bo'lib, u quyidagi bosqichlar orqali o'tadi deb faraz qilinadi.

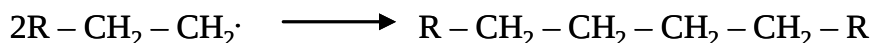
Misol uchun, $R-CH_2-CH_3$ uglevodorodni parchalanishini ko'radigan bo'lsak, unda dastlab $-CH_3$ gruppadan vodorod agralib chiqadi.

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

Radikallarni birikishi:

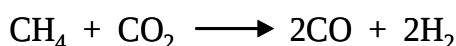


Qayta guruhlanish (disproportsiyanish):



va x.k.

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



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

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

Nazorat savollari

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

Tayanch so'z va iboralar

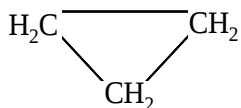
Uglevodorodlar, asiklik, karbosiklik uglevodorodlar va ularning hosilalari kimyosi, to'yingan uglevodorodlar, metan, gamologik qator, gomologlar, izomeriya hodisasi, izomerlar, tarixiy nomlanish, izotuzilish, ratsional nomlanish, amil, alkillar, birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi radikallar, rasmiy nomlanish, gidrogenlash, benzin-«sintin», Vyurs Reaksiyasi, dekarboksillash, Kol'be Reaksiyasi, geterolitik, gomolitik, kreking, piroliz, fraksion haydash, neft-gazi, gazolin-benzin, engil benzin, o'rtacha benzin, og'ir benzin, mazut, gudron, katalitik krekinglash, botqoq gazi, kon gazi, sintez gaz, izooktan, oktan soni.

2.5. Sikloalkanlar

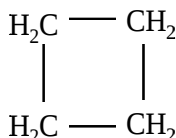
Sikloalkanlar kabosiklik birikmalar sinfiga mansub bo'lib, C_nH_{2n} umumiy formula bilan ifodalanadilar. Bu erda $n \geq 3$ bo'lishi shart. Sikloalkanlarni Sikloparafinlar yoki naftenlar deb ham ataladi.

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

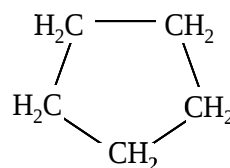
Masalan:



Siklopropan



Siklobutan

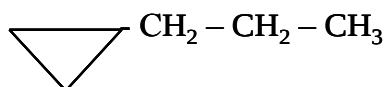


Siklopentan

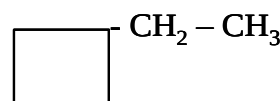
Sikloalkanlar izomerlarining soni tegishli teng uglerod atomlari tutgan alkanlar izomerlari sonidan bir necha marta ko'p. Bunga sabab, ularda struktura (tuzilish) izomeriyasi bilan bir qatorda izomeriyaning boshqa turlarini ham mavjudligidir.

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

Halqadagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



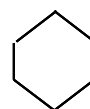
propilSiklopropan



etilSiklobutan

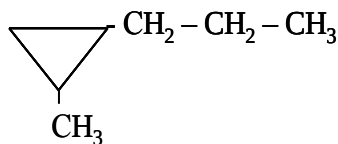


metilSiklopentan

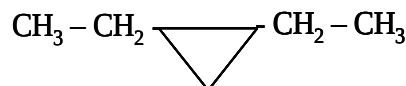


Siklogeksan

O'rinbyuosarlardagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:

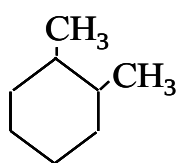


metilpropilSiklopropan

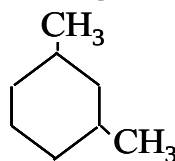


dietilSiklopropan

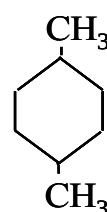
O'rinbosarlarning halqada tutgan o'rniga nisbatan izomeriya:



1,2-dimetil-



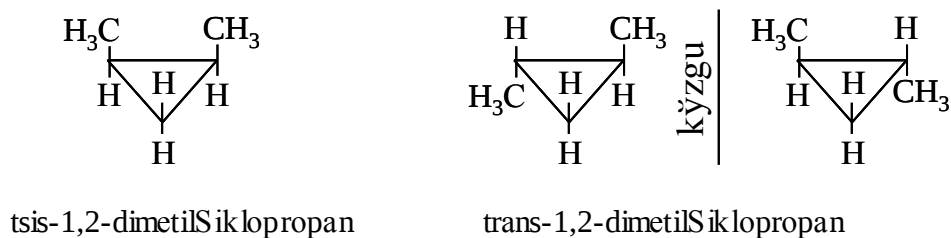
1,3-dimetil-



1,4-dimetil-

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

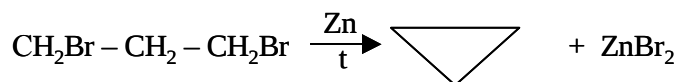
Masalan, buni 1,2-dimetil Siklopropan misolida ko'radigan bo'lsak:



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

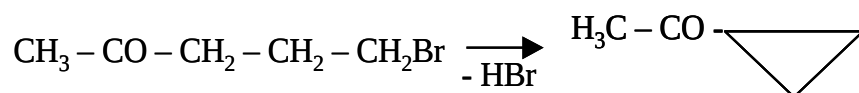
Olinish usullari. Sikloalkanlar neft tarkibida bo'ladi. Ularni sintetik usullar yordamida ham olish mumkin:

Digalogenalkanlardan galogen atomlarini rux metalli yordamida tortib olinganda Sikloalkanlar hosil bo'ladi:

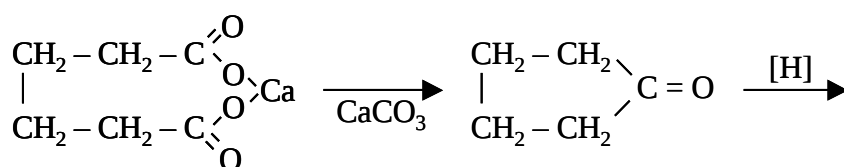


Bu usulda uch atomli Sikloalkanlar oson hosil bo'ladi.

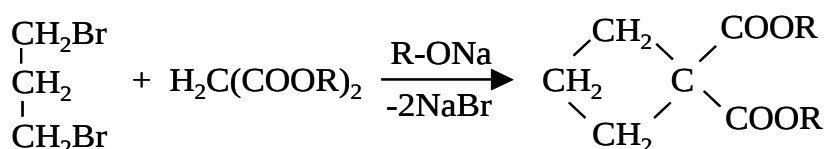
Galogenkarbonilli birikmalardan galogenvodorodni tortib olish orqali Sikloalkanlar olinadi:



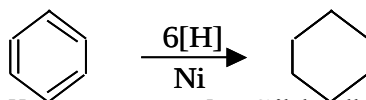
Ikki asosli karbon kislotalar kal'tsiyli yoki bariyli tuzlarini quruq haydash va hosil bo'lgan siklik ketonni qaytarish orqali Sikloalkanlar olinadi.



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

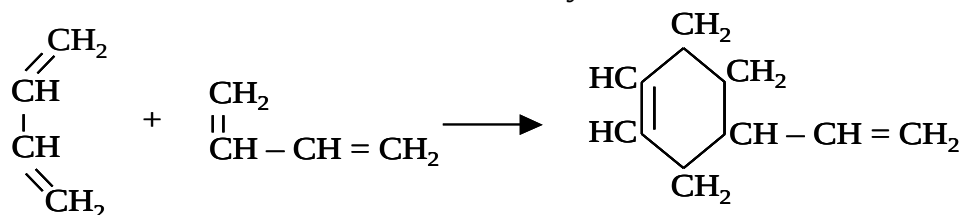


Sikloalkanlar sanoatda asosan aromatik uglevodorodlarni katalitik qaytarish, atsetilen yoki dien uglevodorodlaridan olinadi:

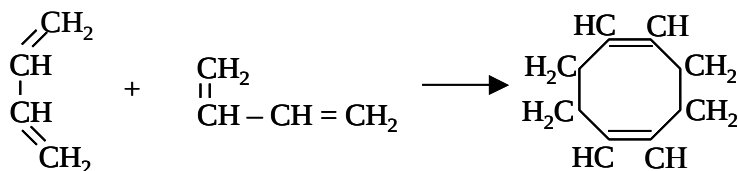


Aromatik uglevodorodlarni qaytarib Sikloalkanlar olish jarayoni 200-300 atm bosimi ostida boradi.

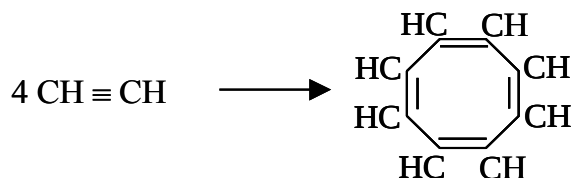
Dien uglevodorodlaridan foydalanib 6 va 8 a'zoli Sikloalkanlarni olish mumkin. 6 a'zoli siklik birikmalar dien sintezi yordamida olinadi:



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



Atsetilen nikel' va kobal't karbonillari katalizatorligida o'zaro birikib Siklooktatetraenni hosil qiladi. Bu jarayonni nemis olimi Reppe o'rgangan.

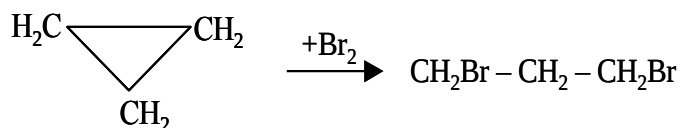


Keyingi yillarda pol'shalik olimi Rugechka ikki asosli karbon kislotalarning toriyli tuzlarini quruq xaydash orkali halqasida 30 va undan ortiq uglerod atomi saqlagan yopiq zanjirli birikmalarni sintez qilib oldi.

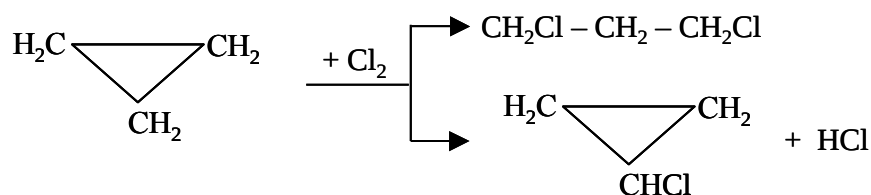
Fizik xossalari. Sikloalkanlarning dastlabki vakillari gazsimon, Siklopentandan boshlab suyuqlik. Ularning qaynash, suyuqlanish haroratlari, zichliklari tegishli teng sonli alkanlarnikiga nisbatan katta. Halqadagi uglerodlarning soni ortib borishi bilan Sikloalkanlarning qaynash haroratlari ortib boradi.

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

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

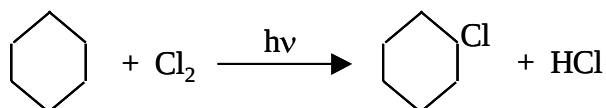


Siklopropanni xlorlash Reaksiyasida 1,3-dixlorpropan bilan birga xlor Siklopropan ham hosil bo`ladi:

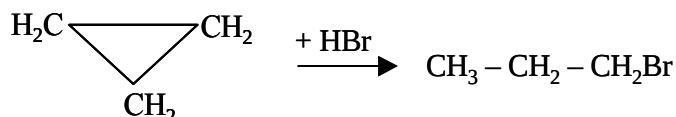


Siklobutan va uning gomologlari brom bilan qiyinchilik bilan yuqori haroratda Reaksiyaga kirishadilar.

Siklopentan va Siklogeksanga galogenlar bilan ta'sir etilganda, halqa ochilmaydi va almashinish Reaksiyasi sodir bo`ladi.

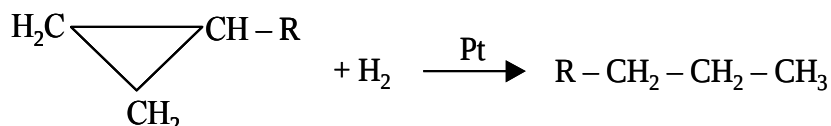


Galoidvodorodlar ta'siri. Siklopropan va Siklobutanga galoidvodorodlar, ayniqsa vodorod bilan ta'sir etilganda birikish Reaksiyasi sodir bo`ladi va halqa ochiladi:



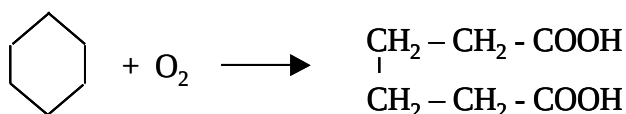
Yuqori a'zoli sikllar galoid vodorodlar bilan Reaksiyaga kirishmaydilar.

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



Siklobutanga vodorodning birikishi Siklopropanga nisbatan yuqori haroratda boradi. Yana ham yuqori haroratda vodorod Siklopentanga ham birikishi mumkin.

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



Bu Reaksiya yordamida neft tarkibida uchraydigan Siklogeksandan foydalanib kaprolaktam, naylon-4,6 va geksametilendiamin uchun zarur bo`lgan adipin kislota olinadi.

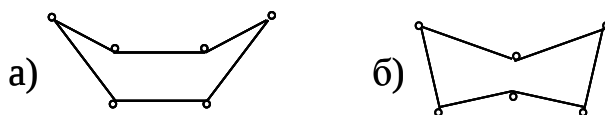
Nitrolash. 5 va yuqori a'zoli sikllarni nitrolash to'yingan uglevodorodlarni nitrolashdagi kabi yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kislota yordamida amalga oshiriladi.

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

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

Bayerning kuchlanishlar nazariyasi katta halqalarning mavjud bo'lishligini inkor qiladi. Lekin hozirgi kunda tuzilishida 30 dan ortiq uglerod bo'lgan yopiq zanjirli birikmalar sintez qilib olingan va ular o'ta barqaror birikmalar ekanligi aniqlangan.

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



Siklogeksan molekulasining konformatsion modeli.

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

Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Sikloalkanlar orasida metilSiklopentan va Siklogeksanning ahamiyati kattadir. MetilSiklopentan katalizator, bosim va harorat ta'sirida Siklogeksanga aylantiriladi. Siklogeksandan esa Siklogeksanon va adipin kislota olinadi. Siklogeksanon va adipin kislotalar asosida geksametilendiamin, kaprolaktam, kapron va neylon-4,6 tolalari olinadi.

Ma'ruza matni №3

1.**Mavzu:** To'ynmagan birikmalarda elektrofil birikish Reaksiyalari, mexanizmi. Alkinlarning va alkadienlarning Reaksiyaga kirish qobiliyati..

2.**Davom** etishi. 2 saot

3.**Maqsad:** Talabalarni to'ynmagan birikmalar reaktsion qobiliyati bilan tanishtirish,

Elektrofil birikish Reaksiya mexanizmini
tushintirish.

4.**Reja:**

4.1. Alken, alkin va alkadienlarning tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2. Alken, alkin va alkadienlarning olinish usullari..

4.3. Alken, alkin va alkadienlarning kimyoviy xossalari.

4.4. . Galogenlash. Reaksiya mexanizmi.

4.5. Hidrogalogenlash.

4.6. Gidratlanish.

4.7. Oksidlanish.

4.8. Polimerlanish.

5. **Adabiyotlar:** 1. Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina., 1990y.

2. CHernix V.P., Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S. "Organicheskaya

ximiya" t.1, 1993, t.2, 1995, t.3. 1998, X., "Osnova".

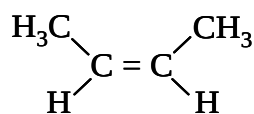
To`yinmagan uglevodorodlar Etilen uglevodorodlari (alkenlar, olefinlar)

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

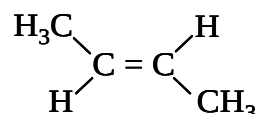
To`yinmagan uglevodorodlar asosan bitta qo`shbog`li – etilen, ikkita qo`shbog`li – dien va uch bog`li – atsetilen uglevodorodlariga bo`linadilar.

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

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



цис-бутен-2



транс-бутен-2

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

Etilen uglevodorodlarini ham uch xil nomenklaturada nomlash qabul qilingan.

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

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ - etilen

$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ - propilen

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

$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$ - metiletilen

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

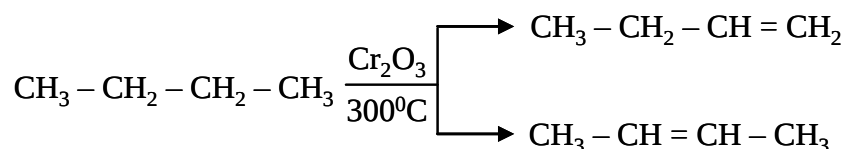
Алкенларнинг формуласи	Эмпирик номенклатурадаги номи	Рационал номенклатурадаги номи	Систематик номенклатурадаги номи
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	этилен	этилен	этен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	пропилен	метилэтилен	пропен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	бутилен	этилэтилен	бутен-2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$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

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

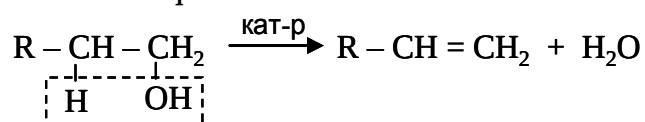
Olinish usullari. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan C_6H_{12} dan $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ gacha bo'lganlari agratib olinadi.

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

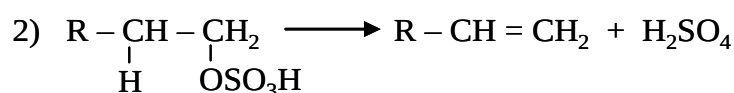
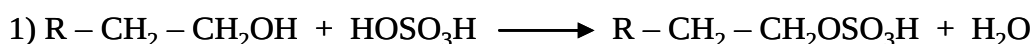
Sanoatda etilen uglevodorodlari asosan to'yingan uglevodorodlardan vodorodlarni tortib olish (degidrogenlash) orqali olinadi. Bu jarayonda katalizator sifatida xrom oksidi ishlatiladi:



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

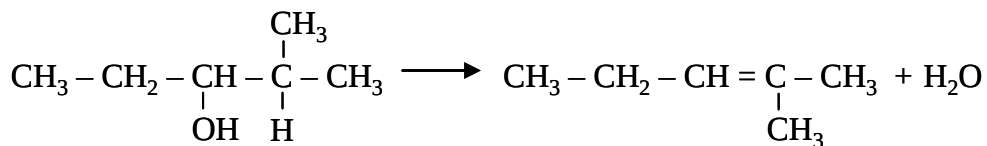


Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat va fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor-(V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug' fazada o'tkaziladigan bo'lsa, katalizator sifatida alyuminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislota katalizatorligida o'tkazilganda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



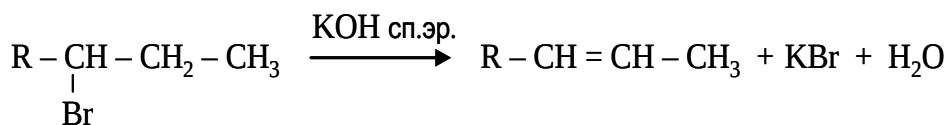
Bu jarayonda suv eng oson uchlamchi, so`ngra ikkilamchi va birlamchi spirtlardan agralib chiqadi. Uchlamchi spirtlardan suv sulfat kislota bilan qo`shib haydalganda ham agrala boshlaydi.

Spirtlardan suvning agralib chiqishi Zaytsev qoidasiga binoan boradi, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan agraladi, ya'ni:

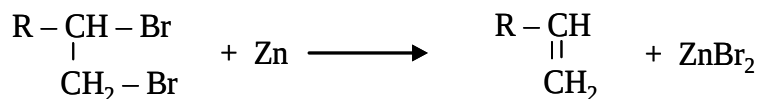


Spirtlardan suvni tortib olish jarayonida hosil bo`ladigan etilen uglevodorodi izomerlanishi mumkin. SHuning uchun bu jarayonni o`tkazilganda bitta uglevodorod emas, balki uglevodorodlar aralashmasi hosil bo`ladi.

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

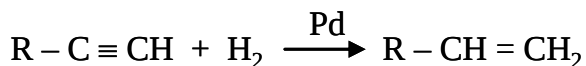


Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning ikki galogenli hosilalaridan ham olish mumkin:



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

Etilen uglevodorodlarini atsetilenga palladiy katalizatorligida vodorod biriktirib olish mumkin:



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

Fizik xossalari. Gomologik qatorning dastlabki to`rt vakili gazsimon 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.

TSis-izomerlari trans-izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar.

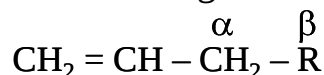
Olefinlarning zichligi birdan kichik, lekin tegishli parafinlarnikidan katta. Olefinlar suvda oz eriydilar, lekin ularning eruvchanligi parafinlarnikiga qaraganda

yuqori. Ular ayrim og'ir metallar tuzlari eritmalarida (Cu_2Cl_2 , Pt va x.o.) yaxshi eriydilar va ular bilan kompleks birikmalar hosil qiladilar. Ular uchun infraqizil spektrlar xarakterli 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 $190\text{--}200\text{ nm}$ li to'lqin uzunligida yutadilar.

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

Kimyoviy hususiyatlari. 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 goylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

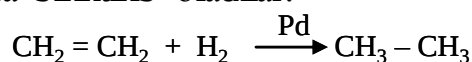


Birikish Reaksiyalarida qo'shbog' elektronlarining donori hisoblanganligi sababli, bu Reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi.

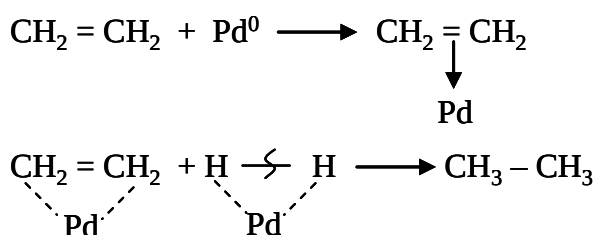
Etilen uglevodorodlarining muhim kimyoviy hususiyatlariga misollar keltiramiz.

Birikish Reaksiyalari.

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

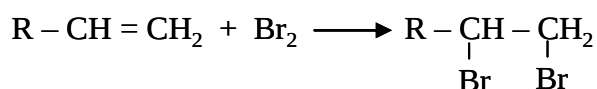


Bunda etilen uglevodorodi katalizator yuzasida yutilib π -bog'larning uzilishi osonlashadi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H – H orasidagi bog'lanish bo'shashadi.



Etilenning gomologlari etilenga qaraganda vodorodni oson biriktirib oladilar.

Galogenlash. Olefinlar galogenlarni oson biriktirib oladilar:

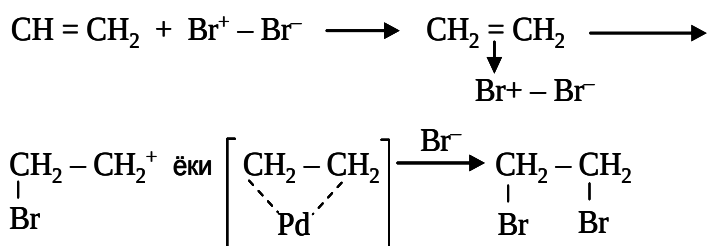


Galogenlash jarayonining tezligi galogenning tabiatiga bog'liq, galogenlash Reaksiyasi fluor bilan olib borilganda jarayon portlash, yonish bilan boradi. Galogenlar olefinlarga radikal yoki ionli mexanizm bo'yicha birikishi mumkin.

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

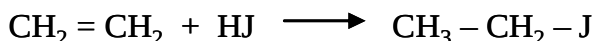
Galogenlarni etilen uglevodorodlariga ionli mexanizm bo'yicha birikishi elektrofil birikish mexanizmi bo'yicha boradi.

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

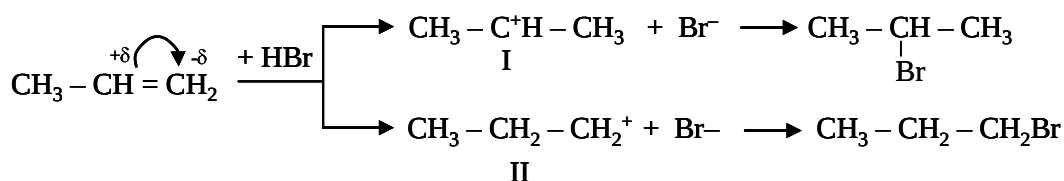


Etilen uglevodorodiga Br^+ ni birikish bosqichining tezligi eng kichik bo'lganligi uchun bu Reaksiyani elektrofil birikish bilan boruvchi Reaksiya deyiladi.

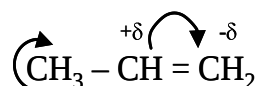
Gidrogalogenlash. (galoid vodorodlarning birikishi). Etilen uglevodorodlari galoid vodorodlarni biriktirib olib, galoid alkilarni hosil qiladilar. Reaksiya vodorod yodid bilan juda oson boradi.



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

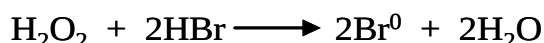


I kationning hosil bo'lishi II kationining hosil bo'lishiga qaraganda oson, chunki nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgan etilen uglevodorodlarida elektron bulutining zichligi quyidagi ko'rinishda siljigan bo'ladi:

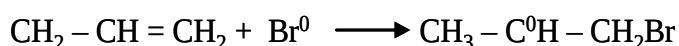


SHuning uchun dastlab vodorod kationlari elektron bulutiga nisbatan zich bo'lgan chekkadagi uglerod atomlariga borib birikadi.

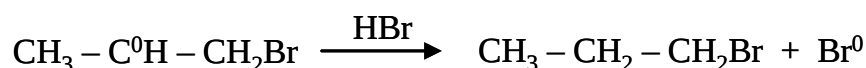
Agar Reaksiya peroksidlar ishtirokida olib borilsa, birikish Markovnikov qoidasiga teskari tartibda boradi (Karashning peroksid effekti). Peroksid birikmalar ta'sirida galoid vodorodlardan galogenlarning radikallari hosil bo'ladi:



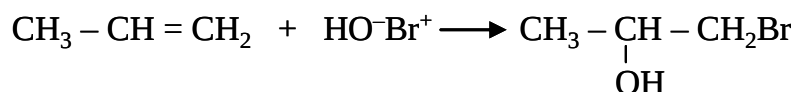
Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



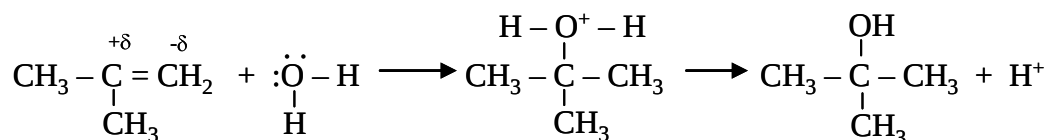
Bu oraliq modda Reaksiyani davom ettirib oxirgi moddani hosil qiladi:



Gipogalogenlash. Olefinlarga gipogalogenlarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga nisbatan boradi:



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

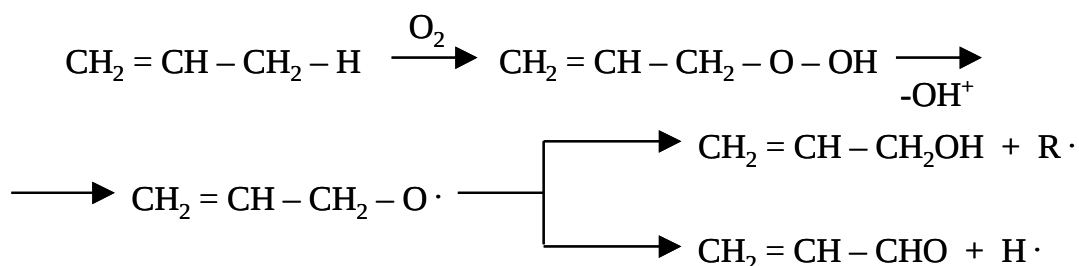


Olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, Reaksiya shunchalik oson boradi va sulfat kislotaning kontsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Masalan, etilenga suvni biriktirishda 96 – 98%-ni, propilenga suvni birikishida 75-80%-li sulfat kislota ishlatilsa, izobutilen suvni 34-50%-li sulfat kislota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

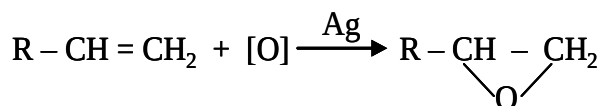
Hozirgi kunda sanoatda etil spirtining katta miqdori shu usul bilan olinmoqda. Katalizator sifatida sulfat kislota ishlatish qiyinchilik tug'dirgani uchun keyingi vaqtlarda jarayonni geterogen (qattiq) katalizator ishtirokida o'tkazilmoqda.

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

Olefinlar havo kislorodi bilan katalizatorlar (vismut, molibden, vanadiy oksidlari) ishtirokida yuqori harorat (380 – 450⁰S) da oksidlanishi natijasida to'yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, propenning oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:

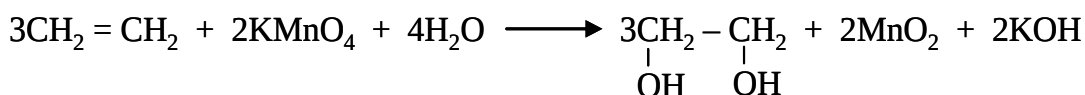


Oksidlanish kumush katalizatorligida havo kislorodi bilan olib borilganda epoksid birikmalar hosil bo'ladi:

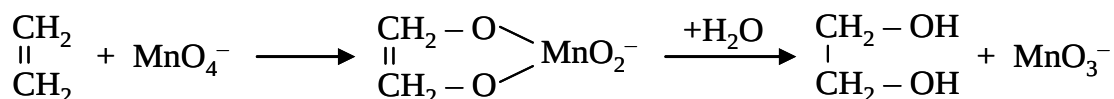


Bu erda kumush katalizatori molekula holatidagi kislorodni atomar holatga o'tkazish uchun xizmat qiladi.

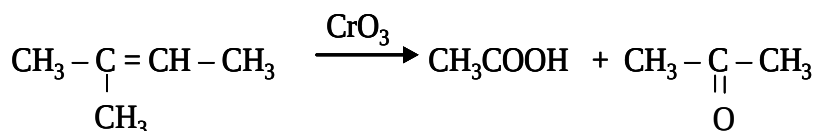
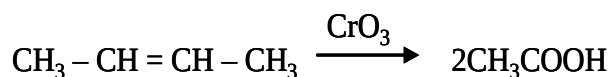
Kaliy permanganatning suvdagi eritmasi olefinlarni ikki atomli spirtlarga oksidlaydi:



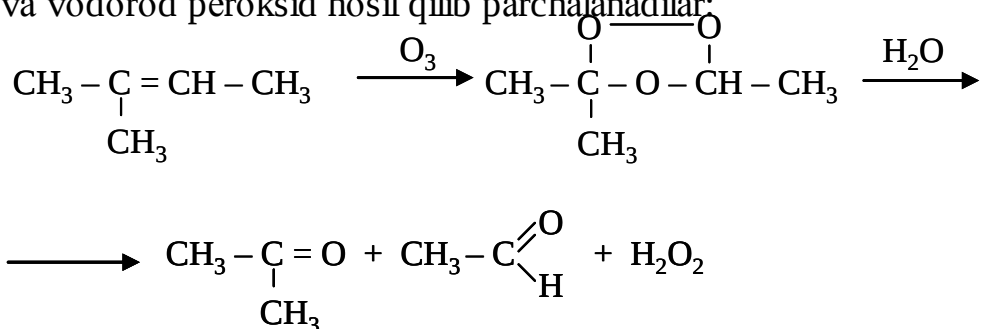
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



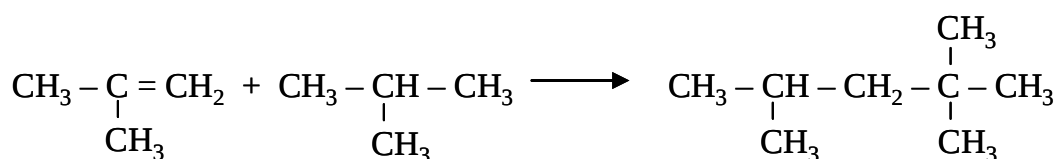
Ozonlash Reaksiyasi. Bu Reaksiya olefinlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega. Olefinlarga ozon bilan ta'sir etilganda ozon qo'shbog'ga borib birikib ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, salgina tashqi ta'sir etishi natijasida portlaydilar. Ularga suv bilan ta'sir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



Bu Reaksiya vaqtida aldegidlarni hosil bo'lgan vodorod peroksid kislotalargacha oksidlashi mumkin.

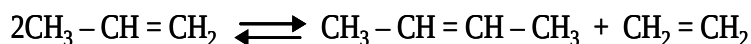
Alkillash. Turli organik birikmalar molekulariga uglevodorod qoldiq (alkil)larini kiritish alkillash Reaksiyasi deyiladi.

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



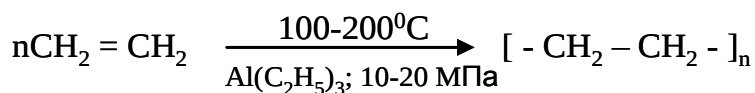
Qayta guruhlanish. Olefinlar katalizator ishtirokida qayta guruhlanish Reaksiyalariga kirisha oladilar.

Masalan:

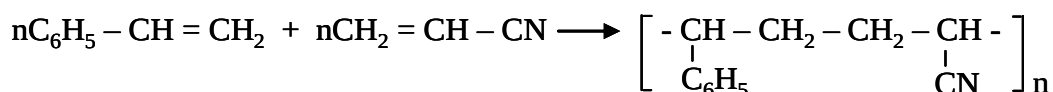


Polimerlanish. Oddiy molekulalarning o'zaro birikib, yuqori molekuli birikmalar hosil qilishiga polimerlanish Reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekulalar ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekulalar ishtirok etsa sopolimerlanish (kopolimerlanish),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

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



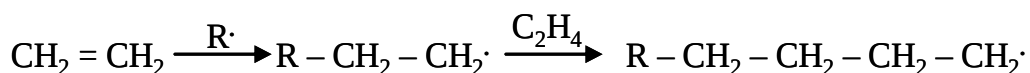
Sopolimerlanishga vinil benzol (stiro) bilan akrilonitrilni polimerlanishi misol bo'ladi.



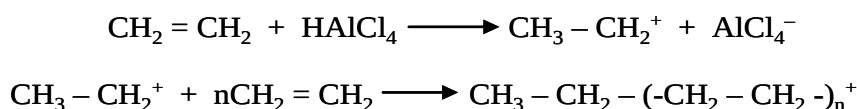
Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin.

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

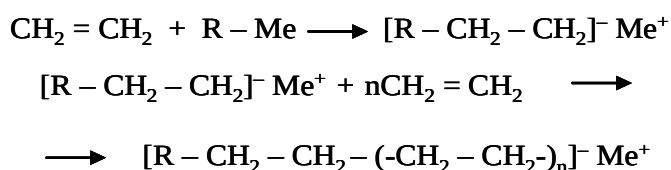
Hosil bo'ladigan radikallar oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



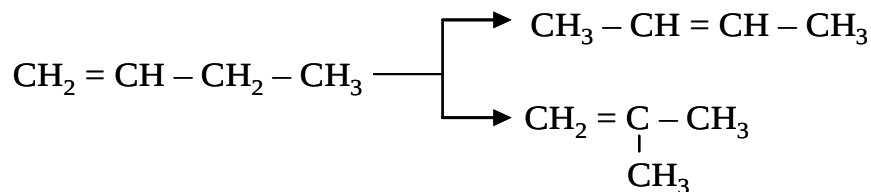
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilennig HCl va AlCl_3 ishtirokidagi polimerlanishni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



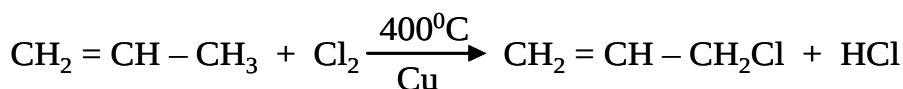
Ishqoriy metallar, metalloorganik birikmalar va boshqalar ishtirokida olefinlar anionli polimerlanadilar:



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

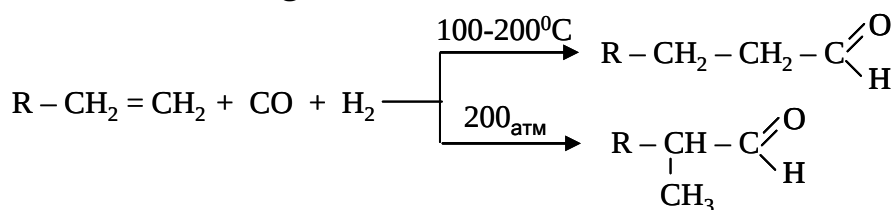


Almashinish Reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekulalar bilan almashinish Reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunda almashinish qo'shbog'ga nisbatan α -holatda goylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

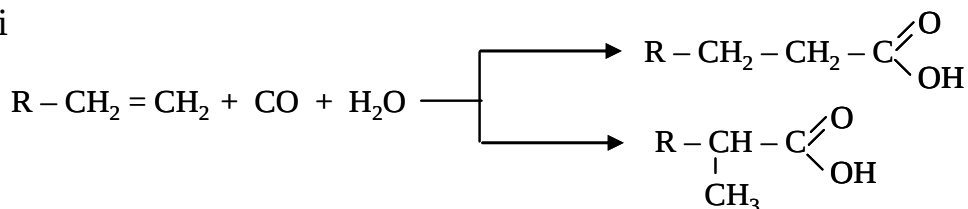


Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Oksosintez. Olefinlarning eng qimmatli xususiyatlaridan biri uglerod oksidi bilan vodorod, suv ishtirokida birika olishi hisoblanadi. Bu Reaksiyaga oksosintez deb ataladi. Reaksiya yuqori bosim (100 – 500 atm), harorat (100 – 500⁰S) va kobal't karbonili katalizatorligida boradi:



yoki



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

Nazorat savollari

1. Alkenlardagi qo'shbog' uzunligi va uning tabiati haqida nimalarni bilasiz?
2. Nima sababdan bir xil sondagi uglerod saqllovchi alkenlarda izomerlar soni alkanlarga nisbatan ko'p? Misollar keltiring.
3. Alkenlarda tsis-va trans- izomerlarning hosil bo'lishiga asosiy sabab nima?
4. Alkenlar kimyoviy xossalardagi Markovnikov qoidasi va Harash effektini misollarda tushuntiring.
5. Spirtlarni degidratlash paytida qaysi hollarda alken va qaysi holda efir hosil bo'ladi?

6. Hidrogenlashda ishlatiladigan «Reney nikel» katalizatori haqida nimalarni bilasiz?
7. Nima uchun Pt va Pd lar eng samarador gidrogenlash Reaksiyasi katalizatori hisoblanadi?
8. Ozonlash Reaksiyasi nima va uning qanday amaliy ahamiyati bor?
9. Alkenlarning polimerlanish Reaksiyalari qaysi mexanizmlar bilan boradi? Misollar keltiring.
10. Polietilen qaysi usullar bilan olinadi? O'zbekistonda polietilen ishlab chiqarish haqida nimalarni bilasiz?

Tayanch so'z va iboralar

Stereoizometriya yoki geometrik izomeriya, gidrogalogenlash, Markovnikov qoidasi, «pereoksid effekti», gidratatsiya, Vagner Reaksiyasi, Prilegaev Reaksiyasi, ozonid, polimerlanish Reaksiyasi, monomerlar, radikal bosqichli polimerlanish, kation polimerlanish, karbokation, anion polimerlanish, sopolimerlanish, sopolimer, ingibitor, etilen, propilen, butilenlar.

Dien uglevodorodlari (alkadienlar)

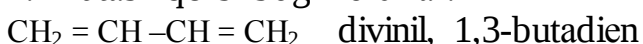
Dien uglevodorodlarining tuzilishida qo'shbog' ishtirok etadi. Ularning umumiy formulalari C_nH_{2n-2} bilan ifodalanib, $n \geq 3$ sharti qoniqtirilishi shart.

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

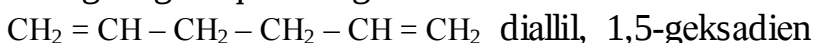
1. Qo'shbog'lari ketma-ket keladigan (qo'shbog'lari yig'ilgan) dienlar:



2. Tutash qo'shbog'li dienlar:



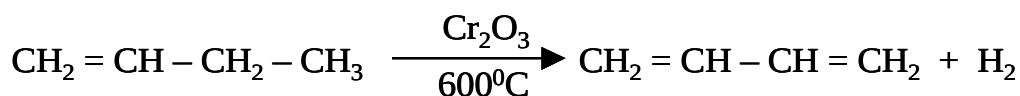
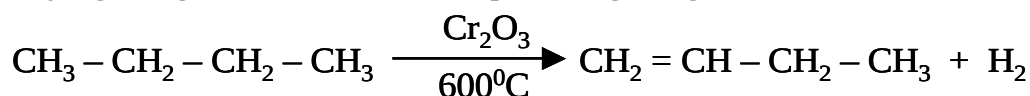
3. Agratilgan qo'shbog'li dienlar:



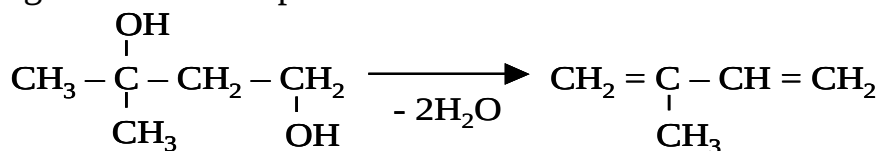
Dien uglevodorodlari orasida tutash qo'shbog'li dienlarning ahamiyati katta. Ular sintetik kauchuk va boshqa qimmatli birikmalar olishda ishlatiladi. Quyida biz tutash qo'shbog'li dienlarning olinish usullari, xossalari va ishlatilishi bilan tanishib chiqamiz.

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

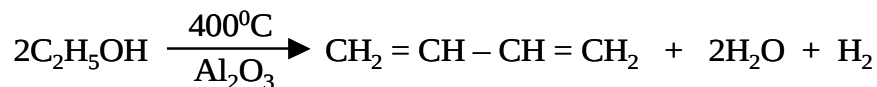
To'yingan uglevodorodlarni bosqichli degidrogenlash:



To'yingan ikki atomli spirtlardan suvni tortib olish:

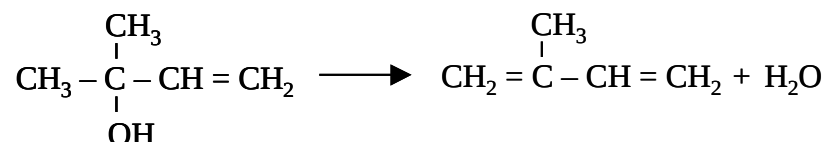
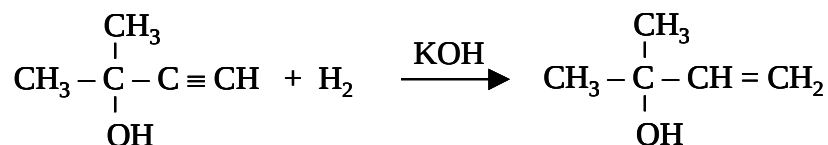
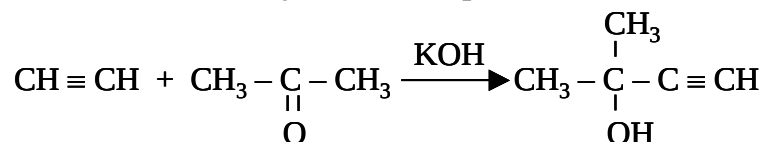


Etil spirtidan olish:



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

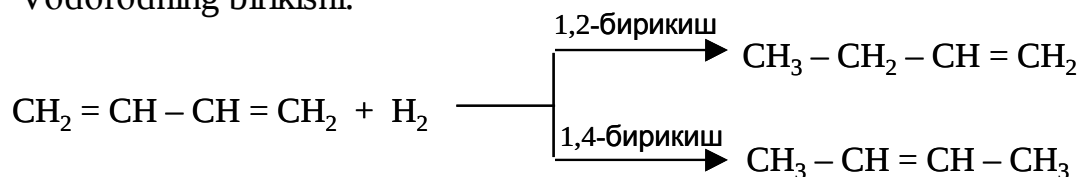
Atsetilen va atsetondan foydalanib izoprenni olish:



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

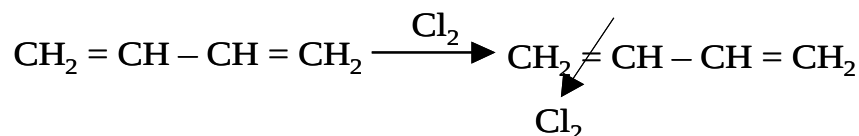
Kimyoviy xossalari. Bularning tuzilishida ikkita qo`shbog` bo`lganligi uchun ular birikish jarayonlariga etilen ugevodorodlariga qaraganda oson kirishadilar. Turli molekulalar 1,2-uglerod atomlariga (bunda qo`shbog`lardan biri uzulmaydi) yoki 1,4-uglerod atomlariga (bunda qo`shbog`lardan biri o`rtaga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

Vodorodning birikishi.



Galogenlarning birikishi. Etilen ugevodorodlarining galogenlash Reaksiyasiga o`xshash bunda ham Reaksiya ionli yoki radikal zanjirli mexanizm bilan borishi mumkin.

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

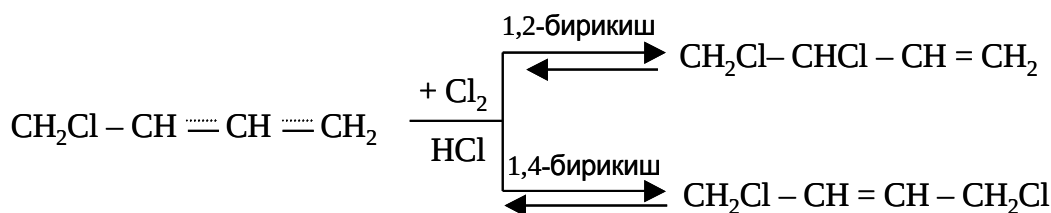


Bu kompleks tezda karbokationni hosil qiladi. Karbokation quyidagi tuzilishlarga ega bo`lishi mumkin:

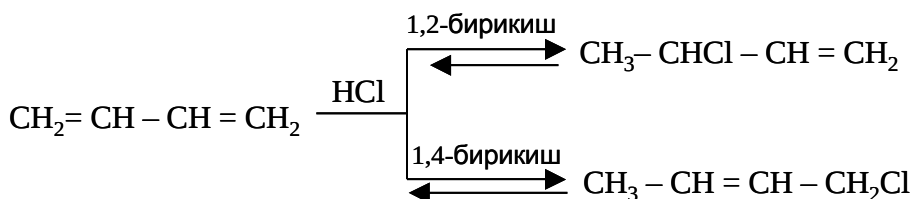


a b

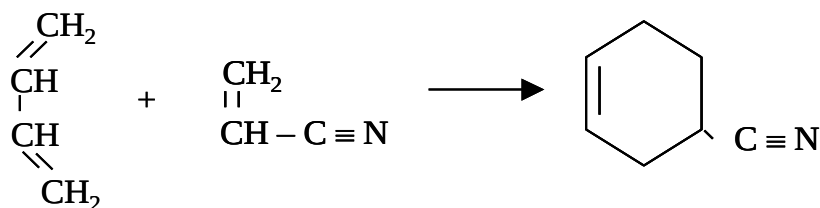
(a) va (b) karbokationlar quyidagi oraliq holatlarda bo'lishi mumkin. Xlor anioni bu oraliq holatdagi karbokationga birikkanda quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi:



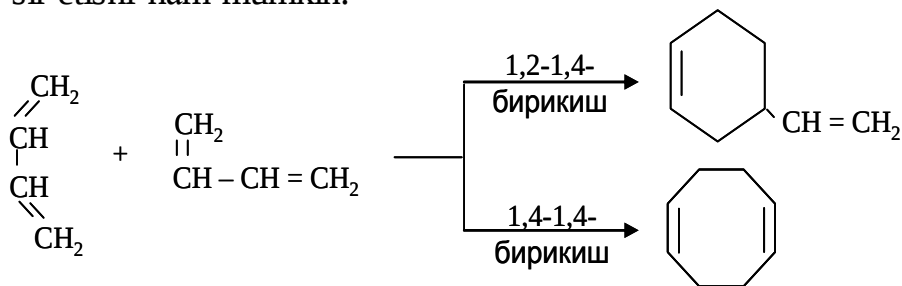
Gidrogalogenlash. Dien uglevodorodlariga gidrogalogenlarning birikishi ham yuqorida eslatib o'tilgan qonuniyatlarga muvofiq boradi:



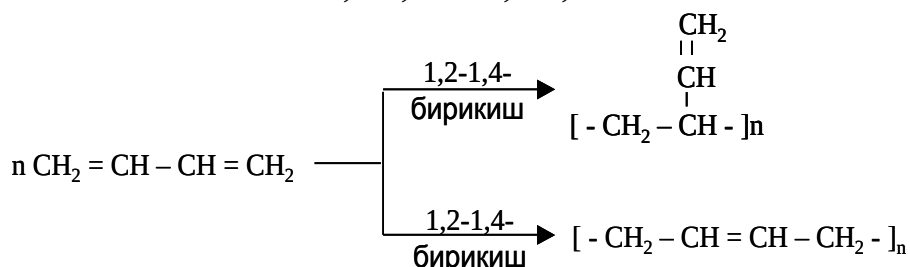
Dien sintezi. Dienlar tuzilishida kamida bitta qo'shbog' tutgan birikmalar (dienofillar) bilan o'zaro birikib, yopiq zanjirli birikmalarni hosil qiladilar. Bu Reaksiyani Diels va Alder Reaksiyasi deyiladi. Bu Reaksiyaning ahamiyati katta bo'lganligi uchun Reaksiyani kashf etgan va o'rgangan olimlar ikki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



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



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



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

Sintetik kauchuk asosan neftni qayta ishlash mahsuotlari asosida olinadi.

Kauchuk mexanik gihatdan mustahkam bo'lmaganligi uchun uni vulkanlanadi, ya'ni oltingugurt birikmalari bilan qayta ishlab, rezinaga aylatiriladi. Rezinaning tarkibi murakkab bo'lib, uning tarkibida 50% gacha qorakuya, tal'k, qo'rg'oshin oksidi va boshqalar bor.

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

Nazorat savollari

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

Tayanch so'z va iboralar

Zich qo'shbo'g'li, uzviy bo'g'li, ayrim qo'shbo'g'li, kumulyatsion, izolyatsion dien, butadien-1,3, izopren, pinakon, xloropren, 1,3-dienlar, 1,4-birikish, Dil's-Al'der Reaksiyasi, «Dien sintez», bo'g' tartibi, dinamik effekt, ingibitorlik, elastik, kauchukni vulkanlash, polixloropren, 2-metilbutadien, dimetilbutadien.

Atsetilen uglevodorodlari (Alkinlar)

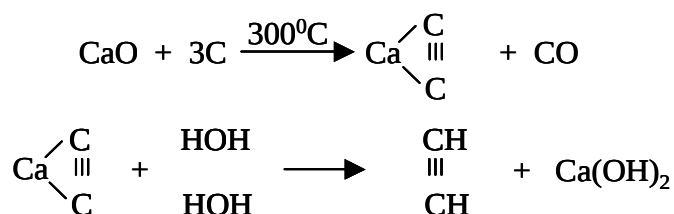
Atsetilen uglevodorodlarining umumiy formulasi C_nH_{2n-2} bo'lib, ularning tuzilishida $-C \equiv C-$ bog'lanish mavjud bo'ladi. Bunda uglerod-uglerod orasidagi bog'lanishga sarf bo'lgan elektronlar sp-gibridlangan holatda bo'ladilar. Atsetilen uglevodorodlarining dastlabki vakili atsetilen $CH \equiv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

Izomeriyasi va nomenklaturasi. Atsetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi C_4H_6 dan boshlanadi. Atsetilen uglevodorodlari izomerlarining soni etilen uglevodorodlarinikiga nisbatan kam, to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan esa ko'p. Masalan, uglerodlari soni 8 ga teng bo'lgan to'yingan uglevodorodlar izomerlarining soni 18 ga, etilen uglevodorodlarinig soni 66 ga, atsetilen uglevodorodlari izomerlari soni esa 32 ga teng. Buning sababi atsetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi mavjud va ularda uchbog'ning goylashuviga nisbatan ham izomerlar hosil bo'ladi. SHuning uchun ular izomerlarining soni teng uglerod saqlovchi to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan ko'p. Ammo ularda fazoviy izomeriya mavjud emas.

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

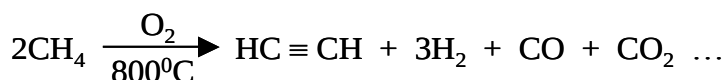
№	Atsetilen uglevodorodining tuzilishi	Ratsional' nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
1.	$H - C \equiv C - H$	Atsetilen	Etin
2.	$CH_3 - C \equiv CH$	Metilatsetilen	Propin
3.	$CH_3 - CH_2 - C \equiv CH$	Etilatsetilen	Butin-1
4.	$CH_3 - C \equiv C - CH_3$	Dimetilatsetilen	Butin-2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

Olinish usullari. Sanoatda atsetilen kal'tsiy karbidga suv ta'sir ettirib yoki metanni chala yondirib olinadi. Kal'tsiy karbiddan atsetilen quyidagicha olinadi:



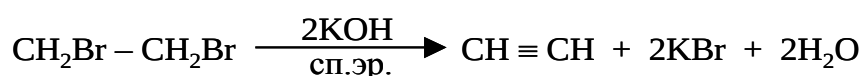
Bunda kal'tsiy karbidini olish uchun katta energiya talab qilinadi. Ammo kal'tsiy karbididan toza atsetilen olinadi. Bir kilogramm kal'tsiy karbiddan o'tracha 420 litr atsetilen olish mumkin.

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



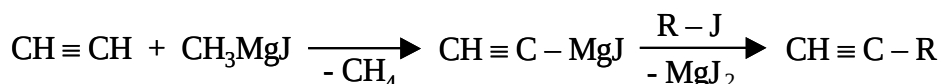
Bu jarayonni oksidlovchi ishtirokidagi piroliz qilish deb ataladi. Respublikamizda bu jarayon «Navoiazot» ishlab chiqarish birlashmasida goriy qilingan.

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



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

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



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

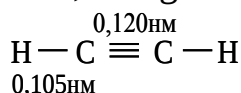
Fizik xossalari. Atsetilen, metil va etilatsetilenlar oddiy sharoitda gazsimon, dimetilatsetilendan boshlab esa suyuq holatda bo'ladi. Atsetilen havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. YOnganda harorat 3000⁰S gacha etadi. SHuning uchun atsetilen metallarni qiriqish va payvandlashda ishlatiladi.

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

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

YAMR-spektrlarda - C ≡ CH guruhining protonlari qo'shbog'ning protonlariga nisbatan kuchli maydonda signalga ega bo'ladi.

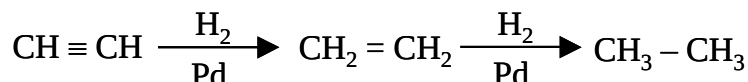
Kimyoviy xossalari. Atsetilen uglevodorodlarida uglerod-uglerod orasidagi uchbog'ning uzunligi 0,120 nm yoki 1,2 Å⁰ ga teng, ya'ni



Ular uchun asosan biriktirib olish Reaksiyalari xarakterlidir.

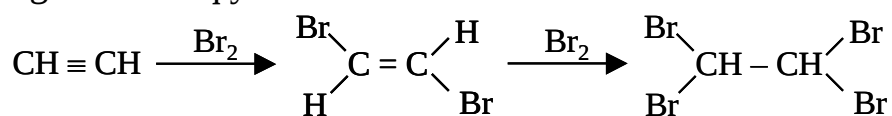
Atsetilenning kislotali xossasi sirka kislotanikiga qaragnada 17 marta kichik, etilennikiga nisbatan esa 16 marta kattadir. SHuning uchun ular nukleofil' agentlar bilan Reaksiyalarga (aminlar, alkogoloyatlar va boshqalar) olefinlarga nisbatan oson kirishadilar.

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



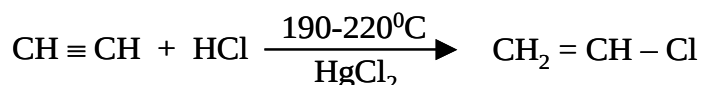
Bunda atsetilen va vodorod katalizator bilan oraliq kompleksni hosil qiladi. Natijada atsetilenda π -bog'lanishning, vodorod molekulasida esa N-N orasidagi bog'lanishning uzilishi kuzatiladi. Bu Reaksiyadan foydalanib atsetilen uglevodorodlaridan tsis- yoki trans- olefinlarni hosil qilish mumkin.

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



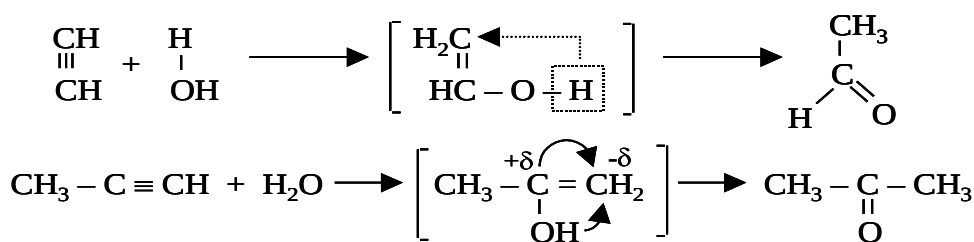
Reaksiya xlor bilan olib boriladigan bo'lsa, erituvchi ishtirokida olib boriladi. Buning sababi, atsetilen xlor bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

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



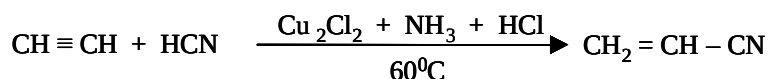
Hosil bo'lgan vinilxlorid sun'iy charm olish uchun xom ashyo hisoblanadi. Uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Vinil ftorid esa ftorli polimerlar olishda ishlatiladi.

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



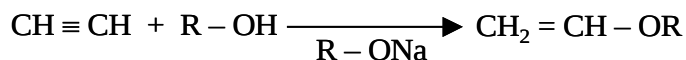
Bunda hosil bo'ladigan orliq moddalar-vinil spirti va metil-vinil-spirtining beqarorlik sababini E'tekov qoidasi bilan tushuntiriladi. Bu qoidaga ko'ra, qo'shbog' tutgan uglerod atomi gidroksil guruhini ushlab tura olmaydi. Buning natijasida qayta guruhlanish yuzaga keladi.

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

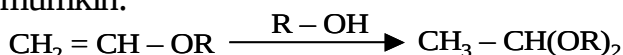


Akrilonitrilni polimerlab olingan tola nitron deb ataladi. Bu tola o'z xossalariga ko'ra tabiiy gunga juda yaqin turadi.

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

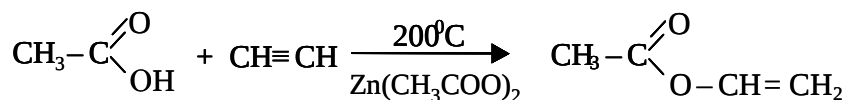


Hosil bo'lgan vinil efirlari yana spirtlar bilan Reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qilishi mumkin:



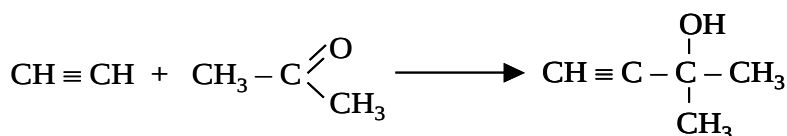
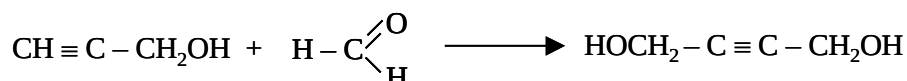
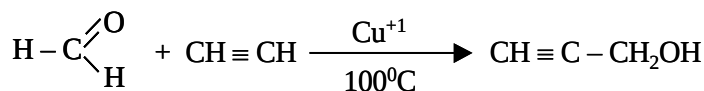
Butil spirtining atsetilen bilan hosil qilgan efiri – vinil butilefiri SHastakovskiy bal'zami nomi bilan mashxur bo'lib, o'n ikki barmoqli ichakni davolashda ishlatiladi.

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

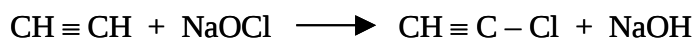
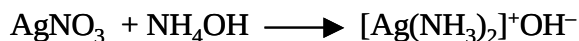


Vinilatsetat elimlar olishda, organik shisha tayyorlashda ishlatiladi.

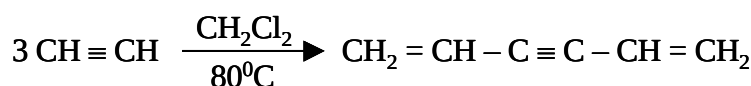
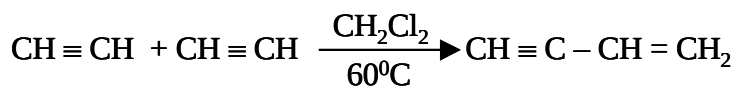
Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen aldegid va ketonlar bilan birikib, atsetilen qator spirtlarni hosil qiladi:



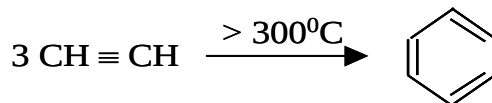
Almashinish Reaksiyalari. Atsetilen uglevodorodlari, agar ular terminal tuzilishga (uchbog` chekkadagi uglerod atomida goylashgan bo`lsa) ega bo`lsalar metallar, galogenlar va boshqalar bilan almashinish Reaksiyalariga kirisha oladilar. Agar atsetilenni kumush nitratning ammiakdagi eritmasidan o`tkazilsa oq cho`kma – kumush atsetilenidi hosil bo`ladi:



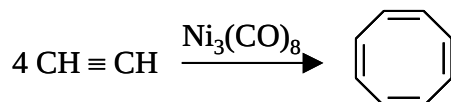
O`zaro birikish. Atsetilenni bir valentli mis tuzlari bo`lgan eritma (P`yulend katalizatori) dan o`tkazilsa, uning ikki yoki uch molekulasini o`zaro birikib vinil yoki divinilatsetilenni hosil qiladi:



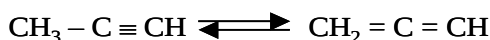
Agar atsetilen yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o`tkazilsa, unda benzol hosil bo`ladi:



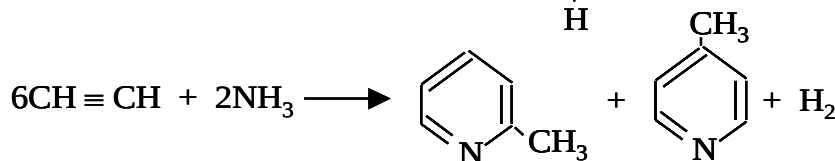
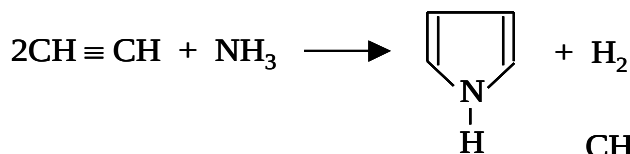
Atsetilen nikel` yoki kobal`t karbonillari ishtirokida o`zaro birikib, Siklooktatetraenni hosil qiladi:



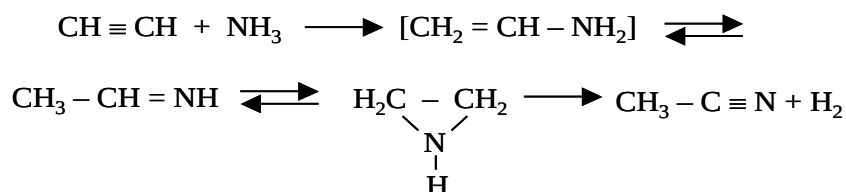
Izomerlanishi: rus olimi A.E. Favorskiy metil atsetilenni allenga izomerlanishi va bu jarayonning muvozanatda bo`lishini aniqlagan:



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



Katalizatorlar tabiati hamda Reaksiya sharoitiga qarab bunda asosiy mahsulot sifatida azotli getreosiklik birikmalar yoki atsetonitril hosil bo'lishi mumkin:



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

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

Nazorat savollari

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

11. Tayanch so'z va iboralar

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

Ma'ruza matni №4

1.**Mavzu:** Bir va ko'p atomli spirtlar.Oddiy efirlarning reaksion qobiliyati

2.**Davom etishi.** 2 saot

3.**Maqsad:** *Spirt va oddiy efirlarning xossalari haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish....*

4.**Reja:**

4.1.Organik birikmalarning kislota va asosli xossalari. Brensted va L'yuis nazariyalari.

4.2. Bir atomli spirt, fenollar.Ta'rifi,tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.3.Olinish usullari.

4.4.Kimyoviy xossalari.

4.4.1 Kislota va asosli xossalari.

4.4.2Nukleofil o`rin olish Reaksiyalari.

4.4.3.Galogenovodorodlar bilan Reaksiyasi, SN1.SN2- mexanizmi

4.4.4.Degidratlanish Reaksiyalari

4.4.5.Oksidlanish Reaksiyalari.

5. Ishlatilishi.

6. **Adabiyotlar:** 1.Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina.,1990y.

2.CHernix V.P.,Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S."Organicheskaya

ximiya"t.1,1993, t.2,1995, t.3.1998, X., "Osnova".

BIR VA KO`P ATOMLI SPIRTLAR

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

To`yingan bir atomli spirtlar

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

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

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

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

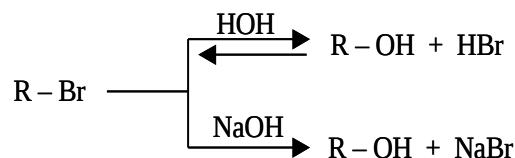
Sistematik nomenklatura bo`yicha spirtlarni nomlashda ularning nomi tegishli to`yingan uglevodorod nomi oxiriga $-ol$ qo`shimchasi qo`shib hosil qilinadi. Gidroksil guruhi va radikallarning holati raqamlar bilan ko`rsatiladi.

Spirtlarning nomlanishi

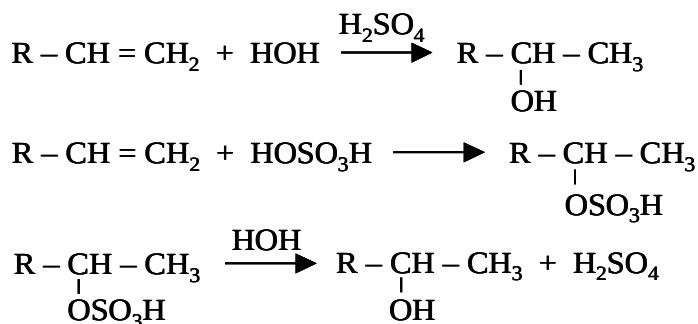
Спиртларнинг формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Рационал номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
CH_3OH	Метил спирти	Карбинол	Метанол
CH_3CH_2OH	Этил спирти	Метил карбинол	Этаннол
$CH_3CH_2CH_2OH$	Бирламчи пропи́л спирти	Этил карбинол	1-пропанол
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Иккиламчи пропи́л спирти	Диметил карбинол	2-пропанол
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Бирламчи бутил спирти	Пропил карбинол	1-бутанол
$\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Иккиламчи бутил спирти	Метилэтил карбинол	2-бутанол
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ OH \end{array}$	Учламчи бутил спирти	Три метил карбинол	2-метил-пропанол-2
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Изобутил спирти	Изопропил карбинол	2-метил-пропанол-1

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

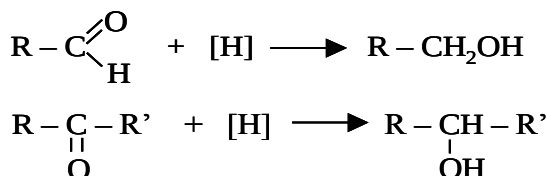
Spirtlarni galoid alkilarni suv yoki ishqorning suvli eritmasi bilan qo'shib qizdirish orqali olish mumkin:



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

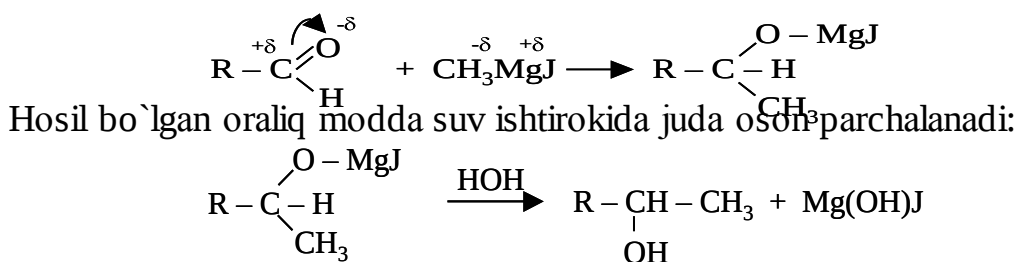


Spirtlarni aldegid va ketonlarni katalizator ishtirokida qaytarish orqali yoki ularga magniy organik birikmalar biriktirish orqali olish mumkin:



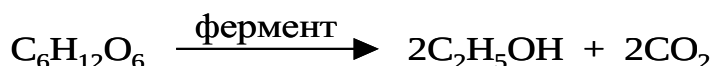
Bu jarayon mis, kobal't, nikel', platina. Palladiy katalizatorligida 300-500°S haroratda olib boriladi.

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



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

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



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

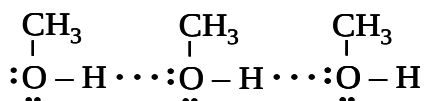
Metil spirti sanoatda CO va H₂ dan sintez qilinadi:



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

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

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

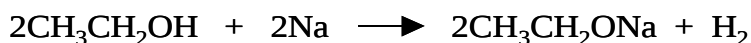


Spirtlar orasida metil spirti o'ta zaharli hisoblanadi, uning 10 ml inson ko'rish qobiliyatini yo'qotishiga, 30 ml esa o'limiga sabab bo'ladi.

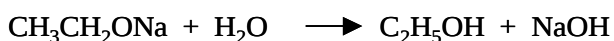
Spirtlarning kimyoviy xossalari. Bir atomli spirtlar kimyoviy gihatdan nisbatan faol birikmalar bo'lib, ular OH – guruhdagi vodorod atomi, hamda ON - guruh bog'langan uglevodoroddagi vodorodlar hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

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

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



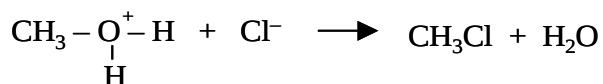
Al'kogolyatlarga suv bilan ta'sir etilganda ular oson parchalanadilar:



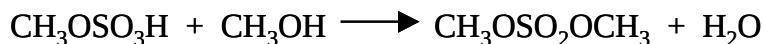
Spirtlar menarel kislotalar bilan o'zaro ta'sir eta oladilar. Bunda oraliq modda sifatida oksoniy birikmalari hosil bo'ladi:



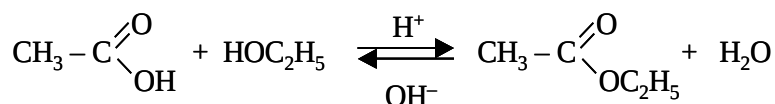
Bu birikmalar qizdirilganda galoid alkil va suvga parchalanadilar:



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



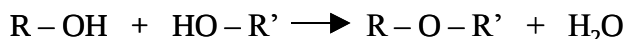
Dimetilsulfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ kuchli metillovchi agent, ammo u o'ta zaharli bo'lganligi uchun kam ishlatiladi. Spirtalar bilan organik karbon kislotalar orasida boruvchi jarayonning ahamiyati g'oyat kattadir. Chunki bu jarayon natijasida hosil bo'ladigan birikmalar oziq-ovqat sanoatida.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



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

Spirtlardan suvning agralish jarayoni (degidrotatsiya) ikki xil yo'nalishda sodir bo'lishi mumkin: jarayon suvni tortib oluvchi vositalar sulfat, ortafosfat kislotalar, alyuminiy oksidli va boshqalar ishtirokida boradi. Suv bir molekula spirtan (ichki molekulyar degidratlanish) yoki har xil molekula spirtan agralib chiqishi mumkin.

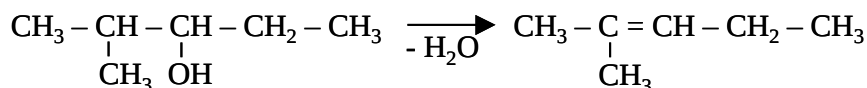
Suv har xil spirtan agralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida oddiy efir hosil bo'ladi:



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

SHunga muvofiq spirtlardan suvning agralib chiqish tezligi quyidagi tartib o'zgaradi:

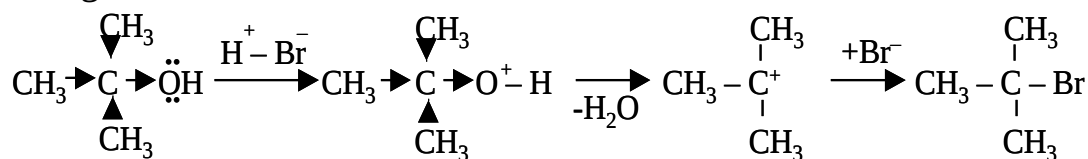
Birlamchi spirt < *Ikkilamchi spirt* < *Uchlamchi spirt*



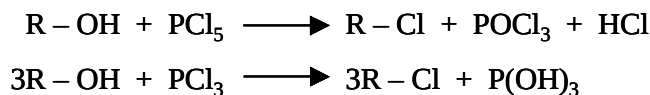
Spirtlarga galoid vodorod kislotalar, fosforming, oltingugurtlarning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda ulardagi gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



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



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

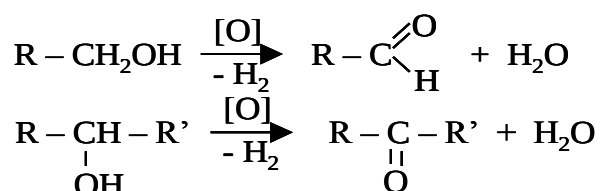


Spirtlardagi gidroksil guruhni xlorga almashtirishda eng qulay ta'sir etuvchi vosita tionilxlorid hisoblanadi:



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

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



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

Spirtlardagi gidroksil guruhining vodorodini aniqlashda CHugue-TSerevitsina-Terentev usulida foydalaniladi. Bunda spirtlarga magniy organik birikmalar ta'sir ettilganda -OH-guruh vodorodi magniy galogenga almashinadi va uglevodorod agralib chiqadi:



Agralib chiqayotgan uglevodorod miqdoriga qarab spirtni aralashmadagi miqdori aniqlanadi.

Ayrim vakillari va ularni ishlatilishi. Spirtlar orasida metil va etil spirtlarning ahamiyati kattadir. Metil spirti 54⁰S da qaynaydigan suyuqlik, o'ta zaharli. Saonatda CO va H₂ dan sintez qilinadi.

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

Етил спирти 78,4⁰S қайнайди. Саноатда асосан этилендан ва пентозан сақловчи бирикмалардан олинди. U еритувчи сифатида бутадие-1,3 олишда ва озиқ-овқат саноатида ишлатилади.

Пропил-, изопропил-, бутил спиртлар сирт актив бирикмалар олишда, алдегид ва кетонлар, мураккаб ефирлар олишда ишлатилади.

Икки атомли спиртлар (гликоллар)

Тузилишида икки гидроксил гурухи бо`лган бирикмалар икки атомли спиртлар ёки гликоллар деб аталади.

Гликолларнинг умумий формуласи $C_nH_{2n}(OH)_2$ билан ифодаланди. Бу ерда $n \geq 2$ бо`лиши керак. Чунки $CH_2(OH)_2$ таркибли спирт мавгуд емас. Битта углерод атоми икки гидроксил гуруhini ушлаб туолмади, натижада ундан сув молекуласи аграиб чиқиб, чумоли алдегидини ҳосил қилади. Шунинг учун гликолларнинг гомологик қатори $C_2H_4(OH)_2$ – этилен гликолдан бoшланади.

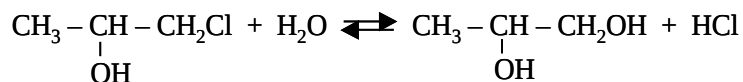
Изомерияси ва номланиши. Гликолларнинг емперик ва систематик номенклатура бо`йича номлаш қабул қилинган. Қуйида биз гликолларни номлашга мисоллар келтирамиз.

Гликолларни систематик номенклатура бо`йича номлашда тегишли то`йинган углеводород номи охирига диол қо`шимчаси қо`шилди ва гидроксил гуруhlари ҳамда радикалларнинг ҳолатлари рақамлар билан қо`рсатилади.

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

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

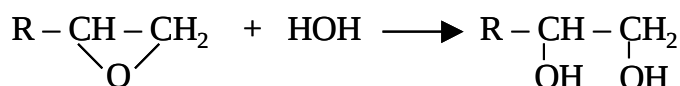
1. Glikollarni uglevodordlarining vitsinal tuzilishga ega bo'lgan ikki galogenli hosilalarini yoki galoid gidrogenlarni gidrolizlab olish mumkin:



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

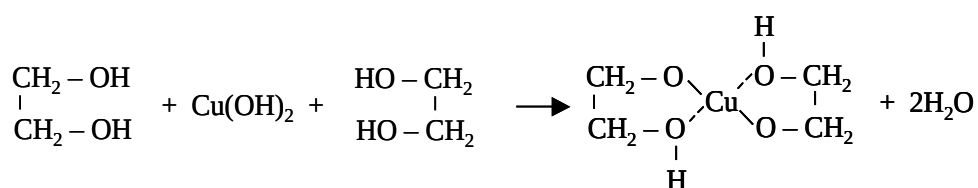


3. Sanoatda glikollar α -oksidlar (epoksid birkmalarga) suv biriktirib olinadi:

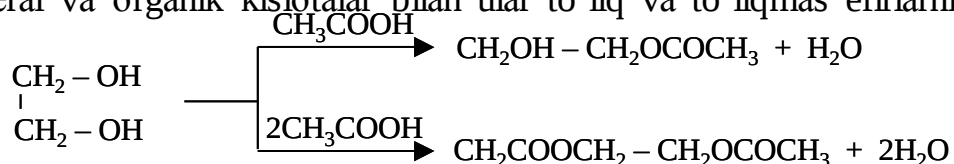


Fizik va kimyoviy xossalari. Glikollarning dastlabki vakillari yog'simon suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari tegishli bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Buning sababi ikkala gidroksil guruhi hisobiga vodorod bog'lanish hosil bo'lishining kuchayishi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

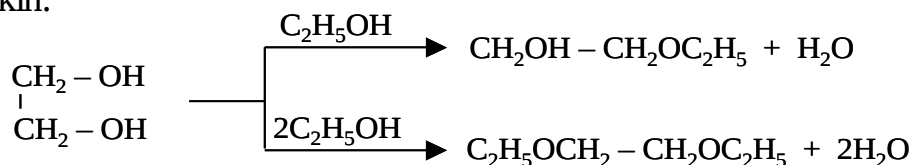
1. Ular bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Glikollarning kislotali xossalari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. SHuning uchun ular faqat ishqoriy metallar bilangina emas, balki ishqoriy er metallarining gidroksid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



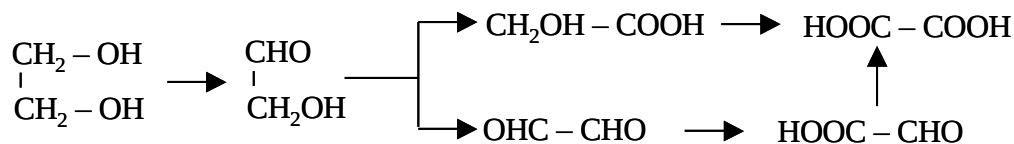
2. Mineral va organik kislotalar bilan ular to'liq va to'liqmas efirlarni hosil qiladilar:

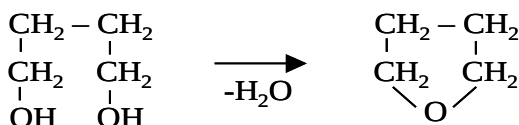


SHuningdek spirtlar bilan ham to'liq va to'liqmas oddiy efirlarni hosil qilishlari mumkin:



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

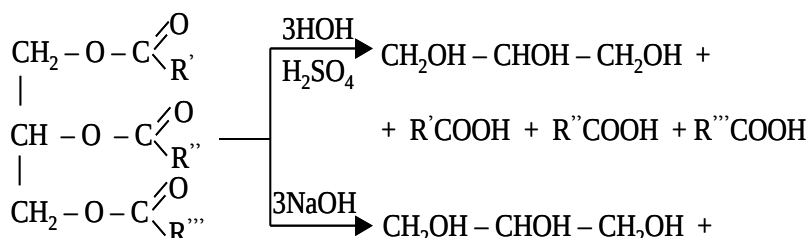

$$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} [\text{CH}_2=\text{CHOH}] \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$$

$$\quad \quad \quad \searrow \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \backslash / \\ \quad \text{O} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{HO} \end{array} & \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}
 \end{array}$$

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

Uch atomli spirtlar

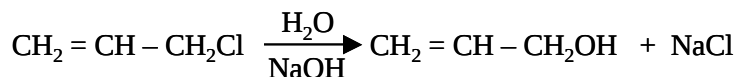
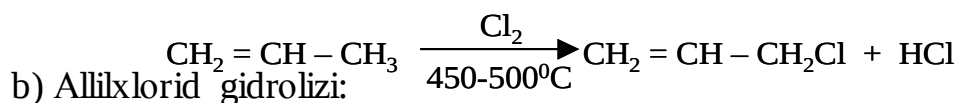
1. YOg` va moylardan glitserin quyidagicha olinadi:



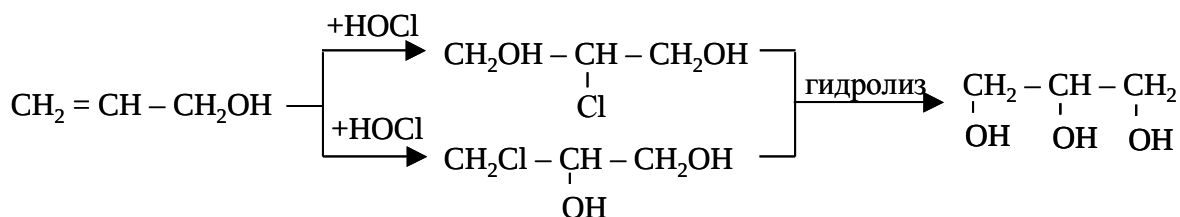
YOg`lar gidrolizi ishqor ishtirokida olib borilganda yuqori, yog` kisotalarining natriyli tuzi – sovun hosil bo`lganligi uchun bu jarayonni sovunlanish deb qabul qilingan.

2. Propilendan glitserin olish quyidagi bosqichlar orqali sodir bo`ladi:

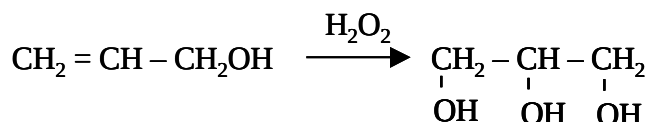
a) Propilenni yuqori haroratda xlorlash. Bu jarayon radikal almashinish mexanizmi bo`yicha borib, xlor qo`shbog`ning uzulishi hisobiga birikmay, balki propilendagi metil guruhi vodorodi xlor bilan almashinadi:



v) Allil spirtiga gidroxlorid kislotaning birikishi va hosil bo`lgan moddaning gidrolizi:



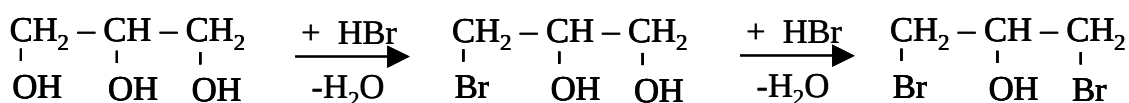
Glitserinni allil spirtiga vodorodperoksid biriktirib ham olish mumkin:



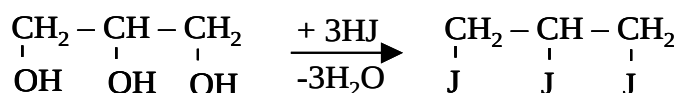
Fizik va kimyoviy xossalari. Glitserin rangsiz, moysimon suyuqlik, shirin ta`mga ega. 17<sup>0</sup>S da suyuqlanadi. Zichligi 1,26 ga teng, suvda yaxshi eriydi. 290<sup>0</sup>S qisman parchalanish bilan qaynaydi. Uning tuzilishida uchta gidroksil guruhi bo`lganligi tufayli u spirlarning barcha xossalarini takrorlaydi.

1. Uning kisotalik xossasi glikollarnikiga nisbatan yuqori, shuning uchun u temir, mis, kal`tsiy kabi metallarning gidroksidlari bilan ham glitseratlarni hosil qiladi.

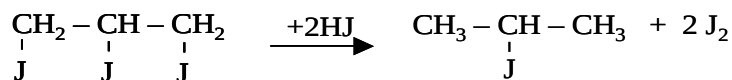
2. Glitserin galoidvodorodlar bilan ta`sir etib mono-, digalogengidrinlarni hosil qiladi:



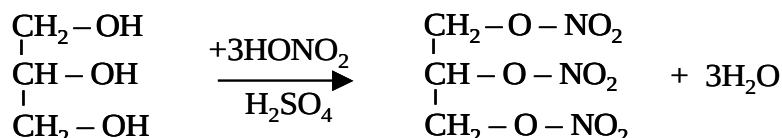
Galoid vodorod sifatida vodorod yodid ishlatilganda, jarayon boshqacha yo`nalishda boradi. Bunda oxirigi mahsulot sifatida 2-yodpropan hosil bo`ladi:



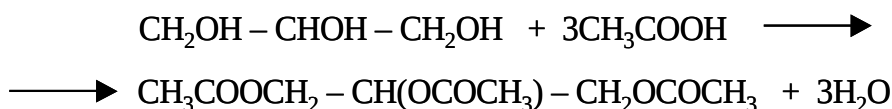
Jarayonda ishtirok etayotgan vodorod yodid oraliq modda boʻlgan 1,2,3-triyod propanni qaytarib yuboradi:



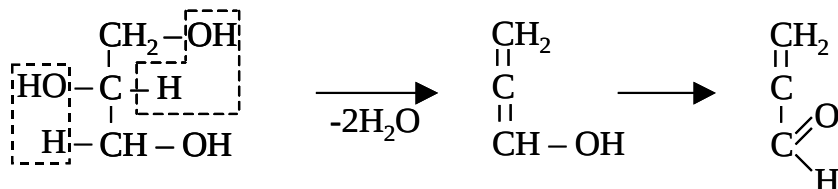
Glitserin menaral va organik kislotalar bilan murakkab efirlarni hosil qiladi.



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



4. Glitserin suvni tortib oluvchi vositalar (kaliy bisulfat, alyuminiy oksid iva boshqalar) ishtirokida qizdirilganda oʻzidan ikki molekula suvni yoʻqotib, toʻyinmagan aldegid – akroleinni hosil qiladi:

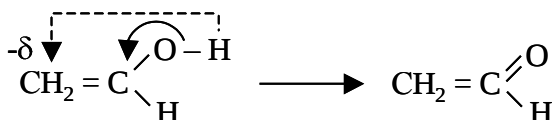


Glitserin texnikada boʻyoqlar tayyorlashda, oziq-ovqat sanoatida likerlar, konfetlar, ichimliklar tayyorlashda, portlovchi moddalar olishda, tabobatda koʻplab ishlatiladi.

Toʻyinmagan bir va koʻp atomli spirtlar

Toʻyinmagan bir va koʻp atomli spirtlarning tuzilishida gidroksil guruhi bilan birga qoʻshbogʻ va uchbogʻlar ishtirok etadi.

Toʻyinmagan spirtlarning gomologik qatori allil spirtidan boshlanadi. CHunki vinil spirti beqaror boʻlganligi sababli mavjud boʻlmaydi, u tezda sirka aldegidiga aylanib ketadi:

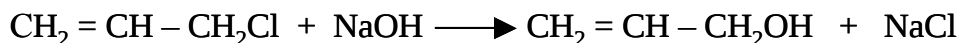


Toʻyinmagan spirtlarni empirik, ratsional va sistematik nomenklaturalar boʻyicha nomlash mumkin.

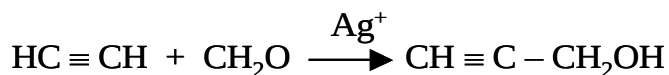
То`yinmagan spirtlarni empirik, ratsional' va sistematik nomenklaturalar bo`yicha nomlash

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

To`yinmagan spirlarni to`yingan spirlarni olish usullaridan foydalanib olinadi. Masalan, allil spirtini sanoatda allilxloridni gidrolizlash orqali olinadi:

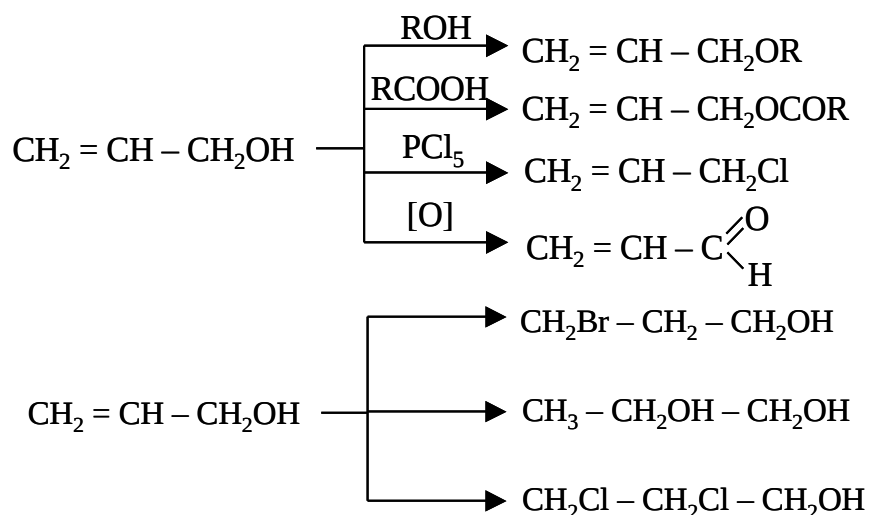


Propargil spirti esa atsetilenga katalizator ishtirokida chumoli aldegid biriktirib olinadi:



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

To`yinmagan spirlar kimyoviy xossalari gihatdan etilen yoki atsetilen birikmalarni hamda spirlarning xossalarini namoyon qiladilar. Masalan, allil spirti gidroksil guruhi hisobiga oddiy va murakkab efir hosil qilishi, gidroksil guruhi galogenga almashinishi mumkin. Qo`shbog`ning hisobiga esa birikish jarayonlariga kirishishi mumkin:



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

Ma'ruza matni №5

1.Mavzu: Alifatik oksobirikmalarning Reaksiyaga kirish qobiliyati.Nukleofil birikish va aqralish Reaksiyalari, mexanizmi.

2.Davometishi. 2 saot

3.Maqsad: *Aldegid va ketonlar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish*

4.Reqa:

4.1.Oksobirikmalar(Aldegid va ketonlar).Ta'rifi,tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2.Olinish usullari.

4.3.Karbonil guruxning tuzilishi.

4.4.Kimyoviy xossalari.

4.4.1 Nukleofil birikish Reaksiyalari. Mexanizmi.

4.4.2.Vodorod tsianid,suv,spirt,natriy gidrosulfid bilan Reaksiyalari

4.4.3 Nukleofil birikish-aqralish Reaksiyalari

4.4.4.Ammiak, gidrazin, fenilgidrazin,gidraksilamin,semikrabazid bilan Reaksiyalari

4.4.5.Oksidlanish Reaksiyalari. Popov qoidasi.

4.4.6. Polimerlanish Reaksiyalari.

5. Ishlatilishi.

6.Adabiyotlar: 1.Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina.,1990y.

2.CHernix V.P.,Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S."Organicheskaya

ximiya"t.1,1993, t.2,1995, t.3.1998, X., "Osnova".

Aldegid va ketonlar

Tuzilishida karbonil guruhi ishtirok etadigan birikmalarga aldegid va ketonlar deyiladi. Agar karbonil guruhi kamida bitta vodorod bilan bog'langan bo'lsa aldegid, uning ikkala valenti uglevodorod radikali bilan bog'langan bo'lsa keton deyiladi. $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$ SHunga muvofiq, al' degdilarining umumiy formulasini $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$, bu erda R – radikal, $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ va boshqalar; ketonlarnikini esa $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R$ bilan ifodalash mumkin. Bu erda R – radikal, $-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ va boshqalar.

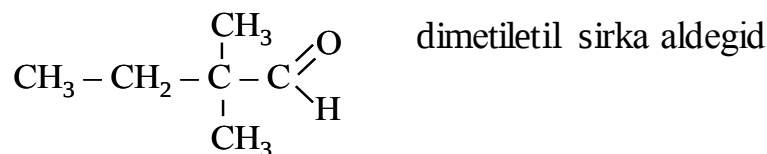
Aldegid va ketonlar to'yingan va to'yinmagan bo'lishlari mumkin.

To'yingan aldegid va ketonlar

To'yingan aldegid va ketonlarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}O$ bilan ifodalanadi.

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

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



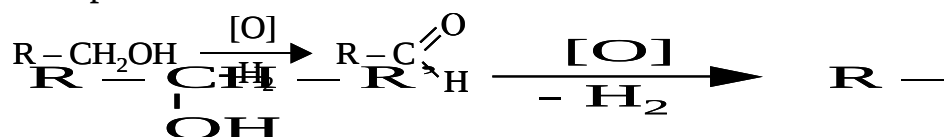
№	Альдегидларнинг тузилиши	Эмперик номенклатурадаги номи	Систематик номенклатурадаги номи
1.	$H - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	Чумоли альдегид	Метаналь
2.	$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	Сирка альдегид	Этаналь
3.	$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	Пропион альдегид	Пропаналь
4.	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	Мой альдегид	Бутаналь
5.	$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	Изомой альдегид	2-метил пропаналь
6.	$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	Изовалериан альдегид	3-метил бутаналь

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

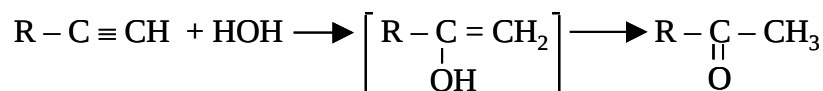
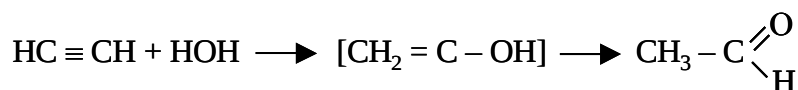
№	Кетонларнинг тузилиши	Эмперик номенклатурадаги номи	Систематик номенклатурадаги номи
1.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	Диметилкетон, ацетон	Пропанонон
2.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Метилэтилкетон	Бутанон
3.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Диэтилкетон	3-пентанон
4.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Этилпропилкетон	3-гексанон
5.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Этил-иккиламчи бутилкетон	3-метил-2-пентанон

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

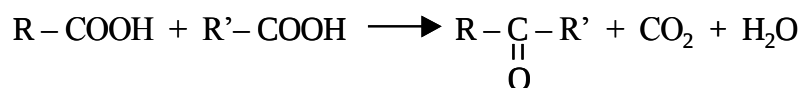
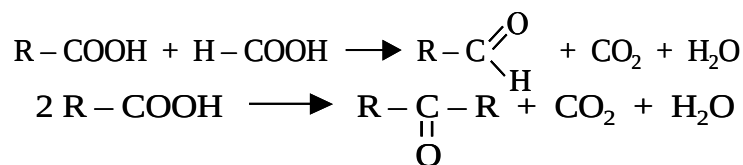
1. Birlamchi spirtlarni oksidlash yoki ulardan vodorodni tortib olish natijasida aldegid, ikkilamchi spirtlardan esa ketonlar hosil bo'ladi.



2. Atsetilenga suv birikishi natijasida aldegid, uning gomologlaridan esa ketonlar hosil bo'ladi. Jarayon kadmiy, kal'tsiy, fosfat katalizatori ishtirokida, 360-420⁰S haroratda olib boriladi.



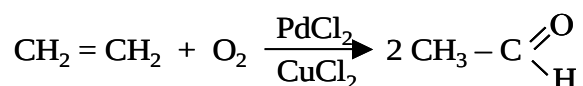
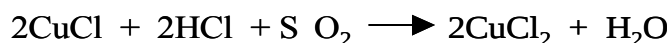
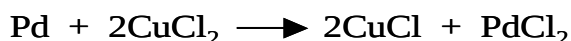
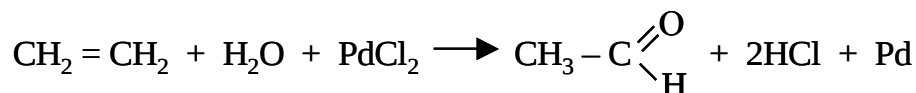
3. Aldegid va ketonlar kislotalar va ularning aralashmasini 400-450⁰S va ThO₂, MnO₂, CuO, ZnO ishtirokida pirolizga uchratib olinishi mumkin.



4. Texnikada aldegidlar etilen uglevodorodlariga CO₂ va H₂ biriktirib (oksosintez) olinadi.

Bu jarayon 100-200⁰S va 100-200 atm. bosimida Ca₃(CO)₈, Ni₃(CO)₈ katalizatorlari ishtirokida olib boriladi.

Xozirgi vaqtda sirka aldegid etilenni katalizator ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Katalizator sifatida PdCl₂ ishlatiladi.

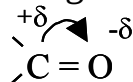


Bundan tashqari, aldegid va ketonlarni yana uglevodorodlarning geminal' digalogenli birikmalaridan, metallorganik birikmalar va boshqalardan olish mumkin.

Fizik va kimyoviy xossalari. CHumoli aldegidi o'tkir xidli gaz, -21⁰S da qaynaydi. Boshqa al'degdlar suyuq, suvda yaxshi eriydi. Ketonlar suyuqlik bo'lib, ulardan yoqimli xid keladi.

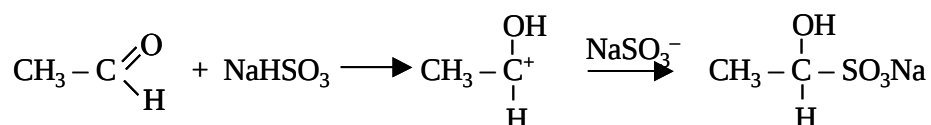
Ketonlar aldegidlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan aldegid va ketonlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydi. Aldegid va ketonlar tegishli spirtlarga nisbatan past haroratda qaynaydilar, chunki ular vodorod bog'lanish hosil qilib tuzilgan ularning dipol momentlari 2,7 D dan yuqori.

Karbonil guruhida elektorn bulutining zichligi ugleroddan kislorod tomon kuchli siljigan bo'ladi, ya'ni



SHuning uchun ular nukleofil' birikish jarayonlariga juda oson kirisha oladilar.

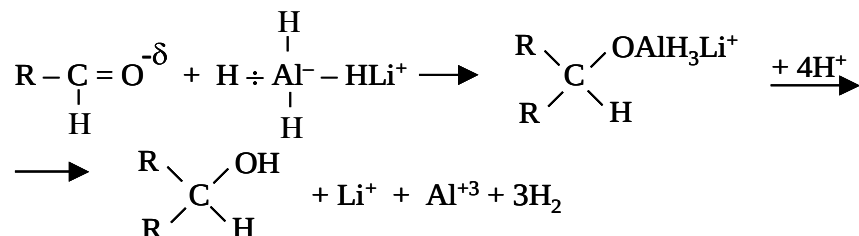
Karbonil guruhiga nukelofil agentlarning birikishi bosqichli boradi. Masalan, sirka aldegidiga natriygidrosulfidning birikish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin.



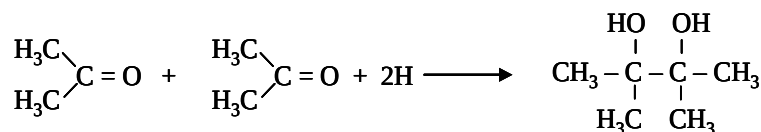
Aldegid va ketonlar biriktirib olish, karbonil guruhi kislorodining almashinishi, oksidlanishi, kondensatlanish kabi jarayonlarga kirisha oladilar. SHu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Vodorod bilan qaytarish. Aldegidlarni katalizatorlar (Ni, Co, Cu, Pd, Ph) ishtirokida vodorod bilan qaytarish natijasida birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi.

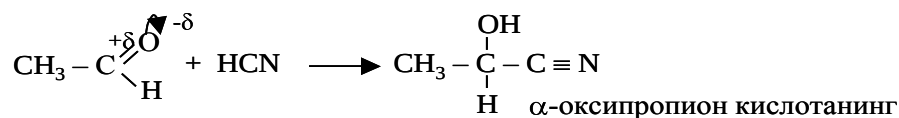
Keyingi vaqtda qaytaruvchi vosita sifatida litiy-alyuminiy gidridan foydalanilmoqda. Jarayon quyidagi mexanizm orqali boradi.



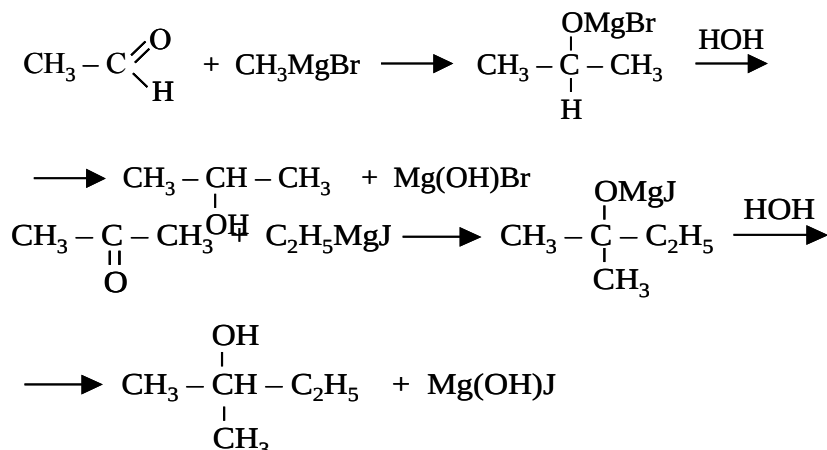
Aldegid va ketonlarni aktiv vodorod bilan qaytarish vaqtida glikollar ham hosil bo`ladi:



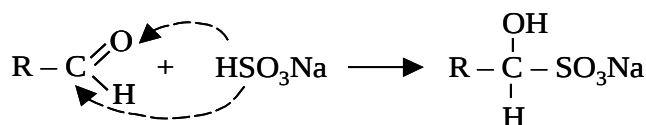
2. Nukleofil birikish jarayonlari. 1. TSianid kislotaning birikishi natijasida α -oksinitrillar hosil bo`ladi. Bularni gidrolizlab esa α -oksikislotalarni olish mumkin.



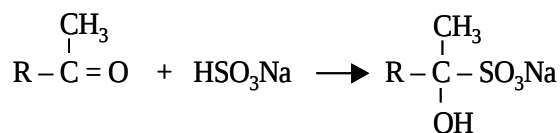
2. Aldegid va ketonlarga maginy organik birikmalarning birikish jarayonidan foydalanib birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlarni olish mumkin:



3. Aldegid va ketonlar natriygidrosulfit bilan birikib kristall birikmalarni hosil qiladilar:

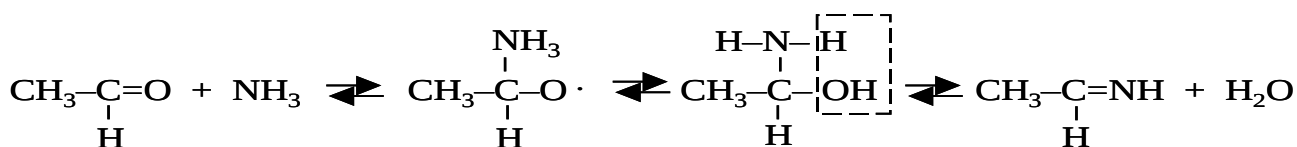


yoki



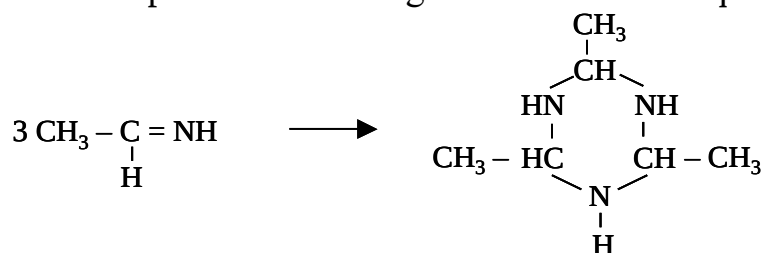
Bu jarayondan aldegid va ketonlarni sifat gihatidan aniqlashda foydalaniladi.

4. Aldegidlar ammiak bilan oson birikib al'deminlarni hosil qiladilar. Jarayon quyidagi ko`rinishda boradi:

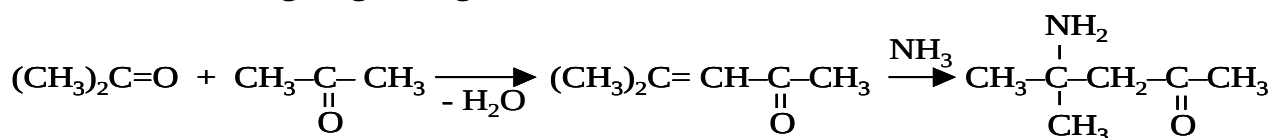


atsetal'demin

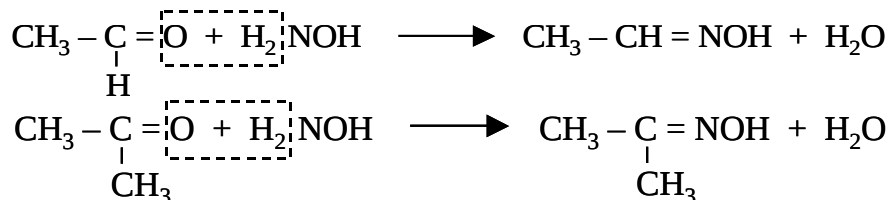
Atsetal'demin oson polimerlanib aldegid-ammiakni hosil qiladi.



Ketonlar ammiak bilan bunday birikmalarni hosil qilmaydilar. Ularning ammiak bilan ta'sirlanish jarayoni juda sekin boradi va buning natijasida murakkab tuzilishga ega bo'lgan birikmalar hosil bo'ladi:

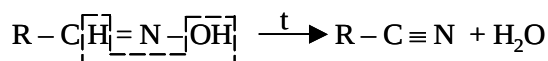


5. Aldegid va ketonlar gidroksiamin bilan Reaksiyaga kirishib oksimlarni hosil qiladilar. Aldegidlardan hosil bo'lgan oksimni al'doksim, ketonlardan hosil bo'lgan oksimni esa ketoksim deb ataladi:

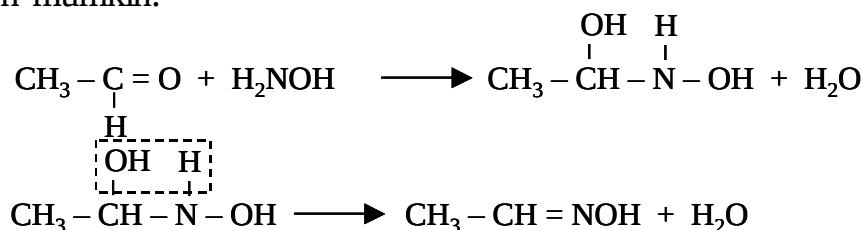


Bu Reaksiya aldegid va ketonlarni sifat va miqdor gihatdan aniqlashda ishlatiladi.

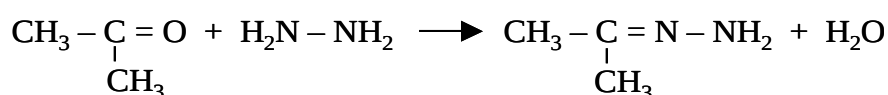
Al'doksimlar beqaror birikmalar bo'lib, sal qizdirish natijasida tegishli nitrillarga aylanib ketadilar.



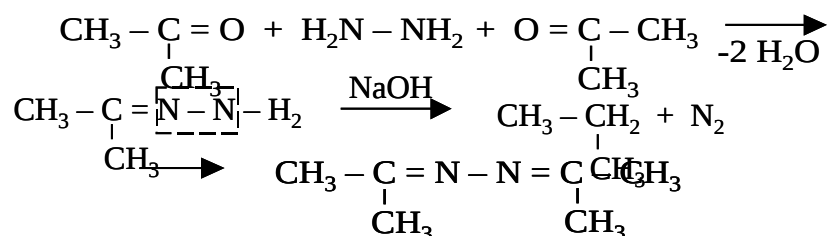
Aldegidlarni oksim hosil qilish Reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



6. Aldegid va ketonlar gidrazin va uning hosildalari bilan Reaksiyaga kirishib gidrazonlarni hosil qiladilar:

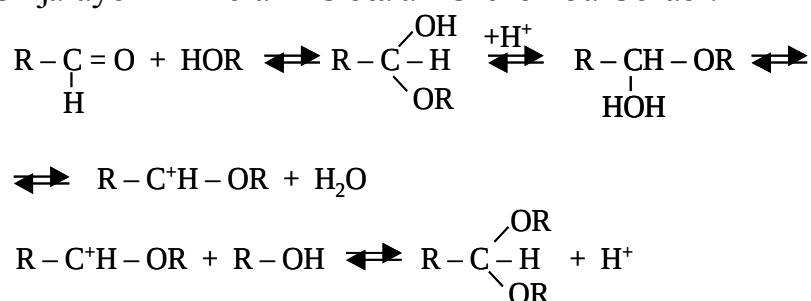


Agar aldegid yoki keton hosil bo'lgan gidrozon bilan yana Reaksiyaga kirishadigan bo'lsa, azinlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan gidrazon va azinlar qattiq ishqor bilan qo'shib qizdirilsa, erkin azot agralib chiqib to'yingan yoki etilen qator uglevodorodlari hosil bo'ladi. Oxirigi Reaksiya N.M. Kigner nomi bilan ataladi.

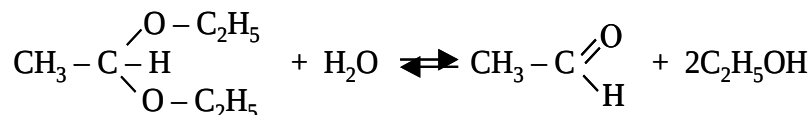


Aldegid va ketonlar fenilgidrazin, semikarbazol bilan Reaksiyaga kirishib fenilgidrazon va semikarbazonni hosil qiladilar. Bu jarayonlar kislota katalizatorligida boradi.

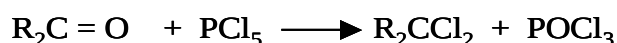
7. Aldegidlar spirtlar bilan yarim atsetal va atsetallarni hosil qiladilar. Atsetal hosil bo'lish jarayoni mineral kislotalar ishtirokida boradi:



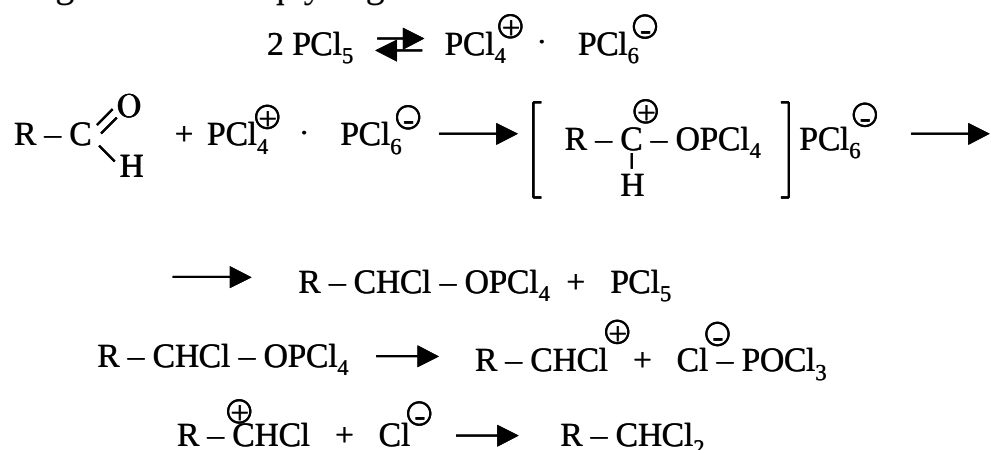
Atsetallar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, spirtlar va al'degdlarni hosil qiladilar.



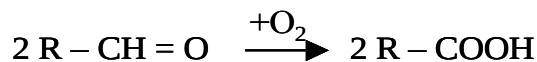
8. Aldegid va ketonlar PCl_5 ta'sirida kislorod atomini ikkita xlor atomiga almashtiradilar:



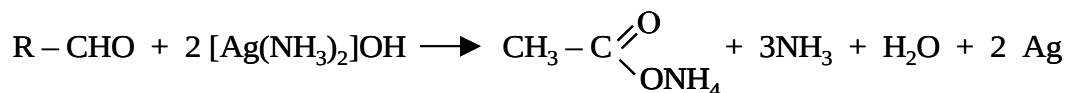
Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha:



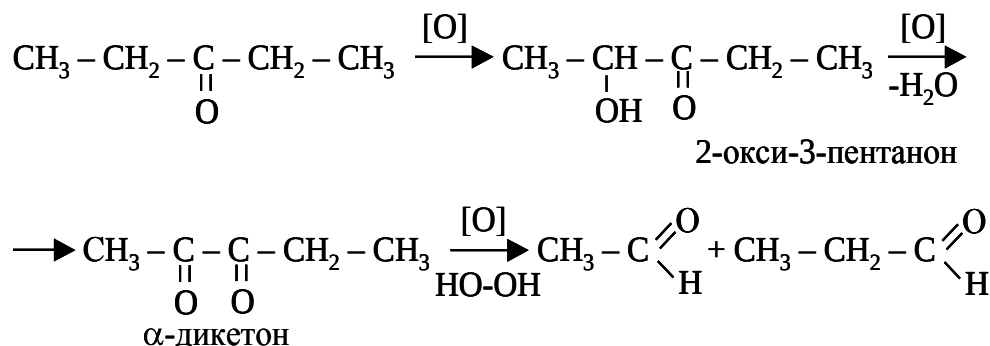
II. Oksidlanish Reaksiyalari. Aldegidlar oson oksidlanib tegishli karbon kislotalarni hosil qiladilar:



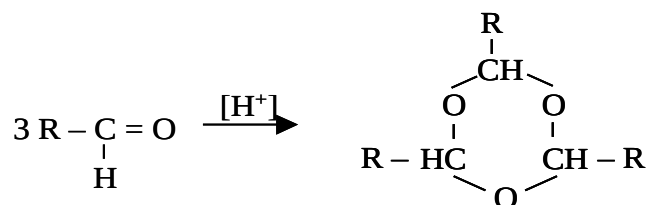
Aldegidlar kumush oksidini ammiakdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilsa, kumush idish devorida «ko'zgu» hosil qiladi. Bu Reaksiya «kumush ko'zgu» Reaksiyasi nomi bilan mashxur va aldegidlarni sifat gihatdan aniqlashda ishlatiladi.



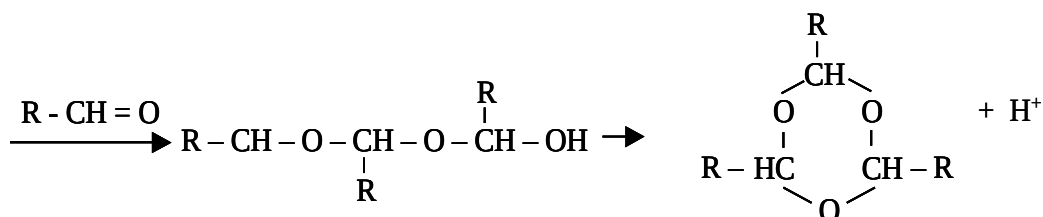
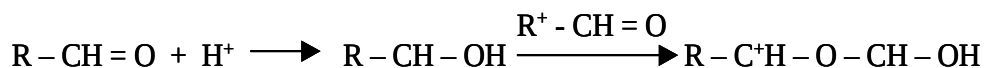
Ketonlar qiyin oksidlanadi. Ketonlarning oksidlanishi natijasida ikkita har xil kislota yoki kislota bilan keton aralashmasi hosil bo'ladi. Masalan:



III. Polimerlanish Reaksiyasi. Polimerlanish Reaksiyalari aldegidlar uchun xos bo'lib, kislotalar ishtirokida sodir bo'ladi:



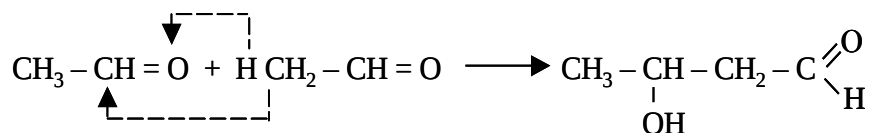
Polimerlanish Reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



IV. Galogenlash. Aldegid va ketonlar brom va yod bilan galogenlash Reaksiyasiga kirisha oladilar. Galogenlash kislota yoki ishqorlar katalizatorligida boradi. Bunda karbonil birikma dastlab enol shaklga o'tadi va so'ngra galognlanadi.

V. Kondensatlanish Reaksiyalari. Al'degdilar kuchsiz asosli muhitda o'zaro birikib, aldegid spirtlar – al'dollarni hosil qiladilar.

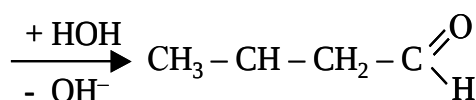
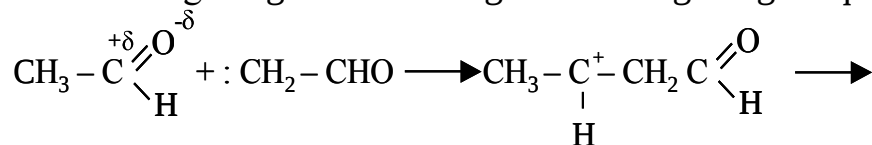
Bu Reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α -holatda goylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo'lgan aldegidlar kirisha oladilar, masalan:



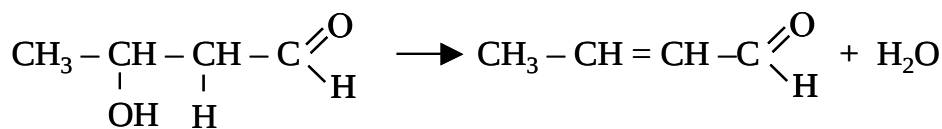
Bu jarayon al'dol kondensatlanish Reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Gidroksil ioni (katalizator) α -uglerod atomidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar Reaksiyadir:



Hosil bo'lgan fenolyat – anion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun ikkinchi molekula aldegidagi elektrofil' uglerod atomiga xugum qiladi:



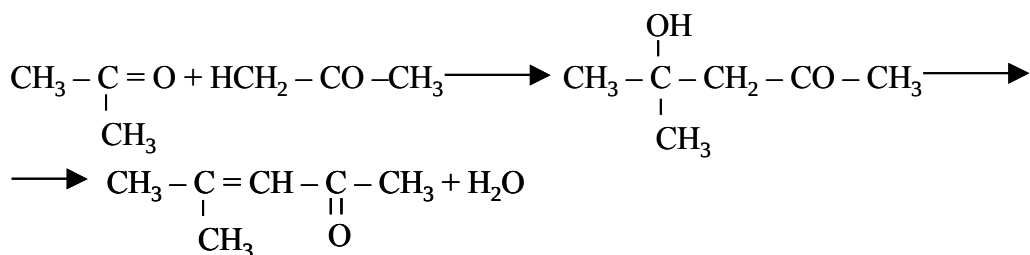
Al'dol kuchsiz qizdirilganda bir molekula suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – kroton aldegidini hosil qiladi. Bu Reaksiyani kroton kondensatlanish deb ataladi:



Agar karbonil guruhiga nisbatan α -holatdagi uglerod atomida vodorodlar bo'lmasa, bunday aldegidlar ishqorlar ishtirokida Kanitstsaro Reaksiyasiga kirishadilar:

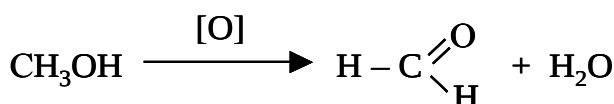
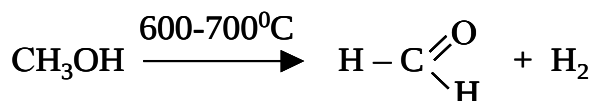


Ketonlar al'dol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadilar va β -keton spirtlarni hosil qiladilar. Hosil bo'lgan β -ketospirtlar o'zlaridan oson suvni yo'qotib, to'yinmagan ketonlarga aylanadilar:



Aldegidlarning murakkab efir hosil qilib kondensatlanishi alyuminiy alkogolyat ishtirokida sodir bo'ladi va A.E. Timenkov Reaksiyasi deb ataladi.

Ayrim vakillari. CHumoli aldegid (formaldegid) –o'tkir xidli -21°S da qaynaydi. Kuchli zahar. Suvda 40% gacha eriydi. Suvdagi eritmasi formalin deb ataladi. Sanoatda metanolni chala oksidlab (degidrirlab) olinadi:



Fenol – formaldegid smolalar, urotropin, karbamid – formaldegidli smolalar, portlovchi moddalar, izopren olishda ishlatiladi.

Sirka aldegid +21⁰S da qaynaydigan, oʻtkir xidli suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetilendan va etilendan olinadi. Sirka kislota, turli smolalar, xloralʼ va boshqalar olishda ishlatiladi.

Atseton +56,1⁰S da qaynaydigan, oʻziga xos xidli suyuqlik suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda izopropil spirtidan olinadi. Bundan tashqari u fenol olishda qoʻshimcha mahsulot sifatida ham hosil boʻladi.

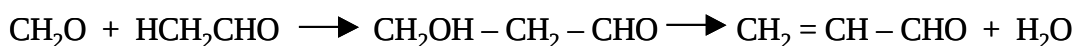
Atseton sanoatda erituvchi sifatida, lak – boʻyoqlar olishda, organik shisha va boshqalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Toʻyinmagan aldegid va ketonlar

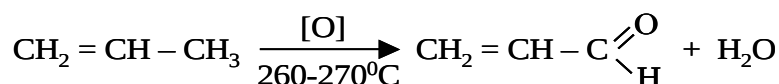
Bularning tuzilishida karbonil gurxi bilan birgalikda qoʻshbogʻ ham boʻladi. Toʻyinmagan aldegidlarning olinish usullari va xossalarini akrolein va kroton aldegidi misolida koʻrib chiqamiz.

Akrolein (propenalʼ)ni sanoatda bir necha usullar bilan olinadi.

1. Sirka va chumoli aldegidlaridan alʼdol va kroton kondensatlanish yordamida olish mumkin:

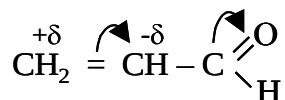


2. Propilenni kattalitik oksidlab olish mumkin:



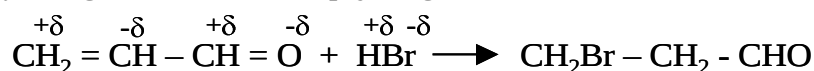
3. Glitserinni degidratlab akrolein olish mumkin. Bu Reaksiyani biz uch atomli spirtlar mavzusida koʻrib chiqqan edik.

Akrolein – 52,5⁰S da qaynaydigan, oʻtkir xidli suyuqlik, zaharli. Akrolein aldegidlar va etilen uglevodorodlarining xossalarini takrorlaydi. U tutash bogʻ hosil qilib tuzilgan, yaʼni

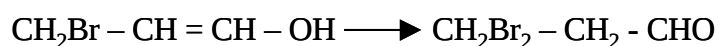


SHuning uchun birikish Reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi:

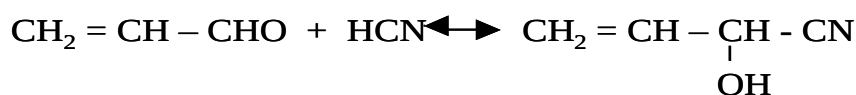
Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha taschavvur etish mumkin:



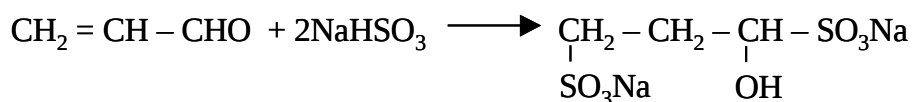
Hosil boʻlgan oraliq modda beqaror boʻlganligi sababli (Elʼtekov qoidasi) tezda qayta guruhlanishga uchraydi:



Akrolein tsianid kislotani karbonil guruhi boʻyicha biriktirib oladi:



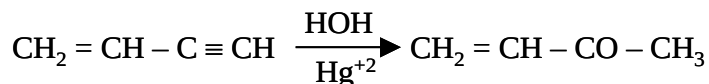
Natriy bisulfit akrolinga faqat karbonil guruhigagina birikmay, balki qoʻshbogʻning hisobiga ham birikadi.



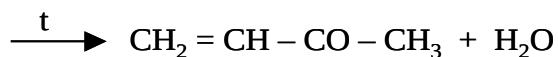
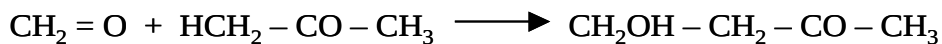
Akrolein oson polimerlanadi. U maxsus hususiyatli polimerlar, organik shisha va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Kroton aldegid $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ (2-butenal') – 105°S da qaynaydigan, o'tkir xidli suyuqlik. Sirka aldegididan olinadi. Moy aldegid, butanol, moy kislota, malein angidridlari olishda ishlatiladi.

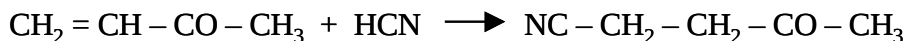
Metilvinilketon - $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{-CH=CH}_2$ (2-butenon) sanoatda vinil-atsetilenga suv biriktirib olinadi:



Uni atseton va chumoli aldegididan ham olish mumkin:



Metilvinilketon 91°S da qaynaydigan suyuqlik. U akroleindan farq qilib, NSN ni qo'shbog' hisobiga biriktirib oladi:



Metilvinilketon oson polimerlanadi. U plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Ma'ruza matni №6

1.Mavzu: Alifatik mono va dikarbon kislotalar. –ta]sirlashgan sistema sifatida karboksil guruh va karboksilat ionining tuzilishii.

2.Davometishi. 2 saot

3.Maqsad: *Karbon kislotalar xossalari haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish....*

4.Reja:

4.1. Karbon kislotalarning tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2. Olinish usullari..

Karbon kislotalarning turkumlanishi, izomeriyasi, nomenklaturasi.

Aromatik bir va ikki asosli karbon kislotalarning kislotali xossalari taqqoslash.

Kislotalarning: a) NaHCO_3 (karbon kislotalarni vizual tekshirish), b) NaOH , v) NH_3 , g) CH_3MgBr lar bilan reaksiyalari.

Eterifikatsiya reaksiyasi, nukleofil yrin olish reaksiya mexanizmi. Spirt va kislotalarning reaksiya qobiliyatining radikalning tuzilishga borligligi (fazoviy tysiqlar).

Karbon kislotalarning hosilalari: anhidridlar, aralash anhidridlar, galogenanhidridlar, amidlar, almashingan amidlar, gidrazidlarni olish.

Aromatik kislotalarda benzol yadrosi hisobiga boradigan reaksiyalar. Karboksil guruhning yo'naltiruvchi va dezaktivlovchi ta'siri. Muvofiqlashgan va muvofiqlashmagan orientatsiya

5. Adabiyotlar: 1.Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina.,1990y.

2.CHernix V.P.,Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S."Organicheskaya

ximiya"t.1,1993, t.2,1995, t.3.1998, X., "Osnova".

BIR VA KO'P ASOSLI KARBON KISLOTALAR HAMDA ULARNING HOSILALARI

Tuzilishida $-\text{C}\begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ - karboksil guruhi bo'lgan organik birikma-larga karbon kislotalar deyiladi.

Karboksil guruhining soniga qarab ular bir va ko'p asosli kislotalarga bo'linadilar. Karboksil guruhi to'yingan uglevodorod qoldig'i bilan bog'langan bo'lsa to'yingan kislotalar, agar karboksil guruhi to'yinmagan uglevodorod qoldig'i bilan bog'langan bo'lsa to'yinmagan kislotalar deyiladi.

To'yingan bir asosli karbon kislotalar.

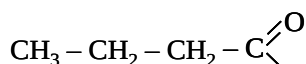
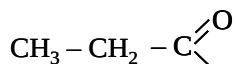
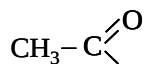
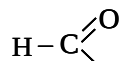
To'yingan bir asosli karbon kislotalar $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ yoki R-COON umumiy formulalar bilan ifodalanadi. R-COOH formulada $\text{R}=\text{H}$: - CH_3 ; - C_2H_5 va boshqa radikallar bo'lishi mumkin.

Izomeriyasi va nomlanishi. Karbon kislotalarning gomologik qatori chumoli kislota H-COOH dan boshlanadi. Ularning dastlabki 3 vakilini izomerlari yo'q. To'rtinchi vakildan boshlab izomeriya xodisasi kuzatiladi.

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

Kislotaning tuzilishi	Empirik (tasodifiy) nomenklatura bo'yicha nomi	Sistematik nomenklatura bo'yicha nomi
$\text{H} - \text{COOH}$	CHumoli kislota	Metan kislota
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	Sirka kislota	Etil kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Propion kislota	Propan kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Moy kislota	Butan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izomoy kislota	2-metil propan kislota
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 - \text{COOH}$	Valerian kislota	Pental kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Metiletil sirka kislota	2-metil butan kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izovalerian kislota	3-metil butan kislota

Kislota qoltilari quyidagicha nomlanadi (ularni umumiy nomda atsillar deyiladi):



formil, metanoil

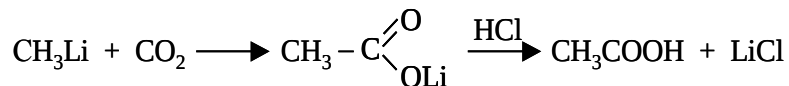
atsetil, etanoli

propionil, propanoil

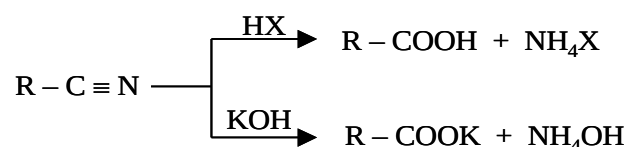
butiril, butanoli

Kislotalarning olinish usullari. Kislotalar olishning bir necha usullari ma'lum. Ulardan ayrimlarini biz oldingi bo'limlarda ko'rib chiqqanmiz. Kislotalarni:

1. Birlamchi spirlarni oksidlab,
2. Aldegidlarni oksidlab,
3. Metallorganik birikmalardan olish mumkin.

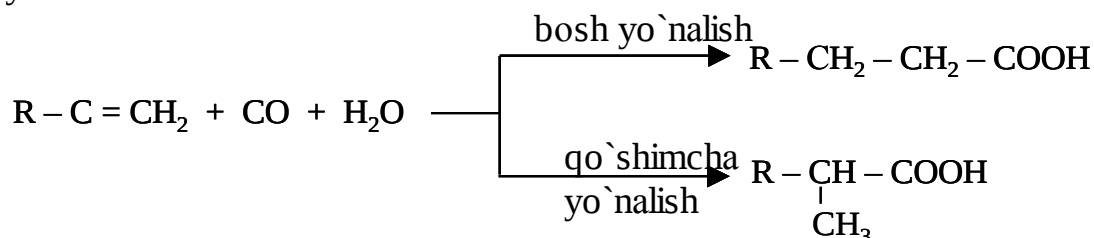


4. Nitrillarni mineral kislotalar yoki ishqorlarning suvdagi eritmalari bilan qo'shib qizdirilganda kislotalar hosil bo'ladi:



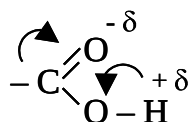
Kislotalar sanoatda parafin uglevodorodlarini yuqori haroratda katalizatorlar ishtirokida havo bilan oksidlab olinadi. Bunda kichik molekulyar massaga ega bo'lgan uglevodorodlar bug' fazada yuqori bosim ostida, katta molekulyar massaga ega bo'lgan ($\text{S}_{16}\text{N}_{34}$ - $\text{S}_{30}\text{N}_{62}$) uglevodorodlar suyuq fazada 400-500⁰S va 130-200 atm bosim ostida oksidlanadi.

Karbon kislotalarni sanoatda olishning eng istiqbolli usuli ularni oksosintez yordamida olish hisoblanadi. Bu jarayon 300-400⁰S, 200-500 atm bosim va nikel tetrakarbonli katalizatorligida olib boriladi. Oksosintez jarayoni ikki yo'nalishda sodir bo'ladi:

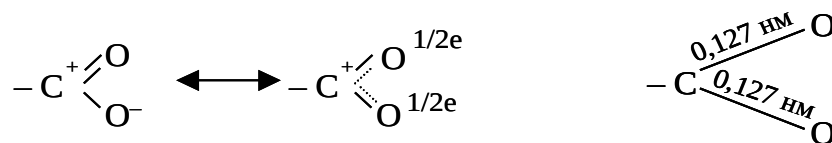


Karbon kislotalarning xossalari. Tuzilishida uchtagacha uglerod bo'lgan kislotalar rangsiz suyuqlik bo'lib, o'ziga xos o'tkir xidga ega; suv bilan istalgan nisbatda aralashadi. Tuzilishida to'rttadan to'qqiztagacha uglerod bo'lgan kislotalar moysimon suyuqlik bo'lib, yoqimsiz xidga ega, suvda yomon eriydi. Yuqori kislotalar qattiq moddalar bo'lib, suvda erimaydilar. CHumoli va sirka kislotalarining zichligi birdan katta, qolganlariniki esa birdan kichikdir. Tarkibida teng uglerod atomi saqlangan to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan kislotalar yuqori haroratda, tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lganlari esa nisbatan past haroratda qaynaydilar. Guft sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar yuqori haroratda, toq sonli uglerod atomi saqlovchi kislotalar esa past haroratda suyuqlanadilar. Masalan, kapril kislota $C_7H_{15}-COOH$ ning suyuqlanish harorati $15,2^{\circ}S$, enant- $C_6H_{13}-COOH$ va felargon kislota $C_8H_{17}-COOH$ niki esa- $10,5^{\circ}S$ va $12,5^{\circ}S$ ga tengdir. Kislotalar tegishli spirtlarga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar. Buning asosiy sababi ular molekulalarining assotsiyalangan holatda bo'lishligi hisoblanadi.

Kimyoviy xossalari. Karboksil guruhida elektronlar uglerod atomidan kislorod atomi tomon kuchli siljigan:



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

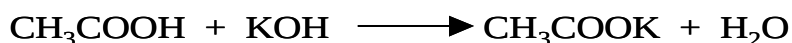


Bunda uglerod va kislorod atomlaridagi uchta r-elektronlar depollangan holatda bo'ladi.

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

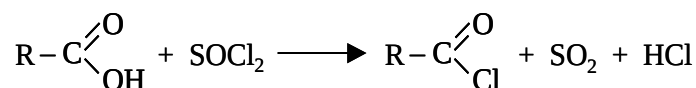
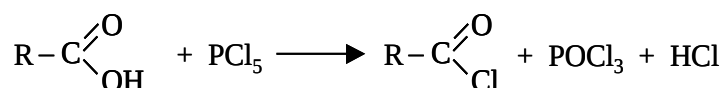
Karbon kislotalar quyidagi kimyoviy xossalarni namoyon qiladilar.

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

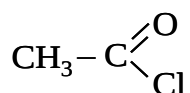


Karbon kislotalarning tuzlarini o'yuvchi ishqorlar ishtirokida qizdirish yoki elektroliz qilish natijasida uglevodorodlar hosil bo'ladi.

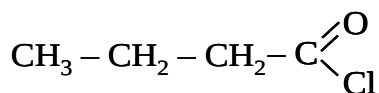
2. Karbon kislotalarga fosforning galogenli birikmalari yoki tionil xlorid bilan ta'sir etilganda kislota galoid angidridlari hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan kislota galogenangidridlarni quyidagicha nomlanishi qabul qilingan.



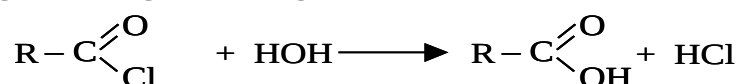
atsetil xlorid, etanoil xlorid,
sirka kislota xlor angidridi



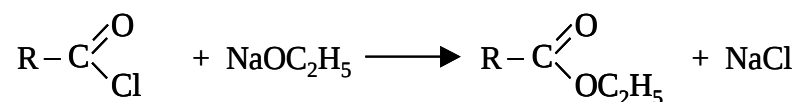
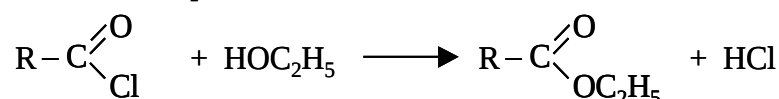
butiril xlorid, butanoil xlorid
moy kislota xlor angidridi

Kislota galogen angidridlarining dastlabki vakillari o'tkir xidli suyuqliklardir. Galogenangidridlarining kimyoviy jarayonlarga kirishuvchanlik qobiliyati tegishli kislotalarnikiga qaraganda yuqori bo'lib, galogen turli funksional guruhlariga oson almashina oladi. Quyida galogen angidridlar uchun xos bo'lgan ayrim jarayonlarga misollar keltiramiz.

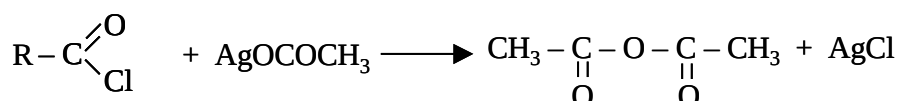
a) galogenangidridlar gidrolizlanganda kislotalar hosil bo'ladi:



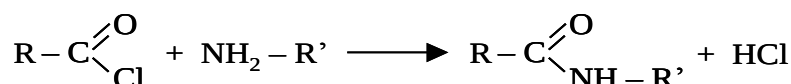
b) galoidangidridlar spirtlar yoki alkogolyatlar bilan o'zaro ta'sir etib, murakkab efirlarni hosil qiladilar:



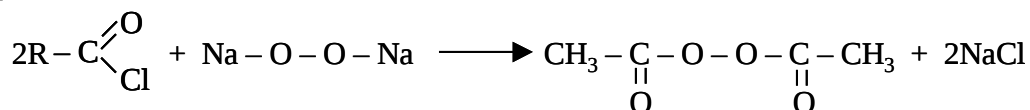
v) galoidangidridlar karbon kislota tuzlari bilan o'zaro ta'sir etib kislota angidridini hosil qiladilar:



g) galoidangidridlarga ammiak va uning hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota amidlari hosil bo'ladi:

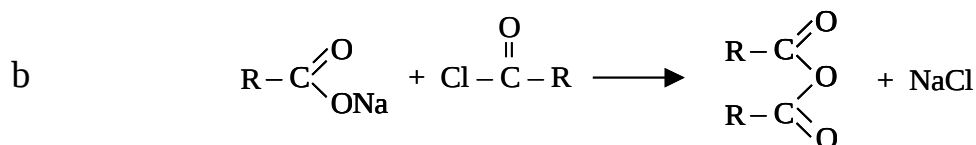
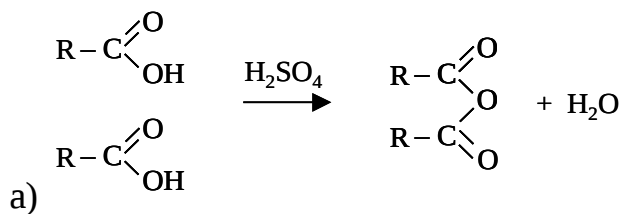


d) galoidangidridlar peroksidlar bilan ta'sir etib organik peroksidlarni hosil qiladilar:



YUqoridagi misollar shuni ko'rsatadiki, kislota galoidangidridlari organik birikmalarni juda ko'p sinflarini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qilar ekan. YUqorida keltirilgan jarayonlarning barchasi nukleofil' almashinish Reaksiyasi orqali sodir bo'ladi.

3. Kislotalar suvni tortib oluvchi vositalar ishtirokida qizdirilganda yoki ularning tuzlariga galoid angidridlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:

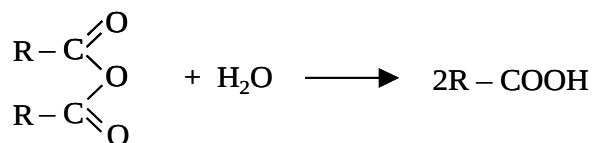


Birinchi usulni hamma kislotalar uchun qo'llab bo'lmaydi. Ikkinchi usul esa kislota angidridlarini olish uchun qulay usul hisoblanadi.

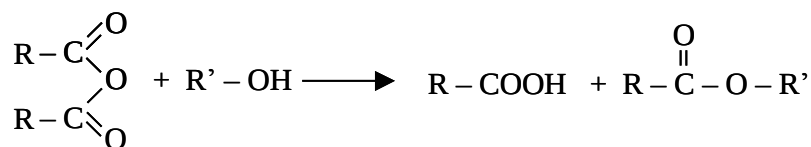
Kislota angidridlari o'tkir xidli suyuqliklar bo'lib, suvda yomon eriydi yoki umuman erimaydi. Tegishli kislotalarga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi ular kimyoviy g'ihatdan aktiv birikmalar bo'lib, yaxshi atsillovchi (kislota qoldig'ini kirituvchi) vosita hisoblanadilar:

Kislota angidridlari uchun quyidagi kimyoviy Reaksiyalar xosdir.

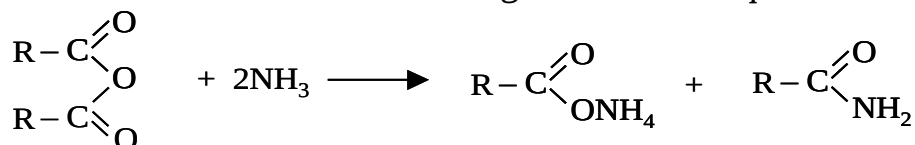
a) ularni suv bilan qo'shib qizdirilganda tegishli kislotalarni hosil qiladilar:



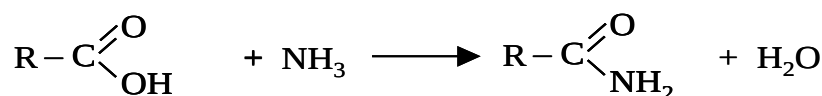
b) spirtlar bilan ular murakkab efir va kislota aralashmasini hosil qiladilar:



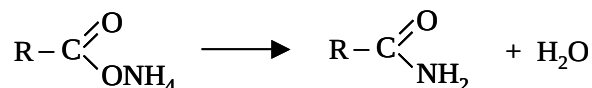
v) ammiak bilan kislota tuzini va uning amidini hosil qiladilar:



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



Kislota amidlarini ya'na kislotalarning ammoniy tuzlarini quruq xaydash orqali ham hosil qilish mumkin:

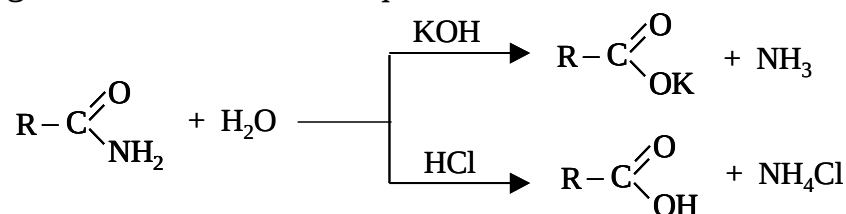


CHumoli kislota amididan tashqari, boshqa kislota amidlari kristall moddalar bo'lib, turli kimyoviy o'zgarishlarga uchray oladilar.

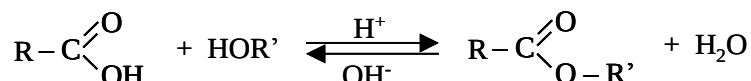
a) ularni R_2O_5 bilan qo'shib qizdirilganda o'zlaridan suvni yo'qotib nitrillarga aylanadi:



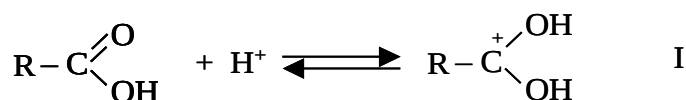
b) kislota amidlarini ishqor va kislotalarning suvdagi eritmaları bilan qoʻshib qizdirilganda kislotalarni hosil qiladilar:



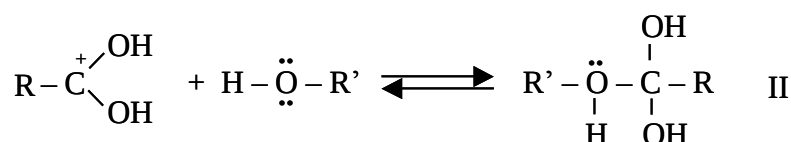
3. Karbon kislotalar spirtlar bilan efir hosil qilish (eterifikatsiya) Reaksiyasiga kirisha oladilar. Bu Reaksiya qaytar jarayon boʻlib, muvozanat kislota katalizatorligida oʻngga, ishqor ishtirokida esa chapga siljiydi.



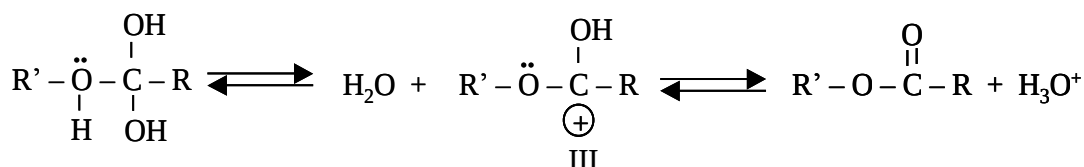
Katalizator vazifasini vodorod ionlari bagaradi. Kislotaaning karbonil guruhi kislorodli protonni biriktirib, quyidagi oraliq birikmani hosil qiladi (I).



I birikma spirt molekulasini biriktirib olib, II kompleksni hosil qiladi:

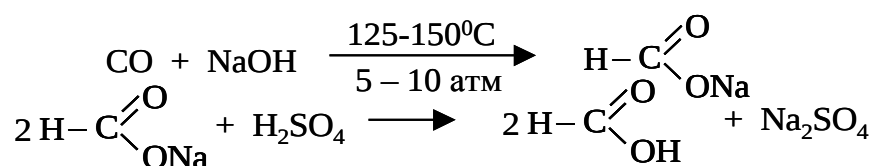


II kompleks svuni agratib murakkab efir kationi III ni hosil qiladi:



Tagribalar asosida murakkab efir hosil boʻlishida vodorod spirt molekulasidan, kislorod esa kislota molekulasidan agralib chiqishi isbotlangan.

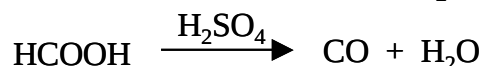
Alohida vakillari. CHumoli kislota N-SOON – 100,8⁰S da qaynaydigan oʻtkir xidli suyuqlik. Texnikada ishqor va uglerod-(II)-oksiddan olinadi:



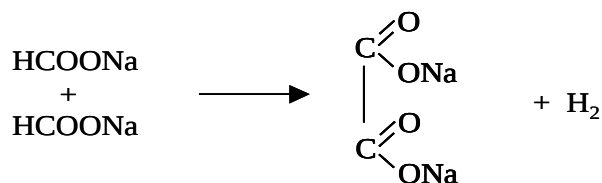
CHumoli kislota oʻziga xos hususiyatlarga ega u oson oksidlanadi:



Kontsentrlangan sulfat kislota ishtirokida SO va N₂O ga parchalanadi.



CHumoli kislotaaning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzi qizdirilganda vodorod agralib chiqib, shavel kislotaaning tuzlarini hosil qiladi:



CHumoli kislota organik sintezda keng ishlatiladi.

Sirka kislota 118,5⁰S da qaynaydigan, +16,6⁰da suyuqlanadigan o'tkir xidli suyuqlik. Sanoatda sirka aldegidini oksidlab yoki metil spirti va uglerod-(II)-oksiddan sintez qilinadi. Texnikada sirka kislota polimerlar olishda, oziq-ovqat sanoatida, sintetik tolalar ishlab chiqarishda keng qo'llanilgan.

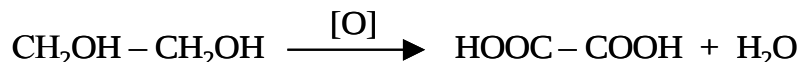
To'yingan ikki asosli kislotalar

To'yingan ikki asosli kislotalar NOOS(SN₂)_nCOON yoki S_nN_{2n}(SOON)₂ umumiy formulalar bilan ifodalanadi. Ularning gamologik qatori shavel kislotadan boshlanib quyidagicha nomlanadi:

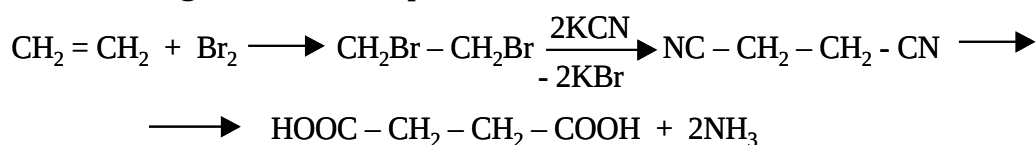
HOOC – COOH	шавел кислота, этандикислота
HOOC – CH ₂ – COOH	малон кислота, пропандикислота
HOOC – CH ₂ – CH ₂ – COOH	кахрабо кислота, бутандикислота
HOOC – $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	метилмалон кислота,
HOOC – (CH ₂) ₃ – COOH	глутар кислота, пентандикислота

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

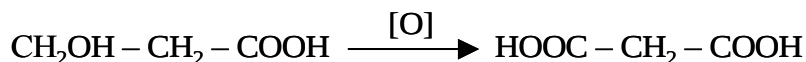
1. Ikki atomli spirtlarni okidlash orqali olish:



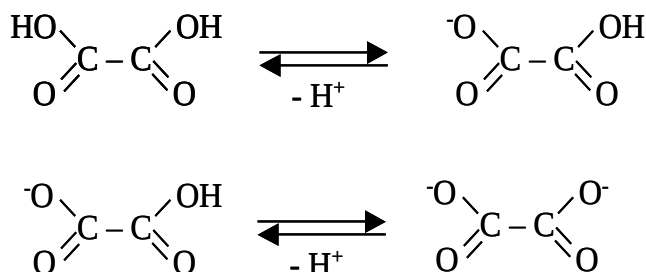
2. Dintrillarni gidrolizlash orqali olish:



3. Oksikislotalarni oksidlash:



Fizik-kimyoviy hususiyatlar. Ikki asosli to'yingan karbon kislotalar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo'lib, ularni kislotalik doimiyliigi tegishli bir asosli kislotalarnikiga qaraganda yuqori. Ular bosqichli dissotsionaladilar:

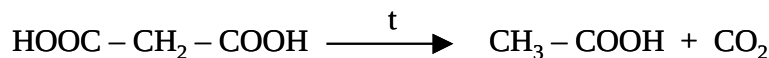
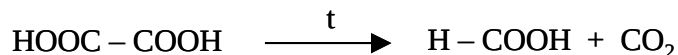


Kimyoviy xossalari gihatidan ikki asosli kislotalar to'yingan bir asosli kislotalarning barcha xossalarni takrorlaydilar, ya'ni ular metall va metall oksidlari, gidrooksidlari bilan tuz hosil qiladilar, murakkab efir, kislota₈₂

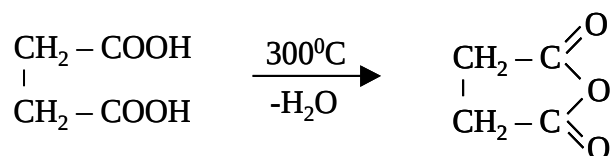
angidridi, galoid angidrid va boshqalar hosil qiladilar. Faqat ularda Reaksiya bosqichli borib, o`rta va nordon tuz, mono- va diefir va boshqalarni hosil qilishlari mumkin.

SHuning bilan birga bir asosli kislotalardan farq qiladigan riyaktsiyalarga ham kirisha oladilar.

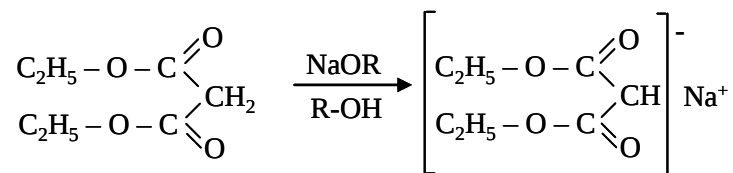
α - va β - dikarbon kislotalarni suyuqlanishi haroratidan yuqoriroqda qizdirilganda dekarboksidlanish Reaksiyasi sodir bo`ladi va natijada to`yingan bir asosli kislotalar hosil bo`ladi:



γ - va yuqori dikarbon kislotalar bu sharoitda siklik angidridlarni hosil qiladilar:

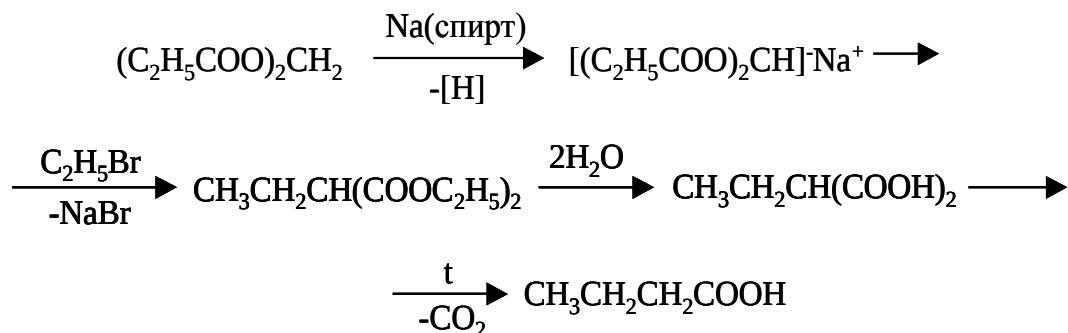


Ikki asosli kislotalar orasida malon kislota o`ziga xos hususiyatlarni namoyon qiladi. Undagi  $-\text{CH}_2-$  (metilen) guruhidagi vodorod atomlari juda qo`zg`atuvchan bo`lib kislota hususiyatlarini namoyon qiladilar, ya`ni metallar bilan almashinish reyaktsiyasiga kirisha oladi. Malon kislota natriy dietilefiriga natriy metalli yoki natriy alkogolyat bilan ta`sir etilganda natriy malon efiri hosil bo`ladi.



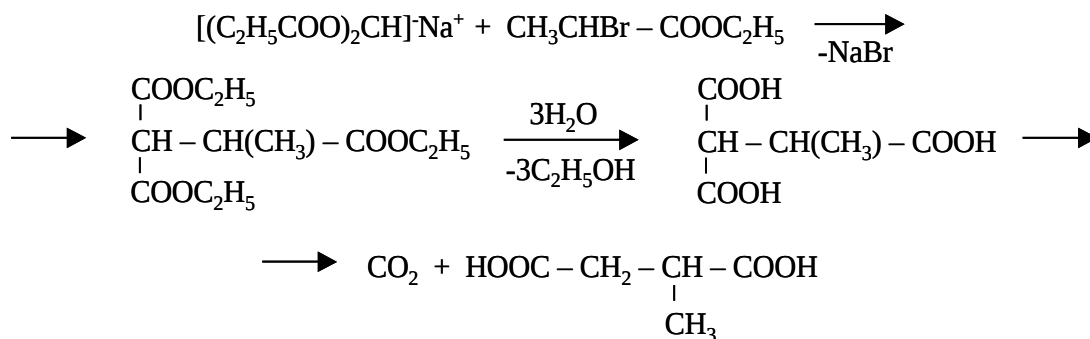
Natriy malon efirida manfiy zaryad uglerod va kislorod atomlari o`rtasida taqsimlangani uchun bu efir o`ta barqaror bo`lib, juda oson hosil bo`ladi. Natriy malon efir bir va ko`p asosli kislotalar va ularning hosilalarini olishda dastlabki modda bo`lib xizmat qiladi. Bunga quyidagilar misol bo`lishi mumkin.

1. Bir asosli kislotalarni olish.

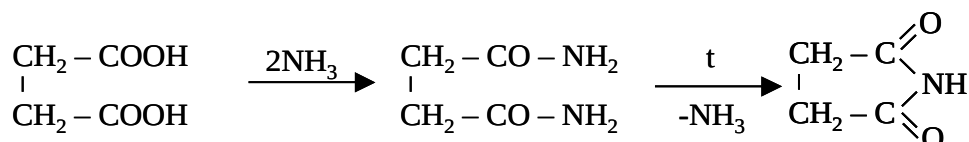


6. Ikki asosli kislotalarni hosil qilish.

Agar natriy malon efiriga galoid alkan o`rniga  $\alpha$ -bromalmashgan kislota efirlari bilan ta`sir etilganda oxirgi mahsulot sifatida ikki asosli kislotalar hosil bo`ladi, masalan:



β -, γ - dikarbon kislotalarga ammiak bilan ta'sir etilganda kislota diamidlari hosil bo'ladi. Kislota diamidlari qizdirilganda kislota imidlariga aylanadilar:



Analitik kimyoda, malon kislota yuqorida ko'rsatib o'tganimizdek, turli qimmatbaxo birikmalarni olishda, qaxrabo kislota qishloq xo'jaligida, adipin, sebotsin kislotalar esa sun'iy tolalar ishlab chiqarishda ishlatiladigan.

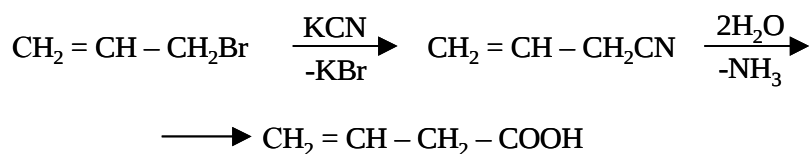
To'ynmagan bir asosli kislotalar

To'ynmagan bir asosli kislotalar. Bularning tuzilishida karboksil guruhi bilan birgalikda qo'shbog' va uch bog'lar ham bo'ladi.

Etilen qator to'ynmagan kislotalar $C_nH_{2n-1}COOH$, atsetilen va dien qator kislotalari esa $C_nH_{2n-3}COOH$ umumiy formulalar bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:

$CH_2 = CH - COOH$	акрил кислота, пропен кислота
$CH_2 = CH - CH_2 - COOH$	винил сирка кислота, 3-бутен кислота
$CH_3 - CH = CH - COOH$	кротон кислота, 2-бутен кислота
$CH_2 = \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - COOH$	метил акрил кислота, метил пропен кислота метакрил кислота
$CH \equiv C - COOH$	пропиол кислота, пропин кислота
$CH_3 - C \equiv C - COOH$	тетрол кислота, 2-бутин кислота

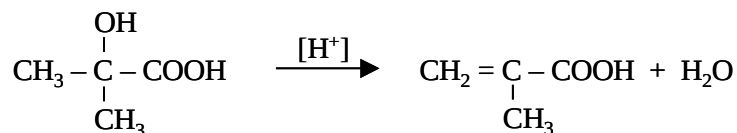
Olinish usullari. 1. Tuzilishida qo'shbog' bo'lgan birikmalarga nitril guruhini kiritib, so'ngra karboksil guruhi hosil qilish orqali olish mumkin, ya'ni:



2. Agar dastlabki modda tarkibida karboksil guruhi bo'lsa, u holda qo'shbog' hosil qilish orqali to'ynmagan kislota olinadi, masalan:



yoki

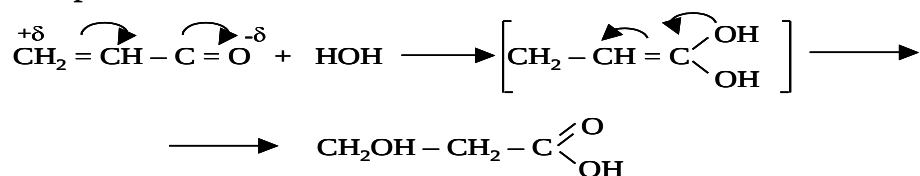


Fizik va kimyoviy xossalari. To'yingan kislotalar to'yingan kislotalarga qaraganda zichligining va kislotalik konstantasining kattaligi bilan farq qiladilar.

Ular ikki xil xususiyatni namoyon qiladilar, ya'ni kislotalar kabi tuzlar, anhidridlar, amidlar, murakkab efirlarni hosil qilsalar, qo'shboshning hisobidan biriktirib olish, polimerlanish kabi Reaksiyaga kirisha oladilar.

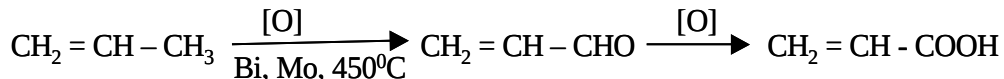
Agar qo'shbog' karboksil guruhiga nisbatan α - yoki β -holatda goyilashgan bo'lsa, bunday kislotalarga turli reagentlarning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi.

Akril, metakril kislota va ularning efirlari etilen uglevodorodlariga qaraganda oson polimerlanadilar:

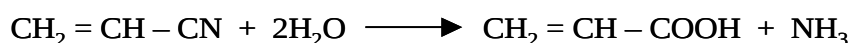


Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Akril kislota $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ o'tkir xidli suyuqlik: 140°S da qaynaydi. Sanoatda uni ikki xil usulda olinadi.

1. Propilenni oksidlash orqali:



2. Akrilonitrini gidrolizlab:

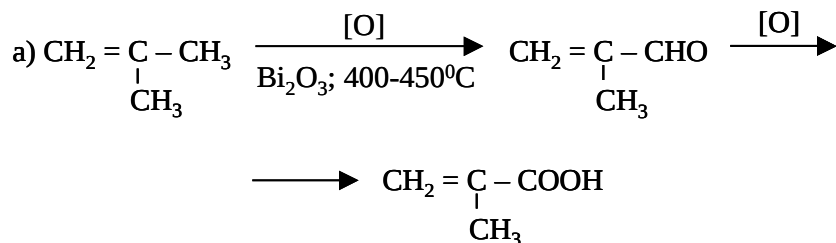


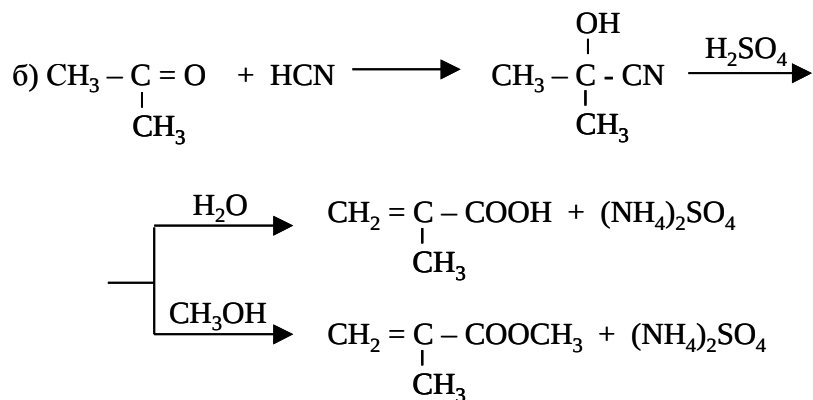
Akril kislota metil efiri atsetilenga CO va CH_3OH biriktirib olinadi. Bu Reaksiyani nemis olimi V.Reppe 1944 yilda kashf etgan bo'lib, jarayon kontsentrlangan xlorid kislota va nikel' tetrakarbonili ishtirokida boradi:



Metakril kislota $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOH}$ va uning efirlari sanoatda katta miqdorda ishlab chiqariladi.

Metakril kislota izobutelenii oksidlab yoki atseton va tsianid kislota dan sintez qilib olish mumkin:

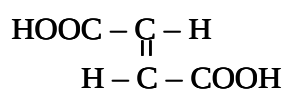




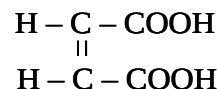
Akril, metakril kislota va ularning efirlari juda oson shishasimon massa hosil qilib polimerlanadilar. Ulardan sanoatda organik shisha ishlab chiqarishda ishlatiladi.

To'ynmagan ikki asosli karbon kislotalar

To'ynmagan ikki asosli karbon kislotalarga fumar va malein kislotalar misol bo'ladilar. Bularning har ikkisi bir xil tarkibga ega bo'lib, o'zaro izomerdir. Fumar kislota trans-, malein kislota esa tsis- izomer hisoblanadi.



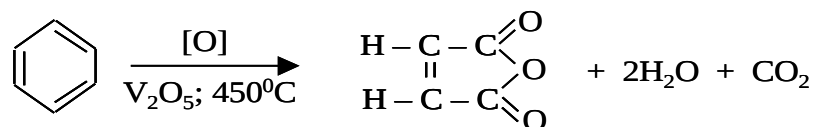
фумар кислота



malein кислота

Fumar va malein kislotalar olma kislotani qizdirish natijasida hosil bo'ladi. Qizdirish sharoitini o'zgartirib u yoki bu kislotani hosil qilish mumkin.

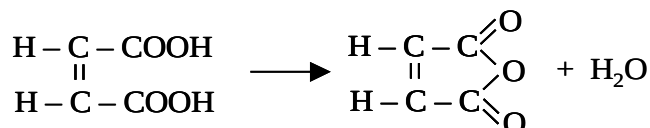
Malein kislota angidridi sanoatda katta mashtabda benzol yoki naftalinni kattalitik oksidlab olinadi:



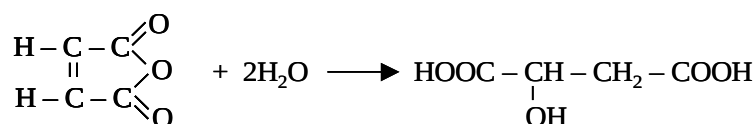
Malein kislota suvda yaxshi eriydi (100 ml suvda 25⁰S da 78,8 g eriydi), 130⁰S da suyuqlanadi; fumar kislota esa 287-290⁰S da suyuqlanadi, suvda yomon eriydi (100 ml suvda 0,7 g eriydi).

Bular vodorod, brom, suv va boshqalarni biriktirib oladilar. Ularga vodorodni biriktirish natijasida qaxrabo kislota, suvning birikishi natijasida esa olma kislota hosil bo'ladi.

Malein kislota fumar kislotaga qaraganda kuchli kislota hisoblanadi. YA'ni malein kislotaning dissotsiyanlash konstantasi 117·10⁻², fumar kislotaniki esa 9,3·10⁻² ga teng. Fumar kislota angidrid hosil qilmaydi, malein kislota esa angidrid hosil qiladi.



Malein angidrid polimerlar olishda, dien sintezi Reaksiyalarida va oziq-ovqat sanoatida ko'plab ishlatiladi. Unga suvni biriktirib, olma kislota olinadi:



Ma'ruza matni №7

1.**Mavzu:** Alifatik aminlar va ammoniy birikmalarning tuzilishi va xossalari

2.**Davometishi.** 2 saot

3.**Maqsad:** : *Alifatik aminlar va ammoniy birikmalari haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish*

4.**Rega:**

4.1. Alifatik aminlarning tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2. Olinish usullari.

4.3 Aminlarning turkumlanishi, izomeriyasi va nomlanishi.

4.4 Aminlarning olinish usullari (kislota amidlaridan - Gofmancha parchalanish, Zinin reaksiyasi b'ycha aromatik aminlarni olish).

4.5 Aminlarning kimyoviy xossalari.

4.6 Aminlarning asosli xossalari. Tuzlarning hosil b'ylishi. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi alifatik va aromatik aminlarning asos xossalarini taqqoslash.

4.7 Birlamchi va ikkilamchi aminlarning kislotali xossasi. Vodorod bogining hosil b'ylishi.

4.8 Aminlarning nukleofil xossalari: alkillash, atsillash reaksiyalari. Atsillash reaksiyasi - aminoguruhni himoya qilish vositasi: Shiff asoslarini olish.

4.9 Alifatik aminlarning nukleofil xossalarini taqqoslash.

4.10 Alifatik aminlarning nitrit kislota bilan y'zaro ta'sirlashuvi

5. **Adabiyotlar:** 1. Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina., 1990y.

2. CHernix V.P., Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

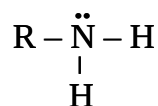
I.S. "Organicheskaya

ximiya" t.1, 1993, t.2, 1995, t.3. 1998, X., "Osnova".

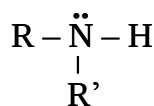
Aminobirikmalar

Aminobirikmalarning ammiak molekulasidagi vodorod atomlarini uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar deb qarash mumkin.

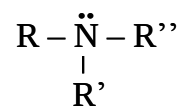
Ammiakdagi bitta vodorod radikalga almashsa birlamchi, ikkita vodorod almashsa ikkilamchi va uchta vodorod almashsa uchlamchi amin hosil bo'ladi:



бирламчи
амин



иккиламчи
амин



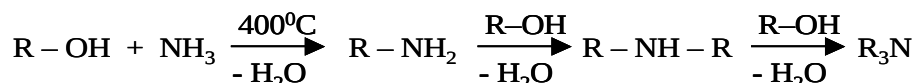
учламчи
амин

Nomlanishi va izomeriyasi. Aminobirikmalarni empirik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminoguruh bilan bog'langan radikal nomi oxiriga amin so'zi qo'shib o'qiladi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda esa aminobirikma molekulasidagi uglerod atomining soniga qarab, unga mos keladigan to'yingan uglevodorod nomi oldiga «amino» so'zi qo'shib o'qiladi va aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi.

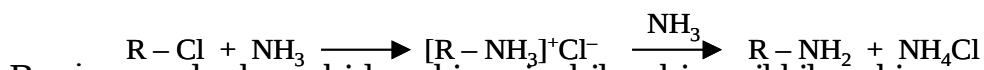
Аминобирикмалар формуласи	Эмпирик номенклатура буйича номи	Систематик номенклатура буйича номи
CH_3NH_2	Метиламин	Аминометан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этиламин	Аминоэтан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Пропиламин	1-аминопропан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Изопропиламин	2-аминопропан
CH_3NHCH_3	Диметиламин	Метиламинометан
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Метилэтиламин	Метиламиноэтан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Диметилэтиламин	п,п-диметиламиноэтан

Olinish usullari. Aminobirikmalarni spirtlar va galoidalkillarga ammiak ta'sir ettirib, nitrobirikmalar, nitril va izonitrillarni qaytarib kislota amidlarini oksidlab olish mumkin.

1. Spirtlarga yuqori haroratda katalizator ishtirokida ammiak bilan ta'sir ettirilganda birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminlarning aralashmasi hosil bo'ladi:

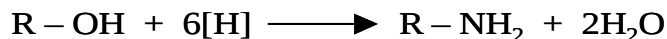


2. Galoidalkillarga ammiak bilan ta'sir etilganda dastlab tuz hosil bo'ladi. Bu tuz ammiak bilan parchalanganda aminobirikma erkin holda agralib chiqadi:



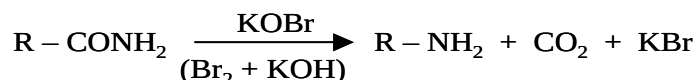
Bu jarayonda ham birlamchi amin bilan birga ikkilamchi va uchlamchi aminlar aralashmasi hosil bo'ladi.

3. Nitrobirikalarni qaytarib aminobirikmalar olish usuli 1842 yilda rus kimyogari N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan bo'lib, aminobirikmalarining asosiy qismi sanoatda shu usul bilan olinadi:



Bunda qaytaruvchi sifatida vodorod va boshqalardan foydalaniladi. Jarayonni neytral, kuchsiz kislotali va ishqoriy muhitlarda olib borish mumkin.

4. Aminobirikmalarni kislota amidlarini parchalab (Gofman Reaksiyasi) hosil qilish mumkin:



5. Nitrillar qaytarilganda birlamchi, izonitrillardan esa ikkilamchi aminlar hosil bo'ladi:

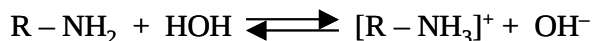


Fizik xossalari. Aminlarning dastlabki vakillari – metilamin, dimetilamin, trimetilamin – oddiy sharoitda gaz. Suvda yaxshi eriydi, ammiak xidiga ega. Qolgan aminlar ammiak xidiga ega bo'lgan suyuqliklardir; yuqori aminlar yoqimsiz xidga ega bo'lgan suyuq yoki qattiq moddalardir. Teng uglerod atomi saqlagan ikkilamchi aminlar birlamchi aminlarga qaraganda past haroratda qaynaydi. Masalan: dietilamin 56⁰Sda n-butilamin 75⁰S da qaynaydi.

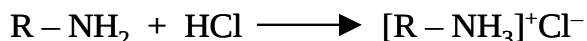
Oddiy aminlar ammiakdan farq qilib havoda yonadi.

Kimyoviy xossalari. Aminlar kimyoviy gihatdan ammiakka o'xshash Reaksiyalarga kirishadilar. Ular Reaksiya vaqtida nukleofil' hususiyatni namoyon qiladilar.

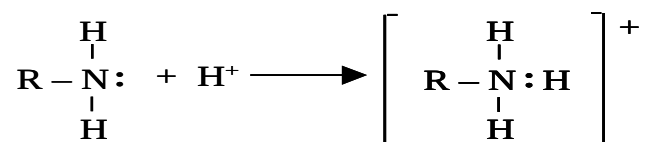
1. Aminlarni suvdagi eritmaları asos xossasiga ega, buni quyidagicha tushuntirish mumkin



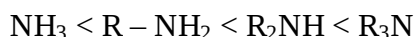
2. Aminlar mineral kislotalar bilan tuz hosil qiladilar



Aminobirikmalarining asoslik xossasi azot atomidagi guftlashmagan elektronlarning protonni biriktirib olish qobiliyati tufayli namoyon bo'ladi

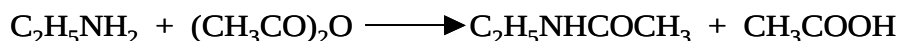


Aminlarning asoslik xossasi quyidagi tartibda ortadi



3. Aminlar alkillanish hususiyatiga ega. Buni biz aminlarni olish usullarida ko'rib chiqqan edik.

4. Aminlar atsillash Reaksiyalariga kirisha oladilar. Atsillovchi agent sifatida kislota angidridlari va kislota galoid angidridlaridan foydalanish mumkin:



5. Nitrit kislota birlamchi va ikkilamchi aminlarga turlicha ta'sir etadi. Nitrit kislota ta'sirida birlamchi aminlar spirtlarga aylanadilar, ikkilamchi

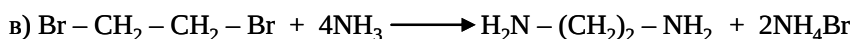
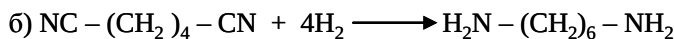
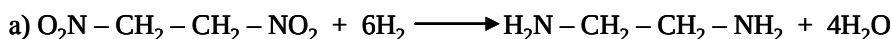
aminlar esa nitro va aminlarni hosil qiladilar, uchlamchi aminlar nitrit kislota bilan Reaksiyaga kirishmaydilar:

Ishlatilishi: aminlar organik asoslar sifatida, dori-darmonlar, erituvchilar, pestitsidlar sifatida ishlatiladi.

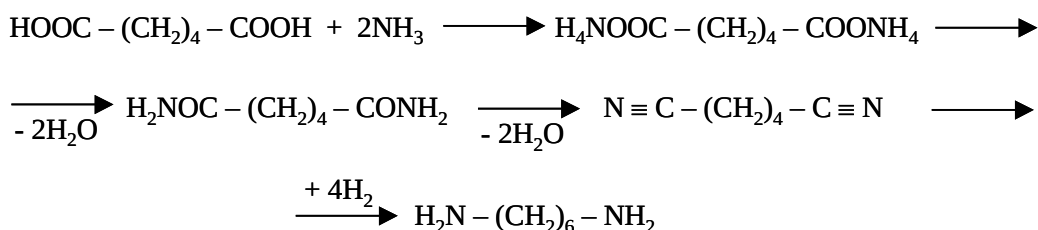
Diaminlar xaqida tushuncha. Molekulasida ikkita aminoguruh saqlagan birikmalar diaminlar deyiladi.

$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	диметилендиамин; 1,2-диаминоэтан
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	триметилендиамин; 1,3-диаминопропан
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	пропилдиамин; 1,2-диаминопропан
$\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$	гексаметилендиамин; 1,6-диаминогексан

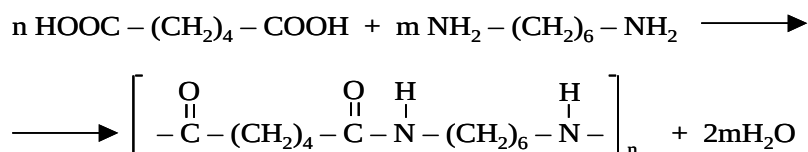
Diaminlar aminlarni olishdagi barcha usullar bilan olinishi mumkin. Masalan:



Geksametilendiamin (GMDA) sanoatda adipin kislotadan quyidagicha olinadi:



GMDA naylon tolasi olishda ishlatiladi. Naylon tolasi GMDA bilan adipin kislotani o'zaro polikondensatlab olinadi:



Diaminlar organik kimyoda polimerlar olish, dori-darmonlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

1.Mavzu: Oksi va oksokislotalarning reaktsion qobiliyati

2.Davom etishi. 2 saot

3.Maqsad: : : Oksi va oksokislotalar *haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish* 4.Reg:

4.1.Oksikislotalar stereoizomeriyasi

4.2.Bitta xiral markaz tutgan(sut,olma) kislotalar stereoizomeriyasi.

4.3.Ikkita xiral markaz tutgan(Vino,xloralma) kislotalari stereoizomeriyasi.Diastereoizomerlar.

4.4..Oksikislotalarning (galogenkislotalardan. oksobirikmalardan va to'yinmagan kislotalardan)olinish usullari.

4.5.1.Oksikislotalarning k5imyoviy xossalari.

4.5.2..Kislotali xossalarini karbon kislota bilan solishtirish.

4.5.3.Karboksil va gidroksil guruxi hisobiga boradigan Reaksiyalar.

4.5.4.O`ziga xos Reaksiyalari α,β,γ -oksikislotalarni qizdirishga munosabati.

4.5.5.Oksidlanish va qaytarilish Reaksiyalari.

5.Oksokislotalarning ta'rifi, nomenklaturasi va izomeriyasi.

5.1.Olinish usullari.

5.1.1.etilenglikoldan

5.1.2.galogenkislotalardan

5.1.3.oksikislotalardan

5.1.4.oksonitrillardan.

6..Kimyoviy xossalari.

6.1. Karboksil va okso guruxlar xisobiga

6.2.O`ziga xos Reaksiyalar

6.3.Atsetosirka kislota va uning etil efiri.

6.4.Atsetosirka efiri yordamida sintezlar.

7. Adabiyotlar: 1.Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina.,1990y.

2.CHernix V.P.,Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S."Organicheskaya

ximiya"t.1,1993, t.2,1995, t.3.1998, X., "Osnova".

Oksikislotalar

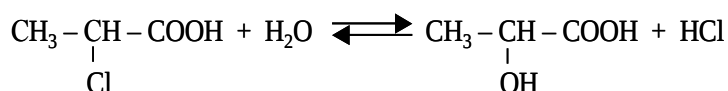
Oksikislotalarning tuzilishida gidroksil va karboksil guruxlari bo'ladi. Karboksil guruxi oksikislotalarning asosligi (negizligi) ni, gidroksil va karboksil guruxi yig'indisi esa uning atomligini belgilaydi. Masalan: sut kislota $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ - bir asosli 2 atomli oksikislota: olma kislota $\text{HOOC-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$ ning asosli 3 atomi : vino kislota $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ - 2 asosli 4 atomli kislota misol bo'ladi.

Bir asosli ikki atomli oksikislotalar.

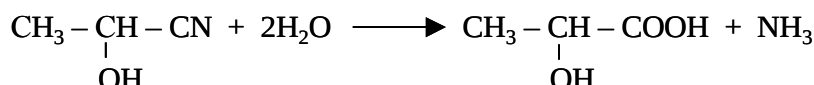
Izomeriyasi va nomlanishi. Oksikislotalarning dastlabki vakillari tarifi nomenklatura bo'yicha nomlanadi (masalan, sut kislota). Kolganlarining nomi tegishli kislotalar nomiga oksi so'zini qo'shib hosil qilinadi. Gidroksil va karboksil guruxlarining o'zaro joylashuviga qarab ular α -, β -, γ - va boshqa oksikislotalarga bo'linadilar. Sistematik nomenklaturada gidroksil guruxining xolati raqam bilan ko'rsatiladi. Oksikislotalarni nomlashga misollar keltiramiz.

$\text{HOCH}_2\text{-COOH}$	оксисирка кислота; оксиэтан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	сут кислота; α -оксипропион кислота 2-оксипропан кислота
$\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	β -оксипропион кислота; 3-оксипропан кислота
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	γ -оксимой кислота; 4-оксибутан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	α -оксиизомой кислота; 2-метил-2-оксипропан кислота

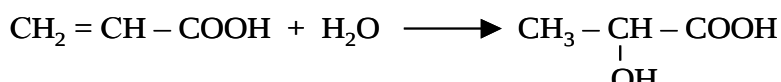
Olinish usullari. 1. Oksikislotalarni galogen almashgan kislotalarni gidroliz qilib olish mumkin. Bu usul α -oksikislotalarni olishning eng qulay usuli hisoblanadi. α -galogen almashgan kislotalar kislotalarni bevosita galogenlab olingani va ulardagi galogenni gidroksil guruxiga oson almashganligi sababli bu usul muxim ahamiyatga ega:



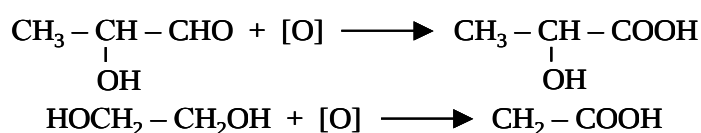
2. Oksinitrillarni gidrolizlab oksikislotalar olinadi:



3. β -oksikislotalar to'yinmagan kislotalarga suv biriktirib olinadi:

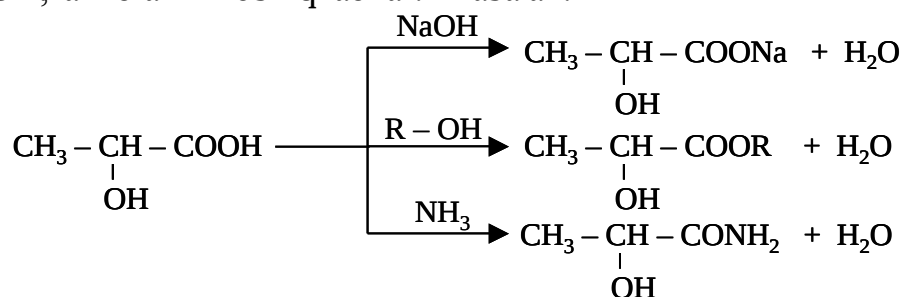


4. Oksialdegidlar va glikollarni oksidlab ham oksikislotalar olinadi:

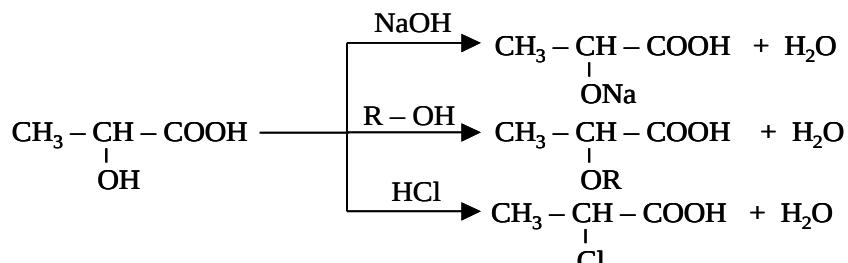


Fizikaviy xossalari. Oksikislotalar suyuq yoki qattiq moddalar bo'lib suvda yaxshi eriydi. Oksikislotalarning kislotalik xususiyatlari tegishli kislotalarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Masalan, glikol kislotalarning kislotalik konstantasi sirka kislotalarnikiga qaraganda 6,5 marta katta.

Kimyoviy xossalari. Oksikislotalar kimyoviy xossalari gixatidan kislotalar va spirtlarning xossalari takrorlaydilar. Kislota sifatida ular, tuz murakkab efir, amidlarni hosil qiladilar. Masalan:



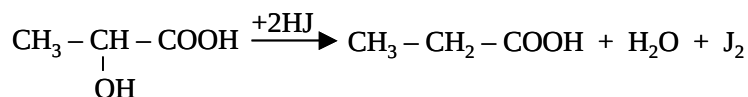
Spirtlarga o`xshab alkogolyatlarni, oddiy efirlanish hosil qiladilar, gidroksil galogen bilan almashina oladi:



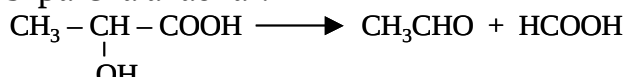
Reaksiyani karboksil yoki gidroksil guruxi xisobiga olib borish uchun ta'sir etadigan reagentlarni tanlab olib boriladi.

Oksikislotalar uchun yuqorida ko`rsatilgan Reaksiyalardan tashqari yana bir qancha faqat oksikislotalar uchun xos bo`lgan Reaksiyalar mavjud. Bular quyidagilardir:

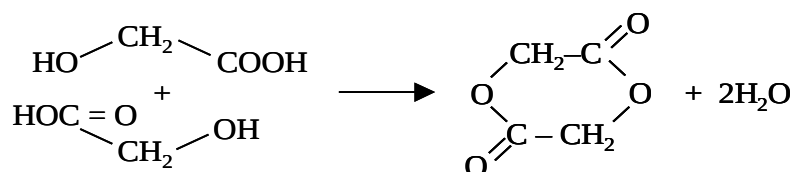
1. α -oksikislotalar oson qaytarilib to`yingan bir asosli kislotalarni hosil qiladilar:



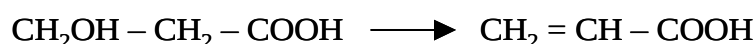
2. α -oksikislotalar suyultirilgan kislotalar bilan qo`shib qizdirilganda chumoli kislota agratib parchalanadilar:



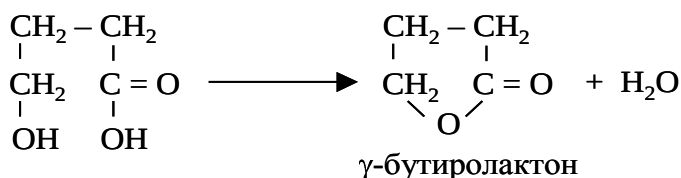
3. α -, β - va γ -kislotalar qizdirilganda turlicha o`zgarishga uchraydilar. Bunda  $\alpha$ -oksikislotalardan laktidlar hosil bo`ladi:



β -oksikislotalar qizdirilganda o`zlaridan suvni yo`qotib to`yinmagan kislotalarga aylanadilar:



γ , δ - va boshqa kislotalar qizdirilganda laktonlarni hosil qiladilar.

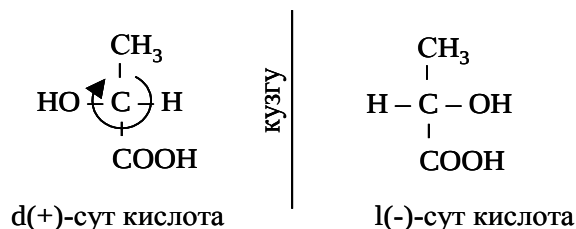


Aloxida vakillari. Oksikislotalarning muxim vakillaridan biri sut kislota

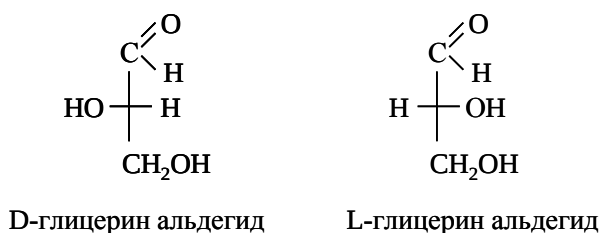
hisoblanadi. U sintetik usulda sirka aldegididan olinadi va texnikada ko'ncilikda, gazmollarni bo'yashda va boshqa soxalarda ishlatiladi.

Optik izomeriya xaqida tushuncha

1874 yilda Vant-Tofo va Debel' bir-biridan bexabar xolda deyarli bir vaqtda tarkibida kamida bitta to'rtta xar xil funksional gurux bilan bog'langan uglerod atomi bo'lgan organik birikmalar yorug'likning qutblanish tekisligini o'ngga yoki chapga burish xodisasini kashf etdilar. To'rtta xar xil funksional gurux bilan bog'langan uglerod atomini asimmetrik uglerod atomi deyiladi va S bilan belgilanadi. YOrug'likning qutblanishi tekisligini soat strelkasi bo'yicha yuradigan izomerni d – yoki (+) ishorasi bilan chapga buradigan izomerini esa l – yoki (-) ishorasi bilan belgilanadi. Asimmetrik uglerod atomi (p) bilan optik izomerlar soni (m) o'rtasida quyidagi matematik bog'liqlik mavgud.



Sut kislotalari misolida optik izomerlarning ifodalanishini ko'rib chiqamiz.



O'ngga buruvchi sut kislota chapga buruvchi sut kislotalarning ko'zjudagi tasvirini aks ettiradi.

O'ngga va chapga buruvchi izomerlarni antipodlar deyiladi.

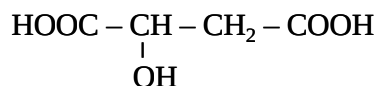
1891 yilda Z.Fishsher, 1916 yilda Rozanov nisbiy standart sifatida o'ngga buruvchi glitserin aldegididan foydalanishni taklif qilgan edilar va uni D xarfi bilan belgilagan edilar.

CHapga buruvchi glitserin aldegidi esa L xarfi bilan ixtiyoriy ifodalangan edi.

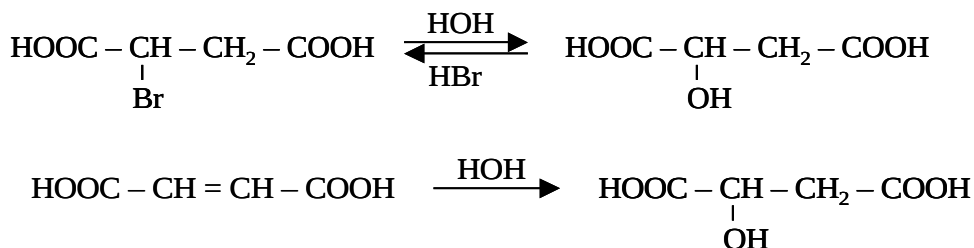
1951 yilda rentgenografik tadqiqotlar asosida nisbiy standart sifatida glitserin aldegidi to'g'ri tanlanganligi isbotlandi.

Optik aktiv moddalar konfiguratsiyasini D va L xarflari bilan o'ngga yoki chapga burishni esa d va l xarflari yoki (+) va (-) ishoralari bilan ifodalash qabul qilingan.

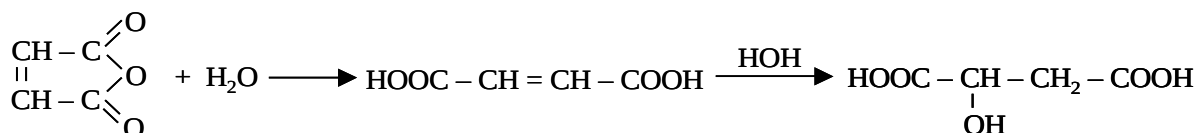
Ikki asosli uch atomli oksikislotalar. Ikki asosli uch atomli oksikislotalarga olma kislota misol bo'la oladi.



Olma kislotalarni brom qaxrabo kislotalarni gidrolizlab, yoki malein va fumar kislotalariga suv biriktirib hosil qilish mumkin.

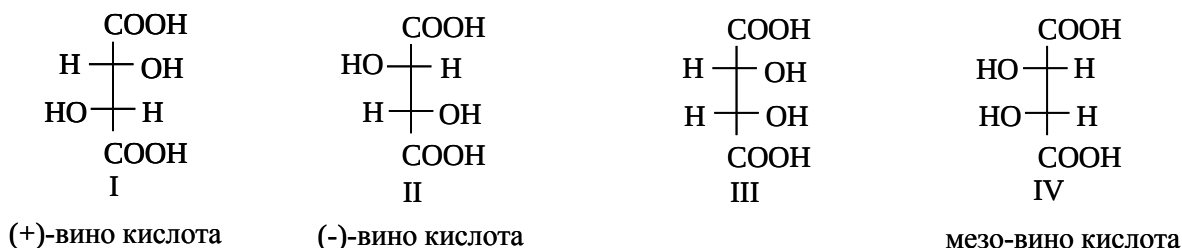


Kimyoviy xususiyatlari bo'yicha olma kislota α - va β -oksikislotalarning xossalarini takrorlaydi. Kaytarilganda qaxrabo kislalani, suvni toritb olinganda esa malein yoki fumar kislalani hosil qiladi. Sanoatda olma kislota malein angidridiga suv biriktirib olinadi. Bunda optik gixatdan faol bo'lmagan (ratsemat) olma kislota hosil bo'ladi. (suyuqlanish xarorati 130-131⁰S):



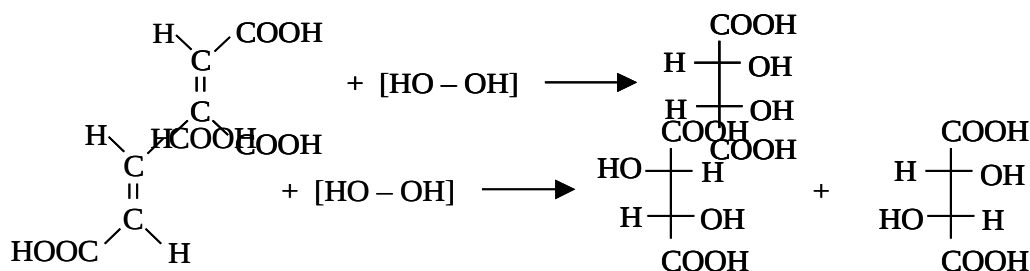
Olma kislota oziq-ovqat sanoatida keng qo'llaniladi.

Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalar. Ikki asosli to'rt atomli oksikislotalarga vino kislotalar $\text{HOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$ misol bo'ladi. Vino kislota tuzilishida ikkita asimmetrikuglerod atomi bo'lganligi sababli to'rtta optik izomer hosil qilish kerak edi.

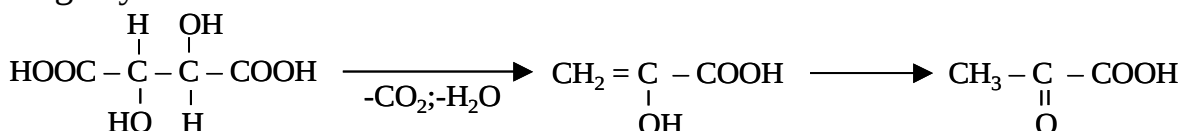


Tekshirishlar natijasida shu narsa aniqlanganki, vino kislotalar 4 ta emas, 3 ta izomer hosil qilar ekan. YUqorida keltirilgan 3 va 4 formulalar bitta molekulani optik faol bo'lmagan vino kislalani tuzilishini ifodalay ekan. d va l vino kislotalardan hosil bo'lgan ratsemat – uzum kislota deb ataladi.

Vino kislotalar sintetik usulda dibrom qaxrabo kislalani gidrolizlab yoki malein va fumar kislotalarga vodorod peroksid ta'sir ettirib hosil qilinadi:



d - vino kislota o'simlik dunyosida keng tarqalgan (uzumda, ryabinada va x.k.). uning kaliyli nordon tuzi uzumni bigg'ishi vaqtida changlarning tagida vino toshi ko'rinishida cho'kadi. d = vino kislalani qizdirilganda pirouzum kislota aylanadi:



Vino kislota va uning tuzlari turli maqsadlarda bo'yoqchilikda oziq-ovqat

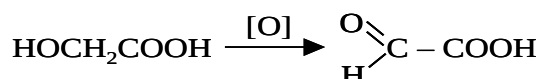
sanoatida, radiotexnika, analitik kimyoda ishlatiladi.

Oksokislotalar

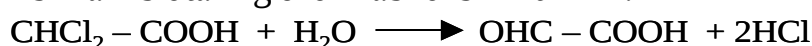
Tuzilishida bir vaqtning o'zida karbonil va karboksil guruxlari ishtirok etadigan birikmalar aldegidokislotalar yoki ketonokislotalar deyiladi. Karboksil va karbonil guruxlarini o'zaro xolatiga qarab ular α -, β -, γ - va x.k. Aldegido- va ketonokislotalarga bo'linadilar. Ular empirik va sistematik nomenklaturalar bo'yicha nomlanadilar. Quyida aldegid- va ketonokislotalarni nomlashga misol keltiramiz.

$\text{H} - \text{CO} - \text{COOH}$	глиоксил кислота; оксоэтан кислота
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{COOH}$	пирузум кислота; 2-оксипропан кислота
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	ацетосирка кислота; 3-оксипропан кислота
$\text{OHC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	формил сирка кислота; 3-оксипропан кислота

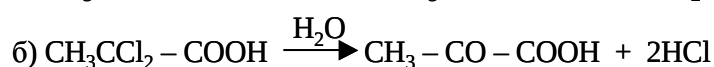
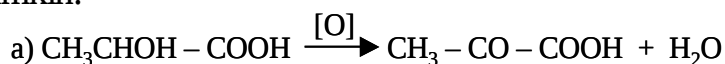
Olinish usullari. Glioksil kislota tabiatda g'o'r mevalar tarkibida uchraydi. Uni etil spirtini, glikolin yoki glikol' kislotani oksidlab hosil qilish mumkin:



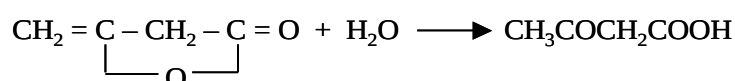
2) Dixlor sirka kislota gidrolizlab olish mumkin:



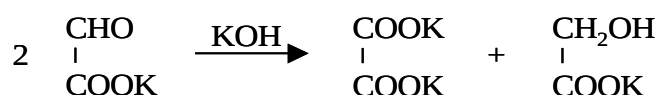
Pirouzum kislota uzum kislota dan, sut kislota dan yoki 2,2- dixlorpropan kislota dan olish mumkin:



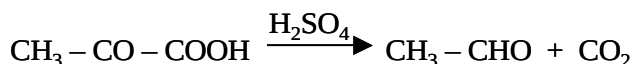
Atsetosirka kislota uning efirlarini gidrolizlab yoki diketenga suv ta'sir ettirib olinishi mumkin:



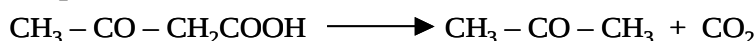
Xossalari. Glioksil kislota aldegidlar va kislotalar uchun xos bo'lgan Reaksiyalarga kirisha oladi. Uning kaliyli tuzi ishqor ishtirokida Kanitstsaro Reaksiyasiga kirisha oladi:



Pirouzum kislota sulfat kislota ishtirokida qizdirilganda sirka aldegid va CO_2 ga parchalanadi:



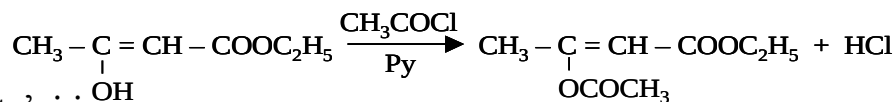
Atsetosirka kislota va uning tuzlari beqaror birikmalar bo'lib qizdirilganda oson parchalanadi:



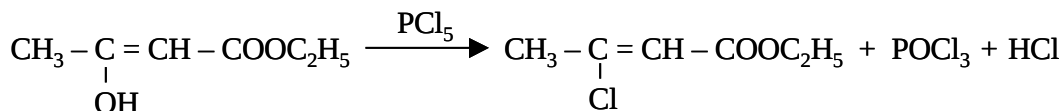
Atsetosirka kislota va uning tuzlarining beqarorligi sababi karbonil va karboksil guruxlar ta'sirida o'ta tutashishning vugudga kelishi va δ -bog'larining zaiflashuvi hisoblanadi, ya'ni

Enol shaklidagi Reaksiyalari:

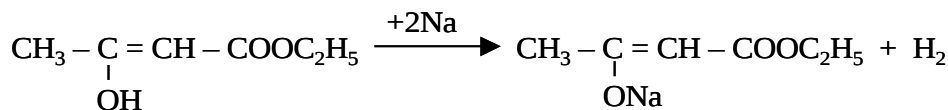
1. Piridin eritmasida atsetillash:



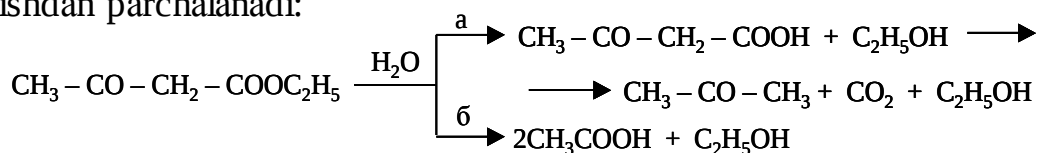
2. PCl_5 ta'siri:



3. Natriy atsetosirka efirini hosil bo'lishi:



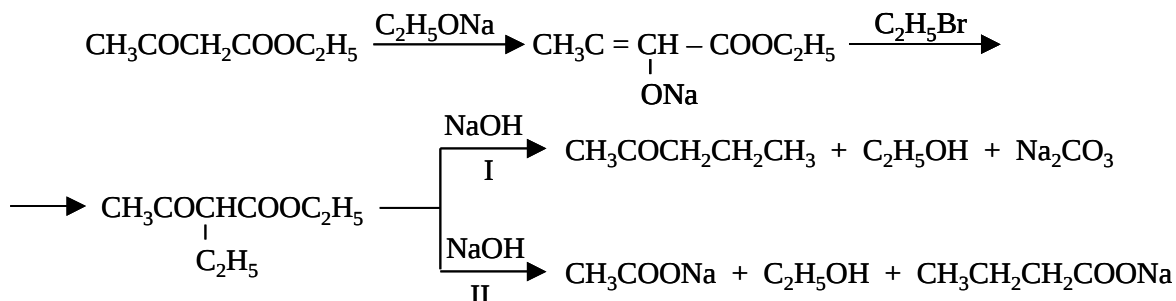
Atsetosirka efiri β -keton kislota efiri sifatida ishqor ta'sirida C – C bog'lanishdan parchalanadi:



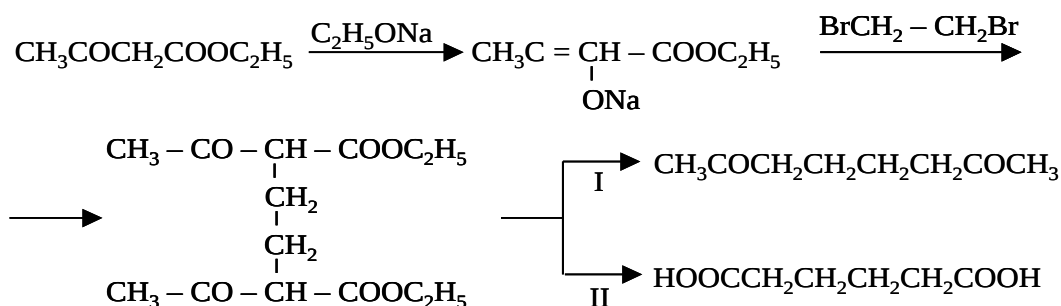
Suyultirilgan ishqorlar keton agratib (a) parchalaydi, konsentrlagan ishqorlar ishtirokida kislota (b) agratib parchalaydi.

Atsetosirka efirining organik sintezda ishlatilishi. Atsetosirka efiri organik sintezda turli birikmalar – ketonlar, kislotalar, diketonlar, ikki asosli kislotalar olishda katta ahamiyatga ega. Quyida atsetosirka kislotalardan foydalanib olinadigan maxsulotlarga misollar keltiramiz.

Metil propil keton yoki moy kislotalarni sintez qilish:



Diketonlar yoki ikki asosli kislotalarni sintez qilish:



Ma'ruza matni №9

1.Mavzu: Aminokislotalarning reaksiyon qobiliyati

2.Davom etishi. 2 saot

3.Maqsad: : Aminokislotalar *haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish*

4.Rega:

4.1.Aminokislotalarning ta'rifi, nomenklaturasi va izomeriyasi.

4.2.Olinish usullari.

4.2.1. galogenkislotalardan,

4.2.2.SHtrekker Reaksiyasi(ammiak va vodorod tsianidni aldegidlarga ta'siri),

4.2.3.oqsillar gidrolizi,

4.2.4.to'ynmagan kislotalarga ammiak ta'siri

4.3.Kimyoviy xossalari.

4.3.1. karboksil va amino guruxlar xisobiga,

4.3.2.o'ziga xos Reaksiyalar,

4.3.3.SHiff asoslarini olish,

4.3.4. Edman Reaksiyasi(aminokislotalarning fenilizotiotsianat bilan Reaksiyasi)

4.3.5. izonitril xosil bo'lishi

4.3.6.sifat reaksiyalar(ningidrin va ksantoprotein Reaksiyasi)

5. **Adabiyotlar:** 1.Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina.,1990y.

2.CHernix V.P.,Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S."Organicheskaya

ximiya"t.1,1993, t.2,1995, t.3.1998, X., "Osnova".

Aminokislotalar

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

Aminokislotalarning gomologik qatori aminosirka kislotadan boshlanadi. Aminochumoli kislota mavjud emas. Aminokislotalarni nomlashda emperik va sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

Emperik nomenklatura bo'yicha nomlashda aminokislotalar nomi tegishli kislota nomi oldiga amino so'zi qo'shib hosil qilinadi. Karboksil va aminoguruhlarining holati α -, β -, γ - kabi hariflar bilan ifodalaniladi. Sistematik nomenklaturada esa aminoguruhning holati raqamlar bilan ko'rsatiladi va aminokislotalarning nomi tegishli to'yingan uglevodorod nomidan hosil qilinadi.

Masalan:

$\text{HOOC} - \text{CH}_2\text{NH}_2$	аминосирка кислота, глицин, гликокол	аминоэтан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	α -аминопропион кислота, α -аланин	2-аминопропан кислота
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	β -аминопропион кислота, β -аланин	3-аминопропан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α -аминоизокапрон кислота, изолейцин	2-амино-3-метилпентан кислота
$\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	γ -аминомой кислота,	4-аминобутан кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	α -амино- β -оксимой кислота, треонин	2-амин-3-оксибутан кислота

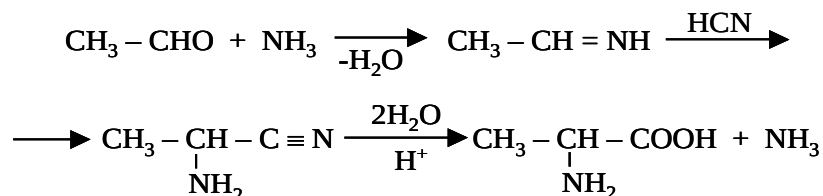
Aminokislotalar tuzilishida bir yoki bir necha karboksil guruhi bo'lishi mumkin. Karboksil guruhi soni, uning asosligini belgilaydi. Aminokislotalarning tarkibida bir yoki bir necha aminoguruhi bo'lishi mumkin. Aminokislotalar izomeriyasi oksikislotalarnikiga o'xshash bo'ladi.

α - Aminokislotalarning olinish usullari. α -Aminokislotalar muhim ahamiyatga ega. SHuning uchun ularni olishning bir necha usullar ishlab chiqilgan.

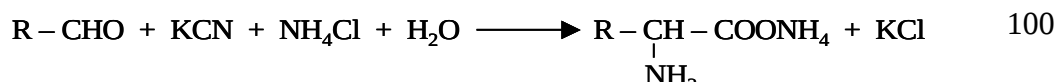
1. Xlor almashtirgan kislotalarga ammiak ta'sir ettirib, α aminokislotalarni hosil qilish mumkin:



2. Aldegidlarga ammiak va tsianid kislota ta'sir ettirib, α - aminokislotalar olinadi. Bunda dastlab al'demin, so'ngra α - aminokislotalarning nitrili hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan nitril gidrolizlanganda α - aminokislotalarga aylanadi:



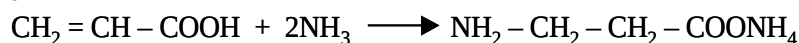
N.D. Zelinskiy bu usulni ancha soddalashtirdi. U karbonil birikmaga ketma-ket ammiak va tsianid kislota ta'sir ettirish o'rniga kaliy tsianid bilan ammoniy xlorid aralashmasini ta'sir ettirdi:



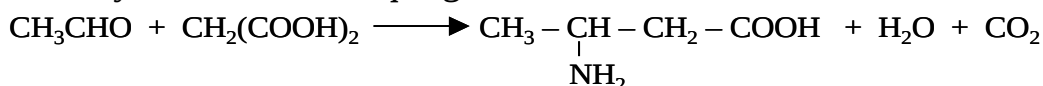
3. Aminokislotalar aralashmasi oqsilni gidrolizlab olinadi. Bunda 25 ga yaqin aminokislotalar aralashmasi hosil bo`ladi. Bu aralashmadan alohida aminokislotalarni agratib olish mushkul xislobalanadi. Odatda, bitta yoki ikkita aminokislotalarning miqdori aralashmada katta bo`ladi. Miqdori ko`p bo`lgan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

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

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

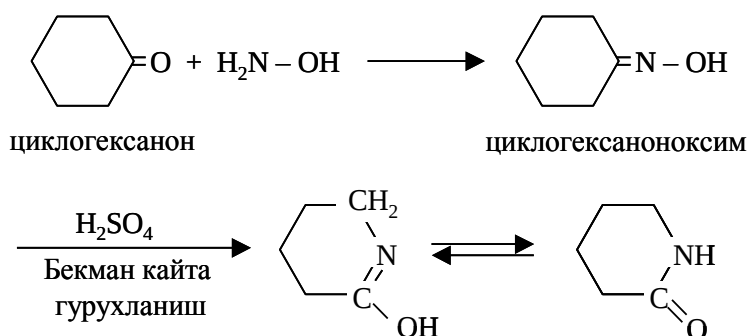


2. β -Aminokislotalarning juda ko`pchiligi V.M. Radionov tomonidan malon kislota yordamida sintez qilingan:

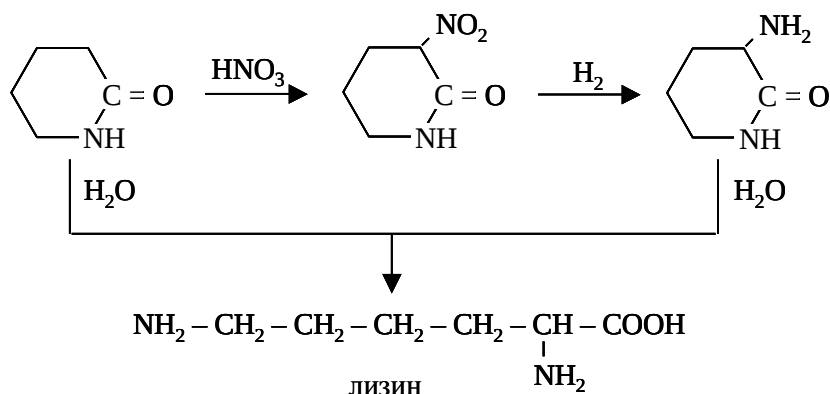


Bu Reaksiyaning mexanizmi aniqlanilmagan.

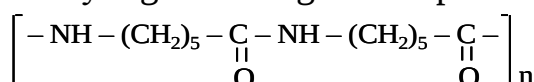
Muhim aminokislotalardan bo`lgan  $\omega$ -aminokapron kislota va lizinni Siklogeksanondan quyidagi sxema bo`yicha olinadi.



Kaprolaktam gidrolizlanganda ω -aminokapron kislota, nitrolab, so`ng qaytarib va gidrolizlanganda lizinni hosil qiladi:



Kaprolaktam polimerlanganda yoki aminokapron kislota polikondensatlanish Reaksiyasiga uchratilganda kapron hosil bo`ladi.



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

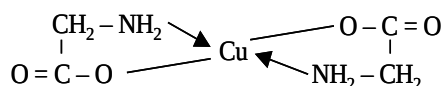
Bir asosli aminokislotalarning suvdagi eritmaları neytral xarakterga ega. Aminokislotalar ichki tuz (bipolyar ion) $N^+H_3-CH_2COO^-$ ko'rinishida mavjud bo'ladilar. Ularning bunday tuzilishga ega bo'lishligi fizikaviy tekshirish usullari yordamida aniqlanilgan.

Bipolyar ion kislotali muhitda kation, ishqoriy muhitda esa anion sifatida mavjud bo'ladi. Aminokislota eritmaları izoelektrik nuqtada elektr tokini o'tazmaydi.

Tabiiy aminokislotalar ikkiga: almashtirib bo'lmaydigan (lizin, metionin, izoleytsin, trionin, tiptofan, valin va boshqalar) va almashtirsa bo'ladigan aminokislotalarga bo'linadilar. Ko'pchilik tabiiy aminokislotalar optik faollikka ega bo'lib, ulardan L-qatorga mansublari achchiq, yoki mazasiz, D-qatorga mansublari esa shirin mazaga egadirlar.

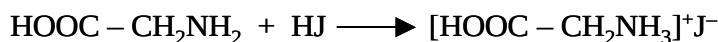
Kimyoviy xossalari. Aminokislotalar kislotalar va aminlar uchun xos bo'lgan Reaksiyalarga kirisha oladilar. Bundan tashqari, aminokislotalarning o'zlariga xos Reaksiyalari ham bor.

1. Aminokislotalar asoslar bilan tuz hosil qiladilar: aminokislotalarning og'ir metallar bilan hosil qilgan tuzlari kompleks xususiyatga ega bo'lib, rangli bo'ladi. Masalan, aminosirka kislota ning mis bilan hosil qilgan tuzi ko'k ranga ega.

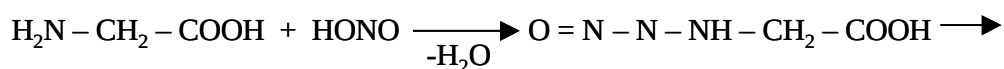


2. Kislotalar kabi aminokislotalar ham murakkab efirlar, galogen anhidridlar, amidlar va boshqalarni hosil qiladilar.

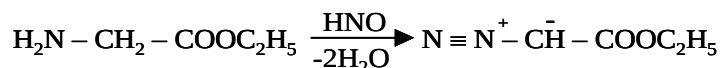
3. Aminokislotalar aminoguruh hisobiga anorganik kislotalar, kislota xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan tuz hosil qiladilar:



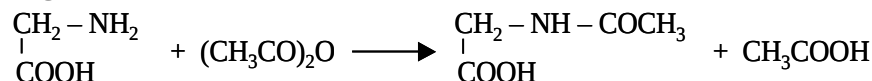
4. Aminokislotalarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda oksikislotalarni hosil qiladilar:



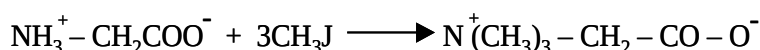
Aminokislotalarning efirlariga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda barqaror diazbirikmalar hosil bo'ladi:



5. Aminokislotalarga kislota anhidridlari va galoid anhidridlar bilan ta'sir etilganda aminoguruh atsillanadi:

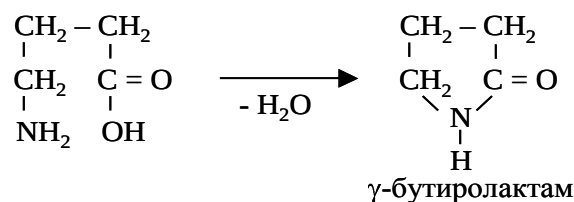
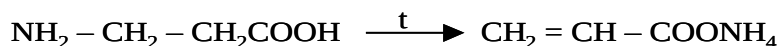


6. Aminokislotalardagi aminoguruhi alkilash Reaksiyalariga kirisha oladi. Bunda ikkilamchi, uchlamchi aminokislotalar va to'rtlamchi ammoniy asoslari hosil bo'ladi. To'rtlamchi ammoniy asoslarining ichki tuzi betaminlar deb ataladi:



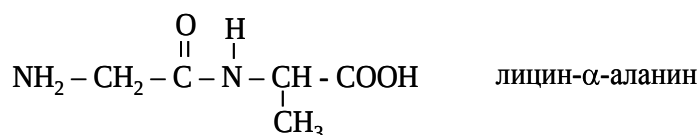
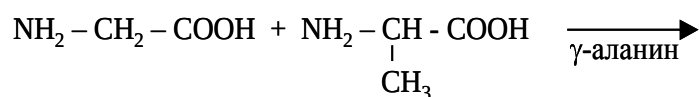
7. α -, β -, γ - Aminokislotalar qizdirilganda turlicha o'zgarishga uchraydilar. α -

Aminokislotalar qizdirilganda diketopiperazinlarni, β - aminokislotalar to'ynmagan kislotalarni, γ - va yuqori aminokislotalar esa laktonlarni hosil qiladilar:



YUqoridagi Reaksiyalar yordamida α -, β - va γ -aminokislotalarni bir birlaridan farqlash mumkin.

Aminokislotalar peptid, dipeptid va polipeptidlarni hosil qilib polimerlanadilar:



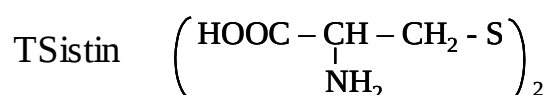
Bu Reaksiya oqsilni sintez qilishda ishlatilganligi tufayli katta ahamiyatga ega. Aminokislotalarni ma'lum tartibda biriktirib, polipeptidlar hosil qilish uchun, ulardagi amino- yoki karboksil guruhi himoya qilanida.

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

α -Aminopropion kislota (α -alanin). (+)-alanin hamma oqsillar tarkibiga kiradi. TSiangidrin usuli bilan olinadi.

α -Aminoizokapron kislota (leytsin). (+)-leytsin ko'pchilik oqsillar, ayniqsa gemogloblin tarkibiga kiradi.

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



TSistin qoldig'i shoh, gun, soch, timoq, oqsili tarkibiga kiradi.

Nazorat savollari

1. α -, β -, γ –aminkislotalarni qaysi Reaksiyalar yordamida bir-biridan farqlash mumkin?
2. Aminkislota tarkibidagi aminguruh sonini qanday aniqlasa bo`ladi?
3. Bipolyar ion nima?
4. Aminkislotalarning amfoterlik xossasi va izoelektrik nuqtasi deganda nimalar tushiniladi?
5. Aminkislota tarkibidagi karboksil guruh sonini qanday qilib aniqlasa bo`ladi?
6. Aminkislotalarda optik izomerlar bormi? Misollar keltiring.

Tayanch so`z va iboralar

Aminkislotalar, malon efiri asosida sintez, aminmalon efir, Radionov kondenslash, izoelektrik nuqta, diazoreagent, parchalanish, diketopiperazin, laktam.

Ma'ruza matni №10

1.Mavzu: Aromatik birikmalarda elektorfil o`rin olish Reaksiyalari, mexanizmi. Pi va Sigma komplekslar.

2.Davometishi. 2 saot

3.Maqsad: *Arenlar misolida aromatiklik kriteriyasi va o`rinbosarlar orientatsiyasi haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish*

4.Reg:

4.1.Arenlarning ta'rifi,tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi. Aromatik kriteriyasi. Xyukkel qoidasi.

4.2.Olinish usullari.

4.3.Kimyoviy xossalari.

4.3.1. Galogenlash. Reaksiya mexanizmi.

4.3.2.Nitrolash Reaksiyasi

4.3.3.Sulfolash Reaksiyasi.

4.3.4.Akillash va atsillash Reaksiyalari.

4.3.5.Oksidlanish Reaksiyalari

4.3.6.Birikish Reaksiyalari.

5. Ishlatilishi.

6. Adabiyotlar: 1.Primuxamedov I.M. "Oganik ximiya", Meditsina.,1990y.

2.CHernix V.P.,Zimenkovskiy B.S., Gritsenko

I.S."Organicheskaya

ximiya"t.1,1993, t.2,1995, t.3.1998, X., "Osnova".

Aromatik uglevodorodlar

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

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

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

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

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

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

Toshko'mir qatroni asosan besh bo'lakka agratiladi:

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

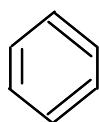
Bu bo'laklarning har birini dastlab ishqor, so'ngra kislota bilan ishlab qo'shimchalardan tozalanadi.

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

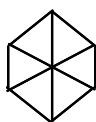
Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi. Aromatik uglevodorodlar $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, bu erda $n \geq 6$, umumiy formula bilan ifodalanadi. Aromatik uglevodorodlarning gomologik qatori benzol (benzen) dan boshlanadi.

Benzolning tuzilishi. Benzolni XIX asrning boshlarida Faradey yorituvchi gaz tarkibida borligini aniqlagan. Benzolning tarkibi aniqlangandan so'ng u

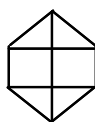
uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule (I), Klaus (II), Ladenburg (III), D'yurar (IV), Armstrong-Bayer (V), Tile (VI) benzol molekulasini uchun turlicha tuzilish formulalarini taklif etganlar.



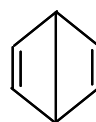
I



II



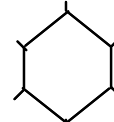
III



IV



V



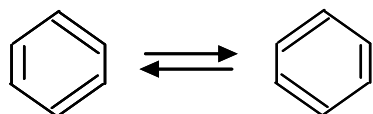
VI

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

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



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



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

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

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

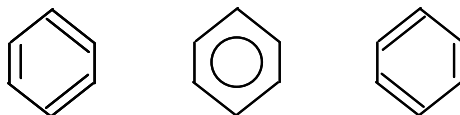
Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» $1,67$ ga, ya'ni ($C = C$ bog' tartibi 1 ga teng, $C - C$ da 2 ga, $C = C$ da 3 ga teng) oddiy qo'shbog' va uchbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

Benzolning tuzilishini isbotlashda termodinamik hisoblar katta ahamiyatga ega. Benzol termodinamika gihatidan 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 agralib chiqishi kerak edi. Haqiqatda esa, $150,7 \text{ kJ/mol}$ kam issiqlik agralib chiqadi. Bu esa benzolni gipotetik Siklogeksatrienga nisbatan $150,7 \text{ kJ/mol}$ ga barqaror ekanligidan dalolat beradi.

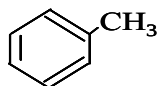
150,7 kG/mol issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

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

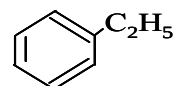
Hozirgi kunda benzol molekulasini ifodalash uchun quyidagi formulalardan shartli ravishda foydalanish mumkin:



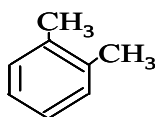
Benzolning bar almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



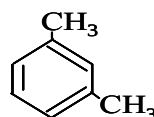
метилбензол



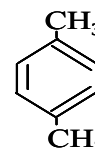
этилбензол



1,2-диметилбензол
орто-ксилол

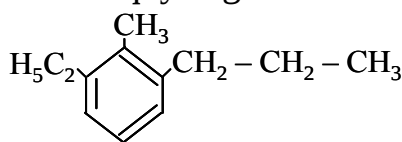


1,3-диметилбензол
мета-ксилол

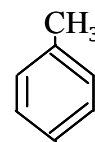


1,4-диметилбензол
пара-ксилол

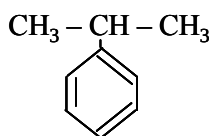
Agar benzol halqasida bir necha radikallar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan goydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



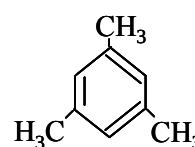
1-metil-2-etil-
5-propilbenzol



1-metil-4-izopropil
benzol, tsimol

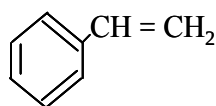


izopropilbenzol
kumol

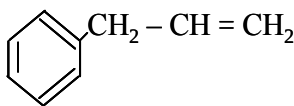


1,3,5-trimetilbenzol
mezitilen

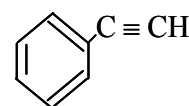
Agar benzol halqasida to'yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo'lsa, unday birikmalar quyidagicha nomlanadi:



vinilbenzol
stirol

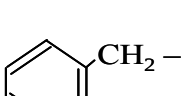


allilbenzol



etinilbenzol
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:

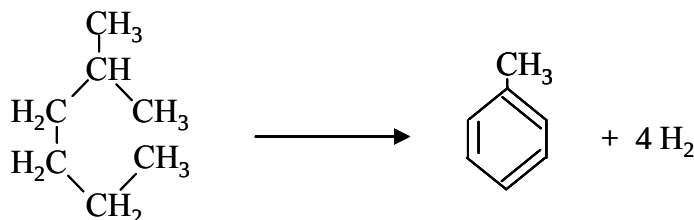


Olinish usullari. Aromatik uglevodorodlar neft', gaz kondensati, toshko'mir qatroni (smolasi) tarkibida ko'plab uchraydi va ulardan agratib olinadi.

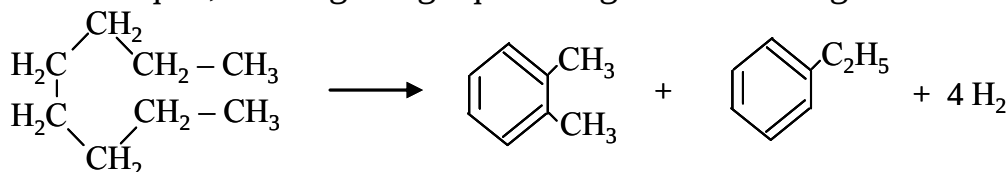
Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

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

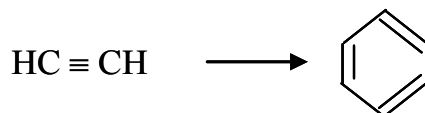
Geksan va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda 4 molekula vodorodni yo'qotib, aromatik uglevodorodlarga aylanadilar:



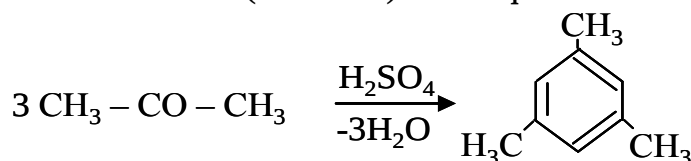
Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochilgan.



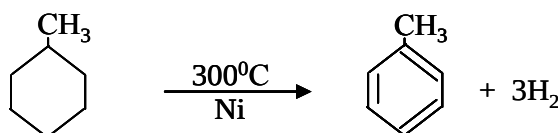
Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.



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

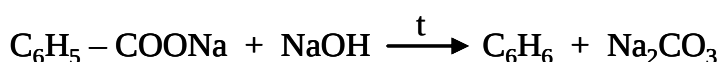


Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:

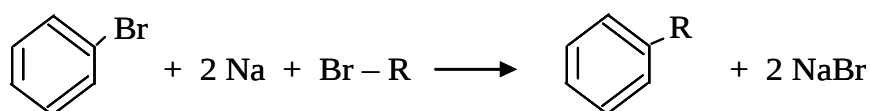


Bu jarayonni rus kimyog'ari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

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

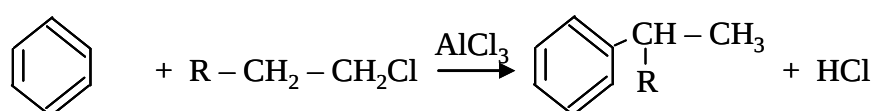


Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig Reaksiyasi yordamida olish mumkin:

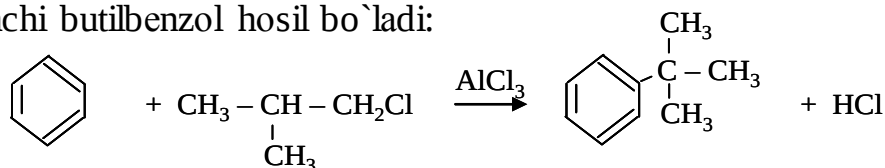


Bu Reaksiyaning mexanizmi Vyurs Reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

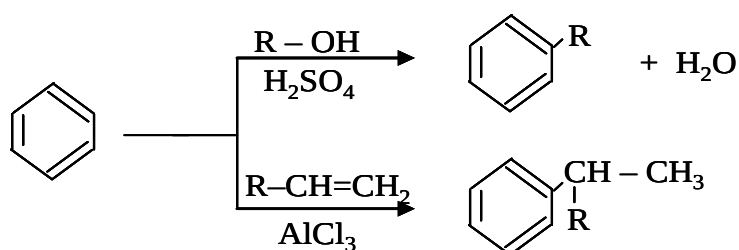
Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash Reaksiyasi hisoblanadi. Bu Reaksiya 1977 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan alyuminiy xlorid, alyuminiy ftorid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar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



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



Bu Reaksiyada alkillovchi agent sifatida spirtlar va olefinlardan foydalanish mumkin. Bunda katalizator sifatida alyuminiy xloriddan tashqari kontsentrangan sulfat, ortofosfat, polifosfor, ftorid kislotalardan foydalanish mumkin:



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

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

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

Bir xil radikalli izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekulyar massasining har bir -CH₂-

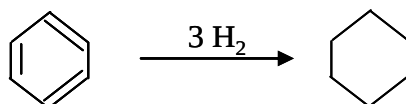
guruhiga ortishi uning qaynash haroratini oʻrtacha 30⁰S ga ortishiga sabab boʻladi.

Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish koʻrsatkichlari asiklik va alisiklik birikmalarnikiga nisbatan katta.

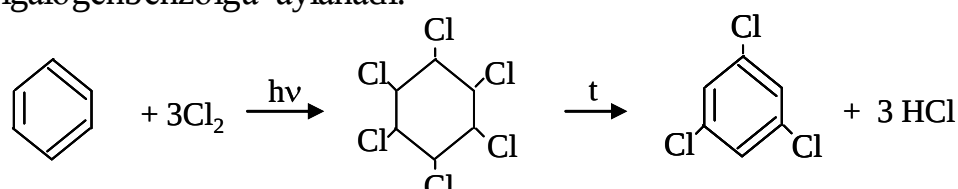
Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

Kimyoviy xossalari. Aromatik uglevodorodlar birikish jarayonlariga qiyinchilik bilan, almashinish jarayonlariga oson kirishadilar, benzol halqasi oksidlovchilar taʼsiriga oʻta chidamli.

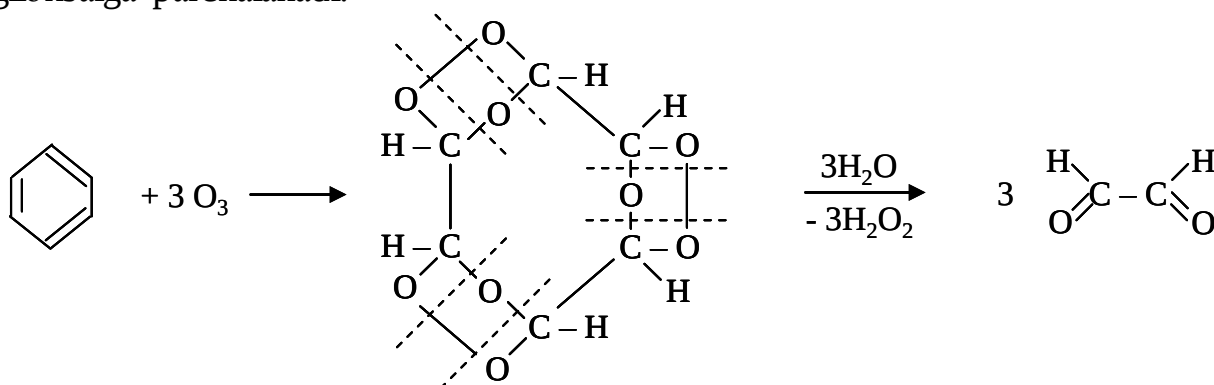
Birikish Reaksiyalari. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300⁰S), bosim (200-300 atm) va Ni, Pt, yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli Sikloalkanlarni hosil qiladi:



Ulʼtrabinafsha nur taʼsirida benzol 3 molekula xlor yoki bromni biriktirib olib, geksagalogen benzolni hosil qiladi. Geksagalogen benzol qizdirilganda simmetrik trigalogenbenzolga aylanadi:



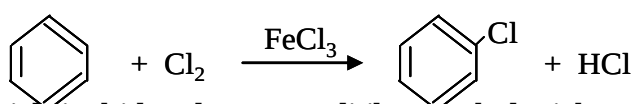
Toʻyinmagan birikmalarga oʻxshash benzol ham ozon bilan ozonidlarni hosil qiladi. Hosil boʻlgan triozonidga suv bilan taʼsir etirilganda 3 molekula glioksalga parchalanadi:



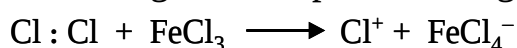
YUqoridagi uchta Reaksiya benzolning toʻyinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

Almashinish Reaksiyalari. Benzol va uning gamologlari galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkilash, atsillash, kabi Reaksiyalarga oson kirisha oladilar. Bu Reaksiyalar katalizatorlar ishtirokida elektorfil almashinish mexanizmi orqali uch bosqichda sodir boʻladi.

Galogenlash. Benzolga temir-(III)-xlorid katalizatori ishtirokida xlor yoki brom bilan taʼsir etilganda benzoldagi vodorodlar ketma-ket galogen atomiga almashina boradi. Almashinish yoʻnaltirish qoidasiga muvofiq boradi.

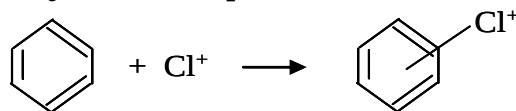


Temir xlorid ishtirokida xlor geterolitik parchalanishga uchraydi:

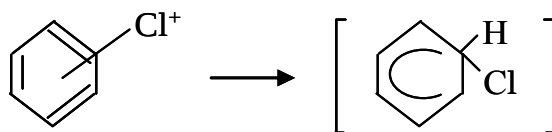


Soʻngra Reaksiya uch bosqichda sodir boʻladi.

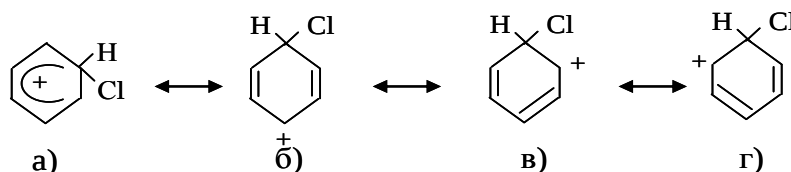
a) π -Kompleks hosil bo'lishi. Cl^+ - ioni benzol halqasidagi π -elektronlar bilan o'zaro ta'sir etadi. Natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



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

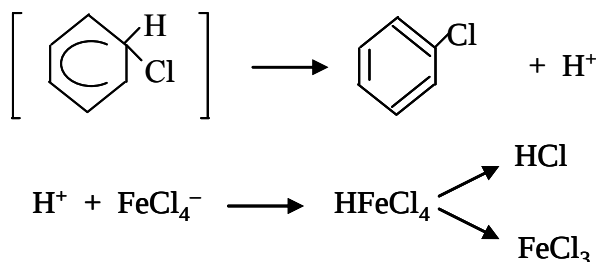


δ -kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

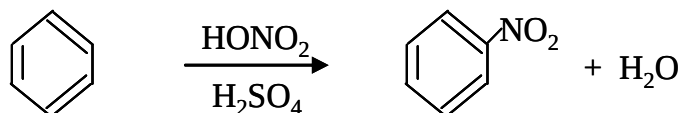


π -Kompleksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ -Kompleks aromatik hususiyatga ega emas.

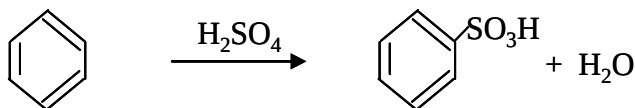
Oxirgi bosqichda δ -kompleksdan proton H^+ ko'rinishida agralib chiqadi va oxirgi mahsulot hosil bo'ladi:



Nitrolash. Benzol va uning gomologlariga 50-60⁰S da kontsentrangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi bilan ta'sir etilganda aromatik nitrobirikmlar hosil bo'ladi:



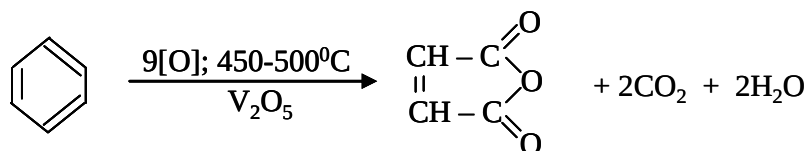
Sulfolash Reaksiyasi. Aromatik uglevodorodlarga massa ulushi 65% dan yuqori bo'lgan sulfat kislota bilan ta'sir etilganda tegishli sulfokislotalar hosil bo'ladi:



YUqoridagi uchta Reaksiya aromatik uglevodorodlarning qolgan sinf birikmalaridan farqlaydi.

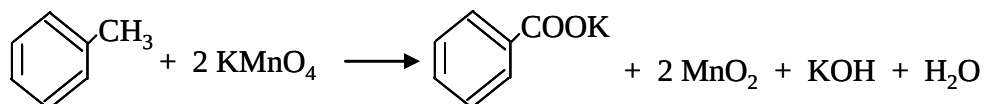
Oksidlanish Reaksiyasi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Oddiy sharoitda benzolga kaliypermanganat, vodorod peroksid, xrom

aralashmasi kabi oksidlovchilar ta'sir etmaydi. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein

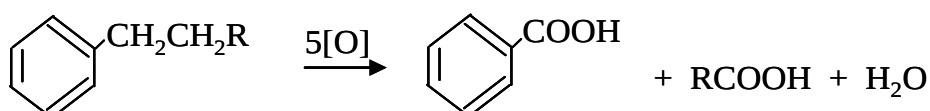


angidridini hosil qiladi:

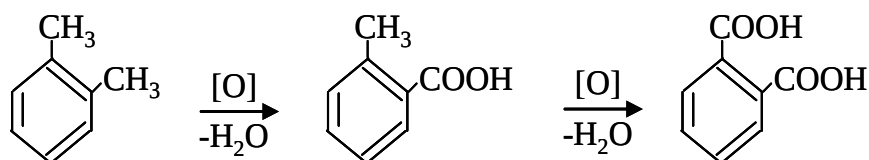
Benzolning gomologlari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislota hosil qiladi:



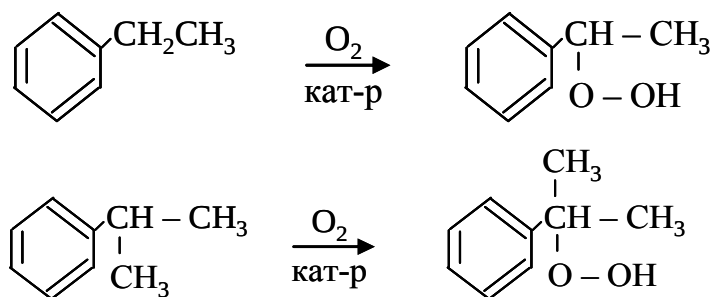
Agar benzol halqasida normal tuzilishga ega bo'lgan uzun radikal bo'lsa, bunday moddani oksidlash natijasida oxirgi mahsulot sifatida faqat benzoy kislota hosil bo'ladi:



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



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



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

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

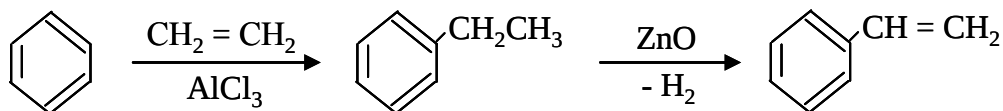
Toluol $-110,5^\circ\text{S}$ da qaynaydigan, -92°S suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik. Sanoatda asosan benzoy kislota, trinitrotoluol, benzolxlorid va boshqalar olishda ishlatiladi.

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

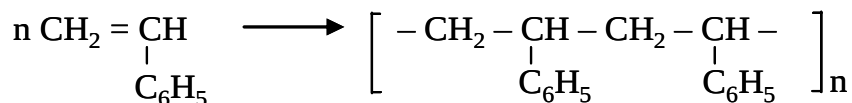
Etilbenzol $136,1^\circ\text{S}$ da qaynaydigan suyuqlik. Sanoatda benzolni suvli alyuminiy xlorid ishtirokida etilen bilan alkilab olinadi va asosan vinilbenzol (stiro) olish uchun ishlatiladi.

YOn zanjirda to`yinmagan radikal tutgan aromatik uglevodorodlar.

YOn zanjirda to`yinmagan radikal tutgan aromatik uglevodorodlarning eng oddiy vakili vinilbenzol (stirol)dir. Stirol 146<sup>0</sup>S da qaynaydigan suyuqlik. Sanoatda stirolni asosan quyidagi sxema bo`yicha olinadi:



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



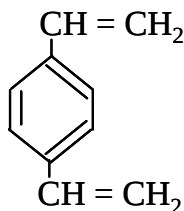
n-ning miqdori 5000 gacha bo`ladi.

Stirolga turli molekular Markovnikov qoidasiga muvofiq ravishda birikadi:



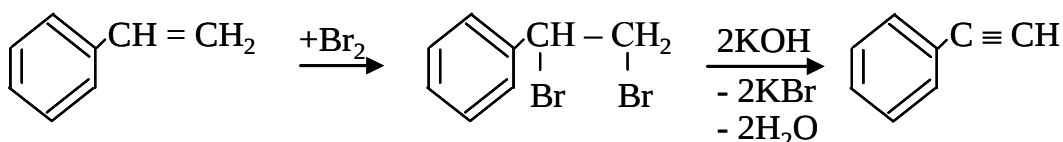
Fenil guruhi ta'sirida qo`shbog`ning nukleofil hususiyati ortadi. SHuning uchun stirolga spirtlar va boshqa molekular alkenlarga qaraganda oson birikadi.

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



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

Fenilatsetilen $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$, o`ziga xos hidga ega bo`lgan suyuqlik stirolga brom biriktirib, so`ng degidrobromlash orqali hosil qilinadi:



Fenilatsetilen atsetilen birikmalar uchun xos deyarli barcha hususiyatlarni takrorlaydi.

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

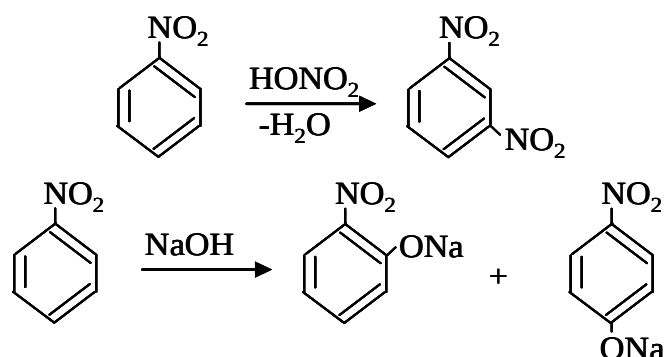
Agar, benzol halqasidagi vodorodlardan biri, biror-bir funksional guruh bilan almashgan bo`lsa, keyingi ta'sir etayotgan reagentning qaysi vodorod bilan almashinishi uch xil omilga bog`lik bo`ladi:

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

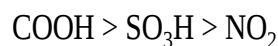
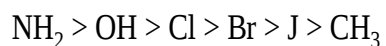
Agar benzol halqasida elektrodonor guruhlar $-\text{NH}_2$; $-\text{ON}$; $-\text{F}$; $-\text{Br}$; $-\text{J}$; $-\text{CH}_3$ (bularni birinchi tur o`rinbosari deyiladi) bo`lsa va ta'sir etayotgan reagent

elektrofil agent bo'lsa, u holda almashinish o- va p-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:

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



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

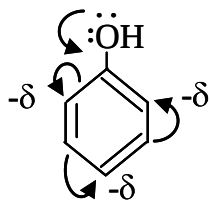


Yo'naltirish qoidasi muhim xarakterga ega emas. Birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomer ham hosil bulishi yoki, aksincha, ikkinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida m-izomer bilan bir qatorda o- va p-izomerlar ham hosil bo'lishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda 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 sharoitini ozgina o'zgarishi yo'naltirishga katta ta'sir etmaydi. Lekin hosil bo'layotgan izomerlarning nisbatiga ta'sir etish mumkin. Yo'naltirishga haroratning ta'siri katta bo'ladi. Masalan, toluolni oddiy sharoitda bromlashda asosan – bromtoluol hosil bo'ladi. Uni 400°S da bromlashda 20% orto-, 57% para- va 23% meta-bromtoluol hosil bo'ladi. 630°S da esa izometriyalarning nisbati-18,8; 21,2 va 59,9% bo'ladi.

Yo'naltirishga katalizator ham katta ta'sir etmaydi.

Xozirgi 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:



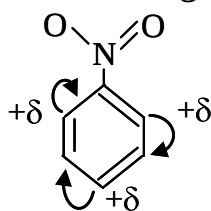
(I)

I-shakldan ko`rinib turibdiki, -OH guruh ta'sirida benzol halqasidagi o- va p-holatlarda elektron bulutining zichligi ortadi, m-holatda esa kamayadi. SHuning uchun ta'sir etayotgan reagent elektrofil' agent bo'lsa, u o- va p-holatlarga xugum qiladi va π va δ -komplekslar orqali u erdagi vodorod bilan oson almashadi.

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

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

Agar benzol halqasida ikkinchi tur o`rinbosarlari (masalan, -NO<sub>2</sub> 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, orta- va para-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi.

Nazorat savollari

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

Tayanch soʻz va iboralar

Benzol, antiaromatik, aromatiklik, orto-, meta-, para, astsilyatsion gipoteza, delokallashgan, ekvivalent, alkil benzollar, yadroviy izomeriya, holat izomeriyasi, fenil, arillar, engil moy, oʻrtacha moy, ogʻir moy, anteratsen moy, kuyindi, neftni aromatlash, degidrosiklizatsiya, degidrosikllash, Klemenson usuli, toluol, ksilollar, lavsan, etilbenzol, stirol, izopropilbenzol, delokollashgan, yoʻnaltirish qoidasi, birinchi tur oʻrinbosarlar, ikkinchi tur oʻrinbosalar, elektrofil, nukleofil, mos orientatsiya, moslashmagan orientatsiya, induksion va izomer-uzviy bogʻliqlik, difenil, trifenilmetan, naftalin, peri, amfi, antratsen, fenantren, alizarin.

1.Mavzu: Aromatik aminlarnig kislota va asosli xossalari. Diazo- va azobirikmalar 2.Davom etishi. 2 saot

3.Maqsad: : *Aromatik aminlar, dazo va azobirikmalar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish.*

4.Reg:

4.1.Aromatik aminlarlar.Tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2.Olinish usullari(spirtidan,Gofman Reaksiyasi,Gofmancha parchalanish,nitro va nitrillarni qaytarish).

4.3.Kimyoviy xossalari. Kislotali va asosli xossalari. Alkillash, atsillash, nitrit kislotasi, elektrofil o`rin olish Reaksiyalari

4.4.Diaminlar va aminospirtlar.

4.5.Diazo- va azobirikmalar.Ta'rifi,tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.6.Olinish usullari(Birlamchi aromatik aminlardan. Diazotirlash Reaksiyasi).

4.7.Kimyoviy xossalari, kislotali va asosli o`zgarishlar, azot agralishi , azot agralmasdan boradigan va azobirikish Reaksiyalari.metilorang va kongo sintezi

5. Adabiyotlar: 1.Primuxakmedov I.M.Oganik ximiya, T., "Fan" npshiriyoti, 2006 y.

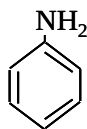
2. CHernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.

"Organicheskaya ximiya"

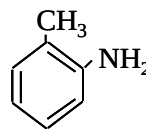
t. 1, 1993 g., t.2,1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

Aromatik aminobirikmalar

Aromatik aminobirikmalar ham xuddi yog` qatori aminobirikmalari kabi ammiakning hosilalari hisoblanadilar. Toza aromatik aminobirikmalarda aminoguruh benzol halqasidagi uglerod atomi bilan bevosita bog`langan bo`ladi. Masalan:



анилин

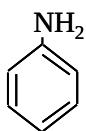


о-толуидин

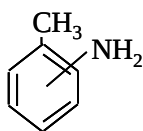
Aminoguruhi yon zanjirda goylashgan aminobirikmalar yog` qator aminobirikmalarning xossalarini takrorlaydilar.

Aminoguruhi benzol halqasida goylashgan aminobirikmalar. Bular birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminobirikmalar ko`rinishida mavjud bo`ladilar. Bundan tashqari, ular toza aromatik va alkil aromatik aminobirikmalar ko`rinishida ham mavjud bo`ladilar, masalan $C_6H_5-NH_2$; $C_6H_5NH-CH_3$ va x.k.

Birlamchi aminlar. Birlamchi aminlar $Ar-NH_2$ umumiy formula bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar:



анилин
бензенамин

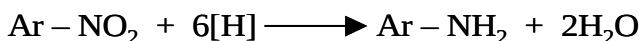


о-, м- ва п-аминотолуоллар

agar benzol halqasida biror guruh ikkinchi guruhga nisbatan aniq holatga qo`yilmasa, bunda bu guruhning o-, m- yoki p-holatlarida bo`lishi mumkin deb tushuniladi.

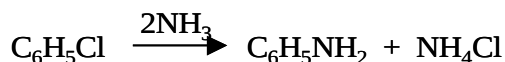
Birlamchi aromatik aminobirikmalar asosan quyidagi usullar yordamida olinadilar:

1. Aromatik nitrobirikmalarni qaytarib aromatik aminobirikmalar hosil qilish (N.N.Zinin):

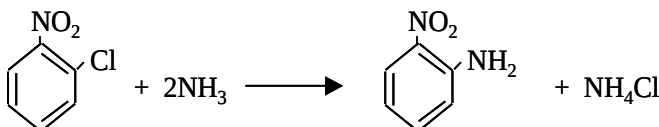


Bu jarayonda qaytaruvchi sifatida temir va xlorid yoki sulfat kislota; kaliy va xlorid kislota; vodorod sulfid yoki ishqoriy metallar sulfidlari, gidrosulfidlari ishlatilishi mumkin. Bundan tashqari xozirgi kunda elektrokimyoviy qaytarish usullari ham keng qo`llanilmoqda.

2. Aromatik aminlarni aromatik galogenli birikmalarga ammiak ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Benzol halqasi bilan bevosita bog`langan galogen atomi kam qo`zg`aluvchan bo`lganligi sababli, bu jarayon yuqori bosim, harorat va mis birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Agar galogenga nisbatan o- yoki p-holatlarida nitroguruh goylashgan bo`lsa, bu holda galogen aminoguruh bilan oson almashinadi:

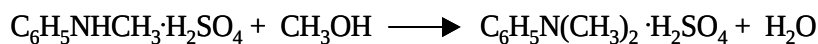


3. Toza aromatik birlamchi aminlarni kislota amidlaridan Gofman Reaksiyasi yordamida olish mumkin:

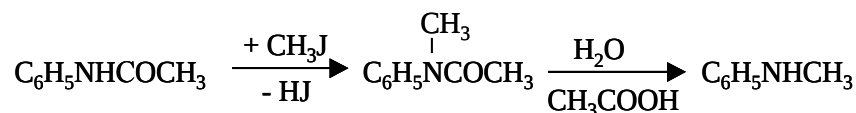


Ikkilamchi aminlar va ularning olinish usullari. Toza aromatik ikkilamchi aminlar $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$; alkil aromatik ikkilamchi aminlar $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$ umumiy formula bilan ifodalanadilar va quyidagicha nomlanadilar: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ – difenilamin; $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ – metilfenilamin (metilanilin).

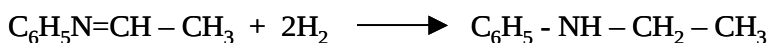
1. Ikkilamchi alkilaromatik aminlar birlamchi aromatik aminlarni galogenalkanlar yoki spirtlar bilan alkilash yordamida olinadilar. Sanoatda alkilash mineral kislotalar katalizatorligida spirtlar bilan olib boriladi. Bunda ikkilamchi va uchlamchi alkil aromatik aminlar tuzlarining aralashmasi hosil bo`ladi:



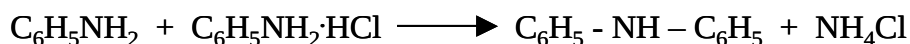
Toza ikkilamchi alkilaromatik aminlarni olish uchun dastlab birlamchi aromatik aminlar atsillanadi va alkilaniadi, so`ngra esa gidrolizlanadi:



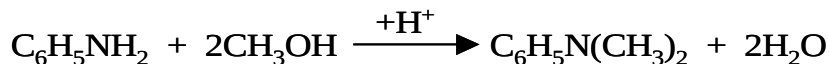
2. Ikkilamchi alkil aromatik aminlar azometillar (infra asoslari) ni gidrogenlab olinishi mumkin:



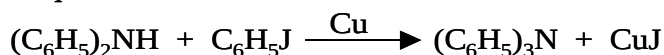
3. Toza aromatik etilanilin birlamchi aminlarni ikkilamchi aminlar tuzlari bilan qizdirib olinadi:



Uchlamchi aminlar. Bularga trifenil amin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$; difenil – metilamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}_3$; dimetilanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ va boshqalar misol bo`ladi. Uchlamchi aminlar birlamchi aminlarni alkilab yoki arilab olinadi:



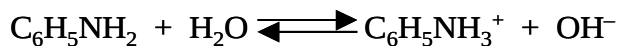
Toza uchlamchi aromatik aminlar ikkilamchi aminlarni arilyodidlar bilan mis kukuni ishtirokida qizdirib olinadilar:



Fizik va kimyoviy xususiyatlari. Aromatik aminlar – suyuq yoki qattiq moddalar bo`lib, yoqimsiz xidga ega. Suvda kam eriydi, zaharli.

Aromatik aminlarning asoslik xossalari yog` qator aminlarnikiga nisbatan kuchsiz ifodalangan.

Masalan, metilaminning dissotsiyanlash konstantasi $4,4 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo`lsa, anilinniki esa $3,8 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Ularning suvdagi eritmaları asos xossasiga egadir:



Anilinning asos xossasini metilaminnikiga nisbatan kichiklik sababini azotdagi guftlashmagan elektronlarni benzol halqasidagi elektronlar o`zaro ta`siri va ularning tutash elektron bulut hosil qilishi bilan tushuntirish mumkin:



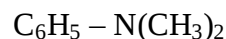
Bu tutatish tufayli azotdagi guftlashmagan elektronlarning protonini biriktirib olish qobiliyati kamayadi.

Benzol – halqasida elektroaktseptor guruhining bo'lishi ham aromatik aminlarning asos xossasini kamayayishiga sabab bo'ladi. Masalan, o-, m- va p-nitroanilinlarning asos xossalari $1 \cdot 10^{-11}$, $4 \cdot 10^{-12}$ va $1 \cdot 10^{-24}$ ga teng.

Alkilaromatik aminlarning asosil xossalari birlamchi aminlarnikiga qaraganda kattadir. Masalan,

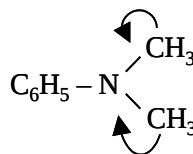
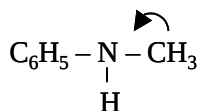


$$K = 7,1 \cdot 10^{-10}$$



$$K = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Bunga sabab, alkil guruhlar o'z elektron bulutlari zichligini azot atomi tomon siljitadilar:

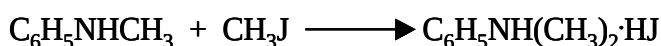
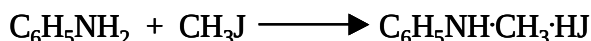


Bu, o'z navbatida azot atrofida elektron buluti zichligini keskin ortishiga sabab bo'ladi va bunday amin kuchli asos xossasiga ega bo'ladi.

Toza ikkilamchi aromatik aminlarni asoslik xossasi birlamchi aminlarnikiga qaraganda kichik bo'ladi. Bunga sabab fenil guruhi elektroaktseptor guruh bo'lganligi sababli azotdagi elektron buluti zichligini kamaytiradi. Uchlamchi toza aromatik aminlar asos xossasini namoyon etmaydilar.

Aromatik aminlar aminoguruh va benzol halqasi hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

1. Alkilaminlarga o'xshash birlamchi va ikkilamchi aminlar azotdagi vodorodni alkil guruhiga almashtira oladilar. Bu jarayondan ikkilamchi va uchlamchi aminlarni olishda foydalaniladi:

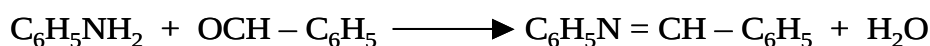


2. Birlamchi va ikkilamchi aminlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilganda, azotdagi vodorodlar kislota qoldig'iga almashinadi. Masalan, anilinga sirka angidridi yoki sirka kislota qo'shib qizdirilganda atsetanilid hosil bo'ladi:

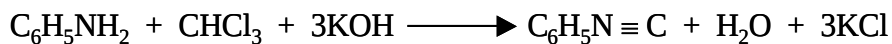


Aminlarning atsillik hosilalari kislota amidlariga o'xshab, asos xossasiga ega emas, ular kristall moddalar bo'lib, yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo'lganliklari uchun alohida aminlar tuzilishini aniqlashda ishlatiladilar.

3. Birlamchi aromatik aminlarni aldegidlar bilan qo'shib sekin qizdirilganda azometinlar, SHiffa asoslari hosil bo'ladi:

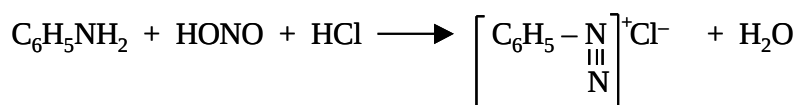


4. Birlamchi aromatik aminlarni xloroform va ishqorning spirdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda karbilaminlar yoki izotsianidlar hosil bo'ladi. Izotsianidlar o'ta qo'lansa xidga ega.

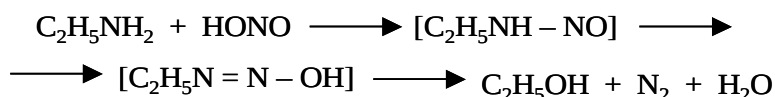


Bu Reaksiya birlamchi aminlarni aniqlashda ishlatiladi.

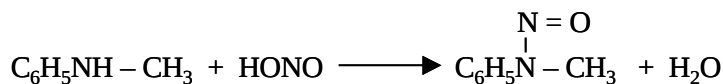
5. Birlamchi aromatik aminlarning nitrit kislota bilan Reaksiyasi g'oyat katta ahamiyatga ega. Birlamchi aromatik aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda diazoniy tuzlari hosil bo'ladi. Diazoniy tuzlari kimyoviy gihatdan g'oyat faol birikmalar bo'lib, ular turli birikmalarni olishda dastlabki modda bo'lib ishlatiladilar. Bu xaqda diazo- va azobirikmalarni bo'limida to'liq tanishib chiqamiz:



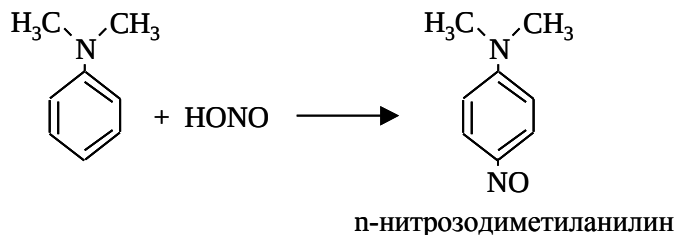
Avval ko'rib o'tganimizdek yog' qator aminlari bu sharoitda spirtlarni hosil qiladilar:



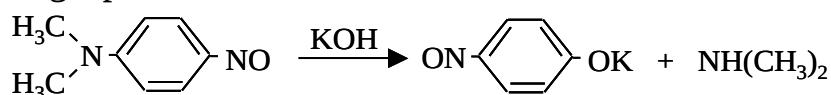
Ikkilamchi aminlarga nitrat kislota bilan ta'sir etilganda nitroza aminlarni hosil qiladilar:



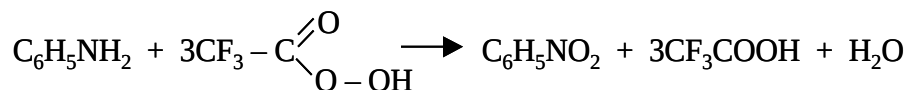
Uchlamchi aminlarga nitrit kislota bilan ta'sir etilganda, ular nitroza guruhini p-holatga yo'naltiradilar:



1) p-nitrozodialkylanilinnlar ishqorlar ishtirokida nitrozon ion va ikkilamchi anilinlarga parchalanadilar:

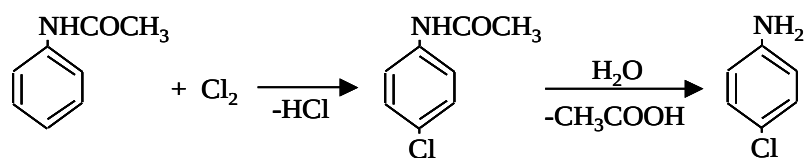
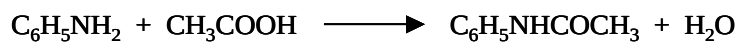


7. Aminlarning oksidlanishi. Aromatik aminlar yog' qator aminlariga qaraganda oson oksidlanadilar. Ular, xatto uzoq saqlanganda ham oksidlanib ketadilar, Anilinni xromli aralashma bilan oksidlanganda qora bo'yoq «qora anilin» hosil bo'ladi. Aromatik aminlar triftoratsetil gidroperoksidi bilan oksidlangan tegishli nitrobirikmalarni hosil qiladilar:

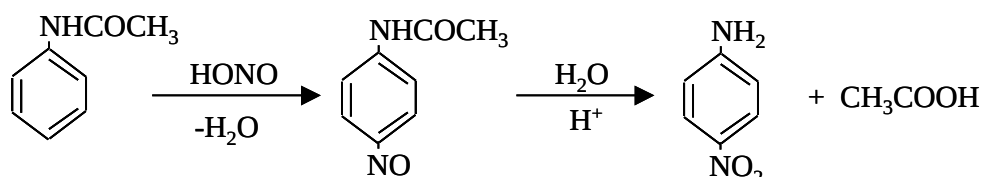


8. Benzol halqasidagi aminoguruhga nisbatan o- va p-holatdagi vodorod atomlari yuqori qo'zg'aluvchanlikka ega. SHuning uchun aromatik aminobirikmalar almashinish Reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda almashinish asosan p-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

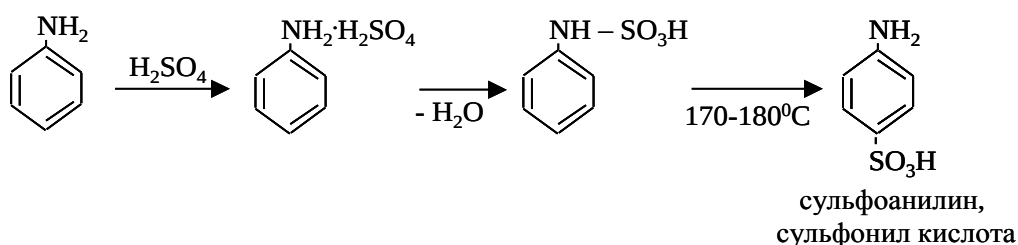
Aromatik aminlarni galogenlanganda asosan bir necha modda aralashmasi hosil bo'ladi va jarayon aromatik aminning oksidlanishi bilan birga sodir bo'ladi. SHuning uchun galogenlashda toza aromatik amin emas, balki uning atsil hosilasidan foydalaniladi:



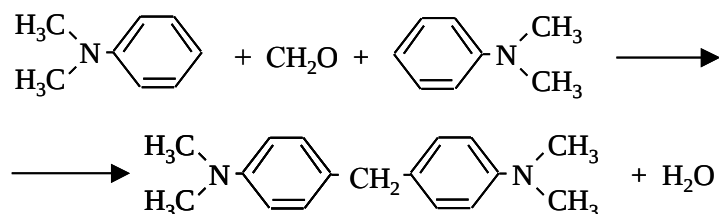
Aromatik aminobirikmalarni bevosita nitrolab bo'lmaydi, chunki bunda nitrat kislota aminoguruhni oksidlab yuboradi. SHuning uchun dastlab aminoguruh himoyalangani, ya'ni aromatik guruh atsillanadi va so'ngra nitrolanadi. Hosil bo'lgan nitroatsetinilidni gidrolizlanganda nitroanilin hosil bo'ladi:



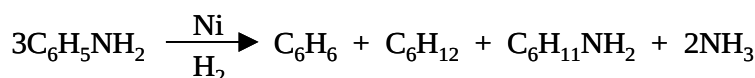
Aromatik aminlarni sulfolanganda ham p-izomer hosil bo'ladi:



9. Aromatik halqadagi vodorodlar o'ta qo'zg'aluvchan bo'lganligi tufayli uchlamchi aminlar turli molekular bilan gipslashish Reaksiyalariga kirisha oladilar. Masalan, dimetilanilinga chumoli aldegid bilan ta'sir etilganda N,N-tetrametil-p,p'-diamino-difenilmetan hosil bo'ladi:



10. Anilinni katalizator ishtirokida qaytarilganda, benzol, Siklogeksan va Siklogeksilamin aralashmalari hosil bo'ladi:



Alohida vakillari. Anilin – 6⁰S da suyuqlanadigan, 182⁰S da qaynaydigan rangsiz suyuqlik, suvda yomon eriydi. Saqlash vaqtida qorayib ketadi, zaharli. Birinchi marotaba 1826 yilda indigoni oxak bilan xaydash natijasida hosil qilingan. 1842 yilda anilinni N.N.Zinin nitrobenzolni qaytarib hosil qilgan. Kam miqdorda toshko'mir smolasida bo'ladi. Texnikada nitrobenzolni qaytarib olinadi. Katta miqdorda bo'yoqlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Dimetilanilin – 193⁰S da qaynaydigan suyuqlik, bo'yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Difenilamin – 54⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. Bo'yoqlar tayyorlashda, poroxni barqarorlashtirishda ishlatiladi.

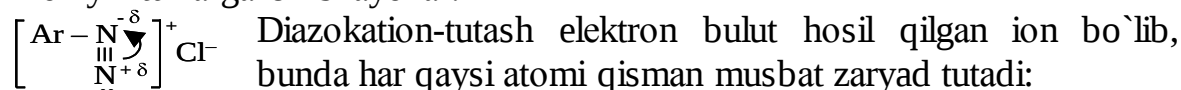
Toluidinlar – tegishli nitrotoluollarni qaytarish orqali olinadilar. Bo'yoqlar ishlab chiqarishda ishlatiladilar.

Diazo-va azobirikmalar

Aromatik diazo- va azobirikmalarning tuzilishida – N=N-guruh ishtirok etadi.

Agar – N=N-guruh faqat birikma qoldig'i bilan bog'langan, ya'ni Ar-N=N-Ar bo'lsa, bunday birikmalar azobirikmalar, agar bu ikki valentli qoldiqning bir valentligi aromatik, ikkinchi valentligi anorganik birikma qoldig'i bilan bog'langan, ya'ni Ar – N = N – X (X=-Cl, -Br, -J, -SO₃H, -NO₂, -OH, -ONa va boshqalar) bo'lsa, bunday birikmalarga diazobirikmalar deyiladi.

Diazobirikmalarning eng muhim vakillari diazoniy tuzlari hisoblanadi. Diazoniy tuzlari diazokation va aniondan tashkil topgandirlar, masalan: [C₆H₅N₂]⁺Cl⁻ benzol diazoniy xlorid. Diazoniy tuzlari tabiatlariga ko'ra ammoniyli tuzlarga o'xshaydilar.



Olinish usullari. Diazobirikmalarni birlamchi aromatik aminlarga diazotirlovchi agent ta'sir ettirib olinadi.

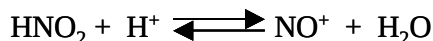
Birlamchi aromatik aminlardan diazobirikma hosil qilish Reaksiyasiga diazotirlash Reaksiyasi deyiladi. Diazotirlashda birlamchi aromatik aminga nitrat va birorta boshqa mineral kislota aralashmasi bilan ta'sir ettiriladi. Nitrat kislota beqaror kislota bo'lganligi sababli uning o'rniga nitrat kislota tuzi bilan ta'sir ettiriladi. Reaksiya 0-4⁰S haroratda olib boriladi:



Mineral kislota Reaksiya tenglamasida ko'rsatilgan 2 mol' o'rniga 2,5 mol' olinadi. Ortiqcha mineral kislota diazoniy tuzini barqaror holda ushlab turishga xizmat qiladi.

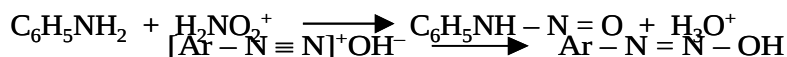
Agar erkin diazoniy tuzini olish kerak bo'lsa, u holda, birlamchi aromatik aminga amilnitrit va mineral kislota aralashmasi bilan ta'sir ettiriladi:

Aromatik aminlardan diazobirikmalar hosil bo'lish Reaksiyasini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Nitrat kislota kislotali muhitda bir necha diazotirlovchi agentlar (H₂NO₂⁺; N₂O₃; NO⁺; NOCl) ni hosil qilishi mumkin, ya'ni

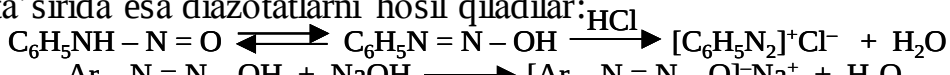


Yuqoridagi diazotirlovchi agentlar ma'lum sharoitda aromatik aminlar bilan ta'sir etishlari natijasida dastlab nitrozoaminlarni hosil qiladilar. Nitrozoaminlar kislotali muhitda oson diazoniy tuzlariga aylanadilar, masalan:

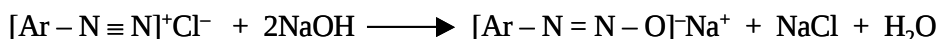
Diazoniy tuzlarini olish uchun C₆H₅NH₂ Nitrozoamin bilan diazogidratlar hosil bo'ladi:



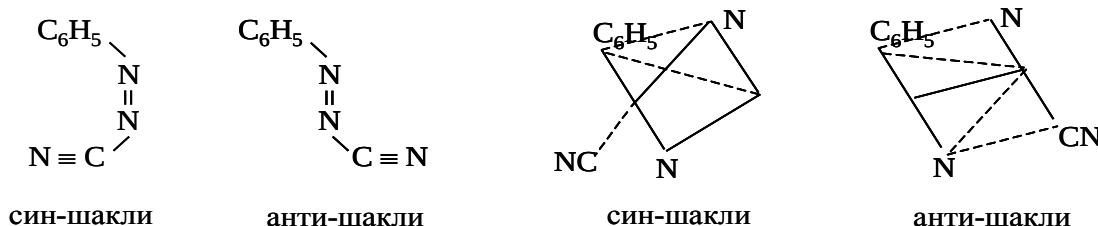
Diazogidratlar erkin holda ajratib olinmagan. Ular suvli eritmalarida amfoter kislotalar bilan ta'sir ettiriladi. Ular suvli eritmalarida diazoniy tuzlarini, ishqorlar ta'sirida esa diazotatlarni hosil qiladilar:



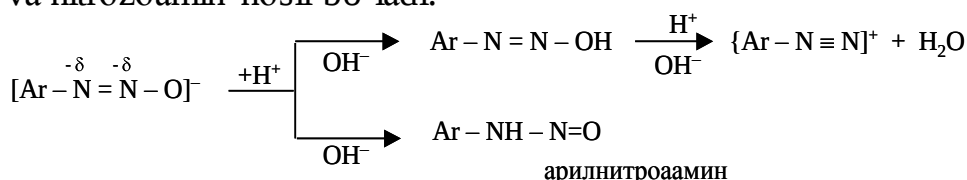
Diazoniy tuzlarining ishqorlar bilan Reaksiyasini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Diazotatlar, diazotsianidlar va $-\text{N}=\text{N}-$ guruh tutgan boshqa birikmalar sin va anti shakllarda mavjud bo'lishlari mumkin. Masalan, fenildiazoniy tsianid uchun quyidagi shakllarni yozish mumkin:

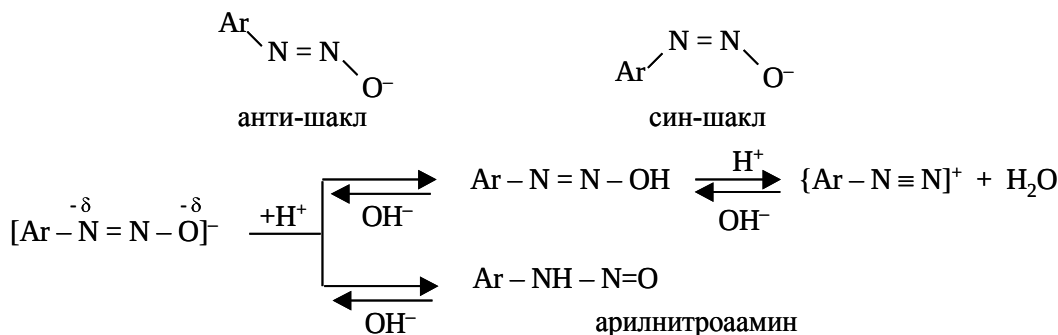


Diazotatga kislota bilan ta'sir etilganda ikkita shakldagi birikma – diazogidrat va nitrozoamin hosil bo'ladi:



Amilnitroza suvda yomon eriganligi tufayli cho'kadi. Diazogidrat kislotali muhitda asta-sekinlik bilan diazoniy tuziga o'tadi. Diazobirikmalar eritmasida diazokation (AgN_2) va diazoanion (AgN_2O) mavjud bo'ladi.

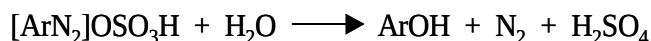
Diazobirikmalarning bir-biriga o'tish sxemasini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



Kimyoviy hususiyatlari. Diazoniy tuzlari Reaksiyaga o'ta oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, aromatik aminlardan turli kimyoviy birikmalarni sintez qilishda katta istiqbollarni ochadi. Diazoniy tuzlarining o'zgarish Reaksiyalarini ikkiga bo'lish mumkin: azot aqralish bilan boruvchi Reaksiyalar va azot aqralmaydigan Reaksiyalar.

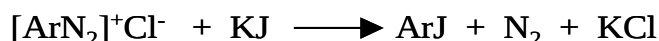
Azot aqralish bilan boruvchi Reaksiyalar

1. Diazoniy tuzlari eritmasini kislotali muhitda qizdirilganda azot aqralib chiqib fenollar hosil bo'ladi:



Bunda diazobirikmaning sulfat kislota bilan hosil qilgan tuzidan foydalanish maqsadga muvofiq. Buning sababi, boshqa kislotalar bilan qo'shimcha Reaksiyalar borishi mumkin.

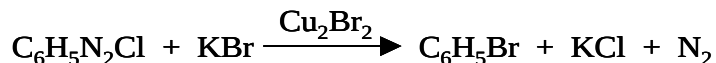
2. Diazoniy tuzlarini kaliy yodid bilan qo'shib qizdirilganda diazoguruh yod bilan almashadi.



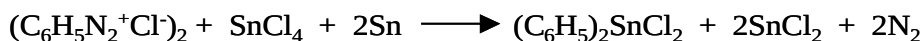
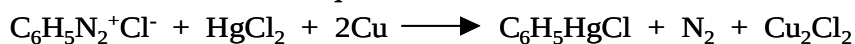
3. Diazoguruhning boshqa qoldiqlar bilan almashinishi katalizatorlar ishtirokida boradi. Katalizator sifatida kukun holidagi mis yoki uning tuzlari

ishlatiladi. Mis tuzlari ishtirokida diazoniyl tuzlari quyidagicha parchalanadilar:

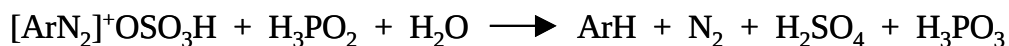
Diazoguruhni boshqa qoldiqlarga almashinishiga misollar keltiramiz:



4. Diazoniyl tuzlari simob qalay xloridlari bilan. Reaksiyaga kirishib, metallorganik birikmalarni hosil qiladilar:



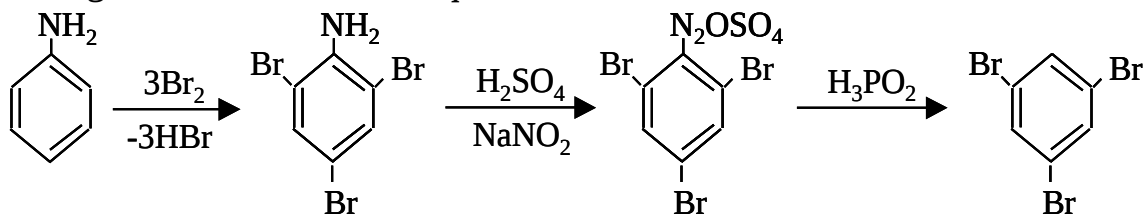
5. Diazoniyl tuzlari qaytarilganda diazoguruhi vodorod bilan almashinadi. Qaytaruvchi sifatida fosfat kislota, chumoli aldegid yoki spirtlardan foydalanish mumkin:



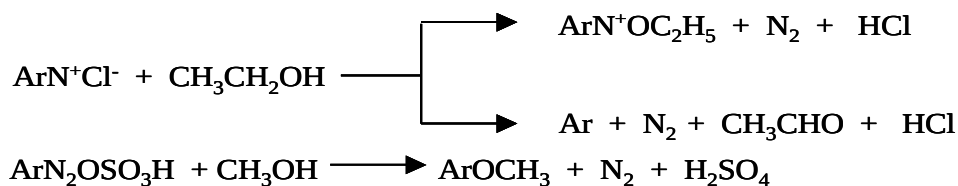
Qaytarishni chumoli aldegidning ishqordagi eritmasi bilan olib borish mumkin:



Diazoniyl tuzlarining qaytarilish Reaksiyasidan foydalanib, ayrim olinishi qiyin bo'lgan birikmalarni sintez qilib olish mumkin:

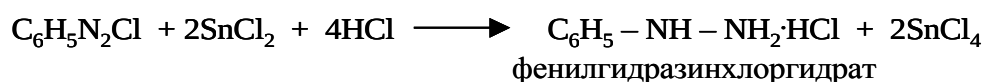


Qaytaruvchi sifatida ayrim hollarda alifatik spirtlardan foydalanish mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida aromatik uglevodorod yoki oddiy efir hosil bo'lishi mumkin:



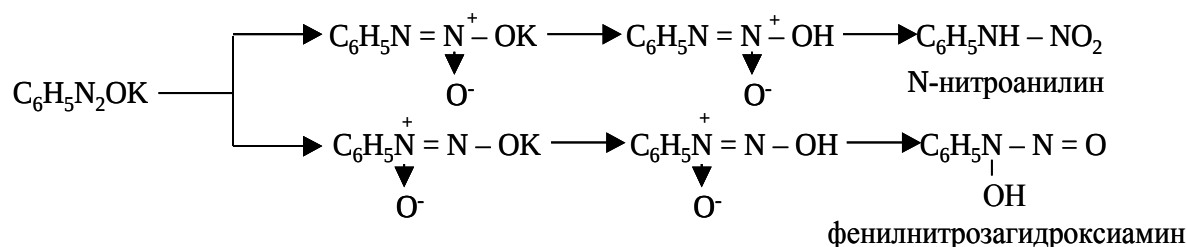
Diazobirikmalarning azot agralib chiqmaydigan Reaksiyalari. Diazobirikmalarning azot agralib chiqmaydigan Reaksiyalariga ularni qaytarish, oksidlash va azoqo'shish Reaksiyalari misol bo'ladi.

Diazobirikmalarning qaytarilishi. Diazobirikmalar asta-sekinlik bilan qalay xloridini xlorid kislotadagi eritmasi bilan qaytarilganda arilgidrazinlarining tuzlari hosil bo'ladi:

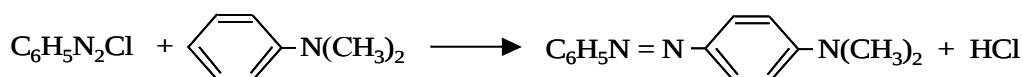
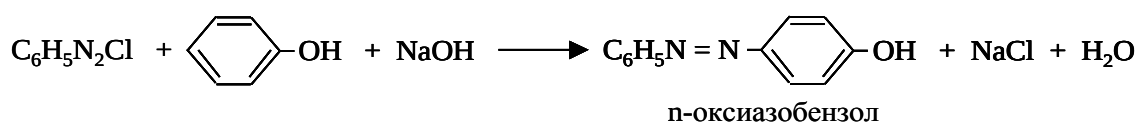


Arilgidrazinlar bo'yoqlar hamda tibbiy dori-darmonlar olishda ishlatiladilar.

Diazobirikmalarning oksidlanishi. Diazotatlar vodorod peroksidi bilan oksidlanganda nitroaminlar va nitrozogidroksilaminlar hosil bo'ladilar:

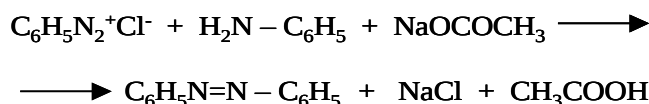


Azoqo'shish Reaksiyalari. Diazoniy tuzlari fenollar, naftollar aromatik aminobirikmalar bilan azoqo'shish Reaksiyalariga kirishadilar. Bu Reaksiya kuchsiz ishqoriy muhitda boradi:

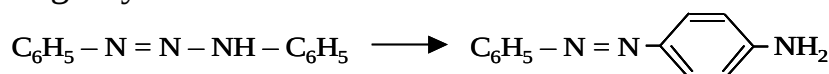


Azoqo'shish elektrophil' almashinish Reaksiyasiga mansub bo'lib, elektrophil' agent sifatida diazokation ishtirok etadi.

Agar dastlabki modda sifatida birlamchi va ikkilamchi aminlar olinsa, bunda diazoaminlar hosil bo'ladi. Reaksiya neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda boradi:



Hosil bo'lgan diazoamin birikma kislotaga ishtirokida qizdirilganda aminoazobirikmaga aylanadi:



Bu Reaksiyada oraliq modda sifatida diazoniy tuzlari hosil bo'ladi.

Azobirikmalarni tuzilishida xromofor guruh – N=N- bo'lib, ular nurning ko'z bilan ko'rish mumkin bo'lgan spektrini yutganligi sababli rangli bo'ladilar. Oksi- va aminoazobirikmalar bo'yoq sifatida ishlatiladilar. Oksi- va aminoguruhlar rangni kuchaytiruvchi (auksoxrom) lar hisoblanadilar.

Agar bo'yoqlarning tuzilishida –SO₃N sulfoguruh bo'lsa, bunday bo'yoqlar suvda eriydilar.

Nazorat savollari

1. Azo- va diazobirikmalarnin farqi nimada?
2. Azot agraluvchi va azotagralmas Reaksiyalar yordamida qanday sinf birikmalarini olish mumkin?
3. Azobo'yagich nima? Ular tarkibidaga xromofor, auksoxrom guruhlarning xizmati nimada?

Tayanch so'z va iboralar

Diazobirikma, azobirikma, diazoniý tuz, diazotlash, sin- va anti-izomerlar, psevdosos, psevdokislota, azotagraluvchi va azotagralmas Reaksiyalar, xromofor, auksoxrom azobo`yagichlar.

Ma'ruza matni №12

1.Mavzu: Aromatik qator aldegid va ketonlar . Fenollar

2.Davom etishi. 2 saot

3.Maqsad: : *Aromatik aldegid,keton va fenollar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish.*

4.Reg'a:

4.1 Aromatik oksobirikmalar (Aldegid va ketonlar). Fenollar. Ta'rifi, tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2. Aromatik aldegid , keton va fenollar olinish usullari.

4.3. Karbonil guruxning tuzilishi.

4.4. Aromatik aldegid , keton va fenollar kimyoviy xossalari.

4.4.1 Nukleofil birikish Reaksiyalari. Mexanizmi.

4.4.2. Vodorod tsianid, suv, spirt, natriy gidrosulfid bilan Reaksiyalari

4.5 Nukleofil birikish-agralish Reaksiyalari

4.5.1. Ammiak, gidrazin, fenilgidrazin, gidraksilamin, semikrabadid bilan Reaksiyalari

4.5.2. Elektrofil o`rin olish Reaksiyalari.

4.5.3. Oksidlanish Reaksiyalari.

5. Ishlatilishi.

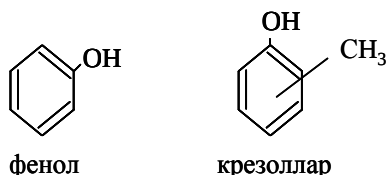
6. Adabiyotlar: 1. Primuxakmedov I.M. Oganik ximiya, T., "Fan" nashriyoti, 2006 y.

2. Chernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.
"Organicheskaya ximiya"
t. 1, 1993 g., t.2, 1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

Fenollar

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

Eslatma: agar radikal benzol halqasining o'rtasiga

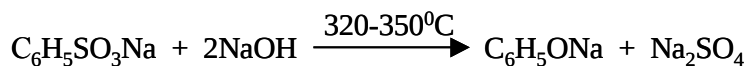


qo'yilsa, bu unnig o-, m- va n-holatlarida bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi.

Bir atomli fenollar

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

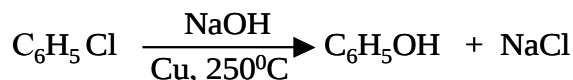
1. Aromatik sulfokislota tuzlarini o'yuvchi ishqorlar bilan qo'shib qizdirilganda fenollar hosil bo'ladi:



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

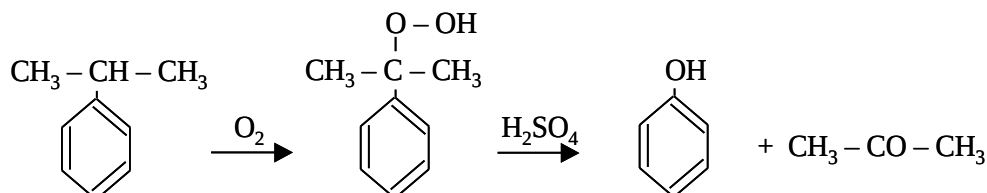
Natriy fenolyatdan fenol unga suv va CO₂ ta'sir ettirib olinadi.

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

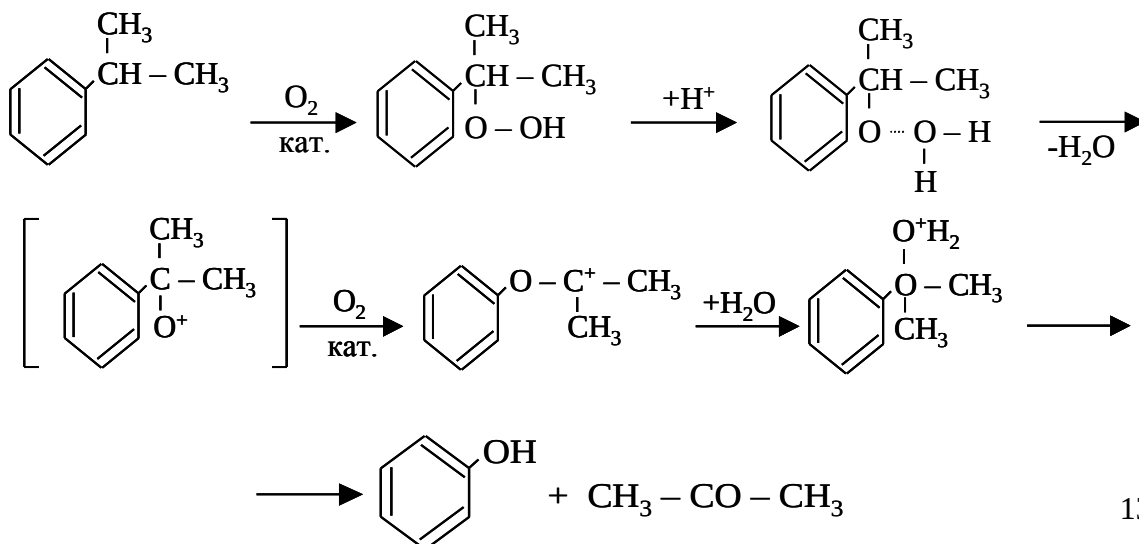


Benzol halqasi bilan bevosita bog'langan xlor qo'zg'aluvchan bo'lganligi sababli, bu jarayonni o'yuvchi natriyning 8%-li eritmasi yordamida 250-300⁰S va 200 atm (2·10Pa) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

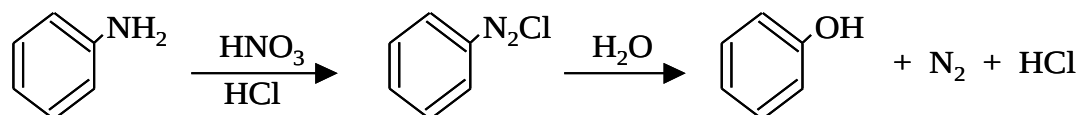
3. Izopropilbenzol (kumol) oksidlanib, so'ngra konsentralgan sulfat kislotaga ta'sirida parchalanganda fenol va atseton hosil bo'ladi:



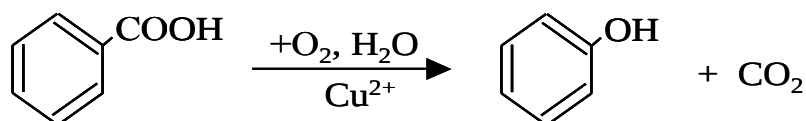
Bu jarayonning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



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



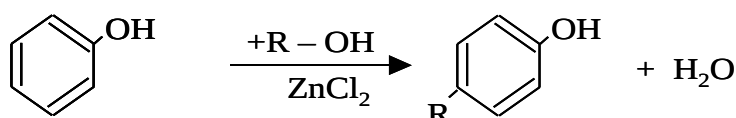
5. Fenollarni aromatik karbon kislotalarni oksidlovchilar ishtirokida dekarboksillab hosil qilish mumkin:



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

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

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



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

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

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

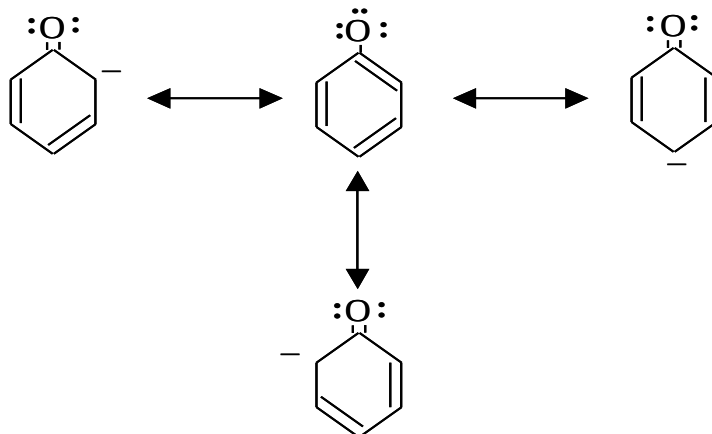
Agar sirka kislota ning dissotsialashish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislota niki $4,9 \cdot 10^{-16}$ bo'lsa, fenolniki $1,3 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Fenollar o'yuvchi ishqorlar bilan fenolyatlarni hosil qiladilar, ammo ular natriy karbonatdan SO₂ ni siqib chiqara olmaydilar. Aksincha, fenollar fenolyatlardan karbonat kislota yordamida agratib olinadi:



Bu Reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroaktseptor guruhlar (masalan, -NO₂, -COOH va boshqalar) bo'lsa, ular ta'sirda fenollarning kislotalik hususiyat keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissotsiyalanish konstantasi $5,8 \cdot 10^{-8}$; m-nitrofenolniki $5,3 \cdot 10^{-3}$; n-nitrofenolniki $1,5 \cdot 10^{-8}$; 2,4-dinitrofenolniki $8,3 \cdot 10^{-5}$; 2,4,5-trinitrofenolniki esa $4,2 \cdot 10^{-1}$ ga teng. YUqoridagilardan ko'rinib turibdiki, 2,4,5-trinitrofenolni kislotalik xossasi sirka kislota niki ga nisbatan 1000 marta katta bo'lib, mineral kislotalarniki ga tenglashadi.

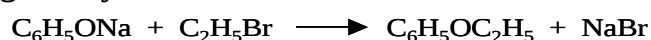
Fenollarning kislotalik xossasini spirtlarniki ga qaraganda katta bo'lishiga sabab, fenolyat anionini hosil bulishi alkogolyat anioniga qaraganda energetika gihatidan oson bo'lishligi hisoblanadi. Fenolyat anionida zaryadning

delokallanishi mumkin. Fenolyat anioni quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

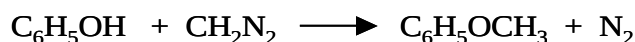


Temir fenolyati kompleks xarakterga ega bo'lib, siyox rangga ega.

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

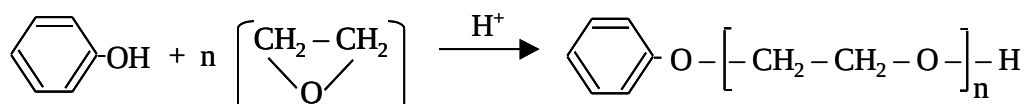


Fenolning oddiy efirlari fenolga diazometan bilan ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi.



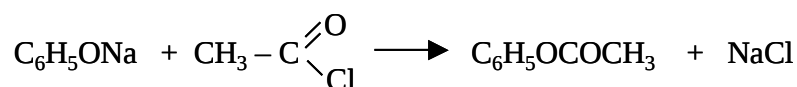
Fenollarning efirlari barqaror birikmalar bo'lib, dezinfek-tsiyalovchi modda sifatida ishlatiladi. Inert erituvchilarda natriy metalli yoki natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda xuddi oddiy efirlar kabi parchalanadi.

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



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

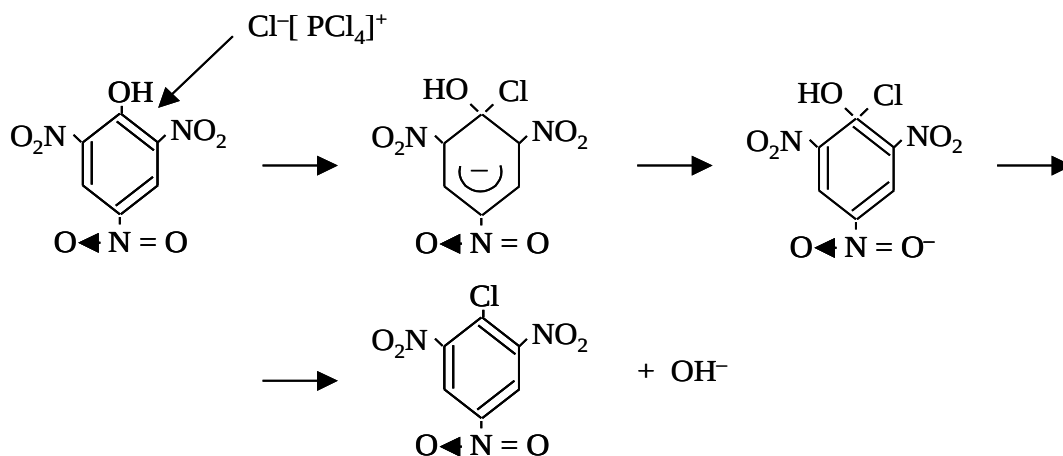
4. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita Reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efirlarini olish uchun fenolyatlarga kislota galoid angidridlari bilan ta'sir ettiriladi:



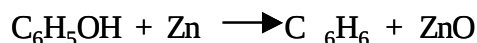
5. Fenoldagi gidroksil guruhi galogenga almashmaydi. Agar fenolga fosfor-(III)-xlorid bilan ta'sir etilsa, fosfat kislotalaning fenil efiri hosil bo'ladi.



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

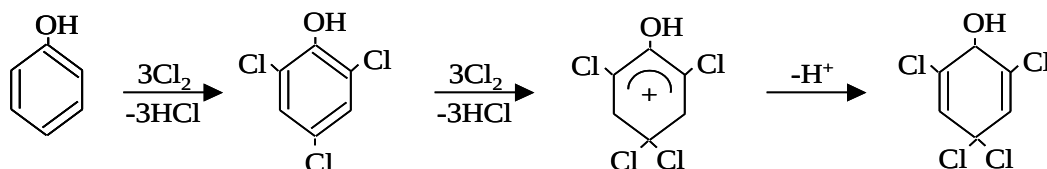


6. Fenol rux kukuni bilan qo`shib xaydalganda benzol hosil bo`ladi:



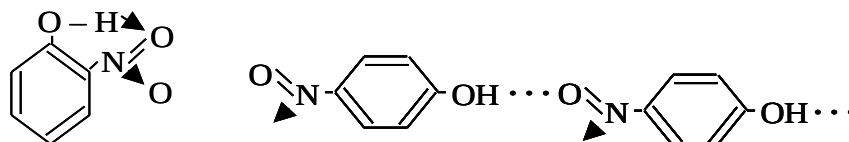
7. Fenolni galogenlanganda n-xlor fenol hosil bo`ladi. Xlorlash davom ettirilganda trixlorfenol hosil bo`ladi.

Galogenlash davom etirilganda 2,4,4,6-tetragalogen benzoxinon hosil bo`lishi mumkin:

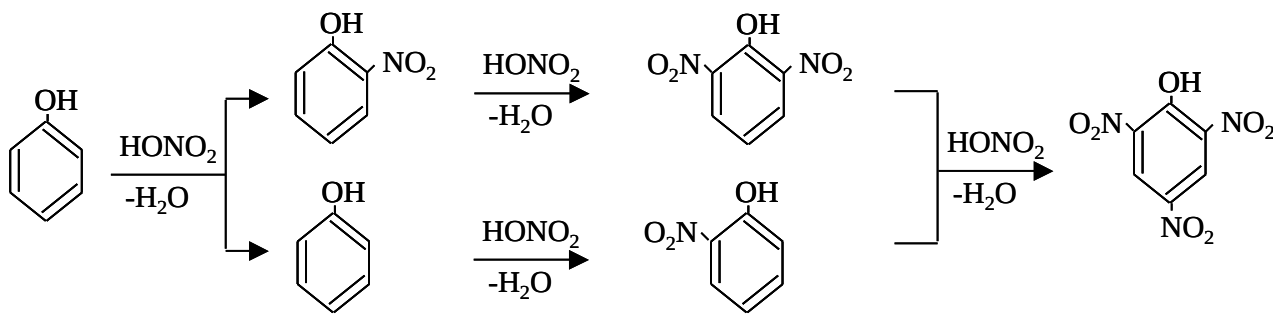


8. Fenolni nitrolash suyultirilgan azot kislotasi ishtirokida oson boradi. Bunda, asosan n-nitrofenol, qisman o-nitrofenol hosil bo`ladi.

o-Nitrofenol ichki molekulyar vodorod bog`lanish hosil qilaganligi sababli suv bug`i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. n-Nitrofenol molekulalari vodorod bog`lanish hosil qilganligi sababli suv bug`i bilan uchuvchan aralashma hosil qilmaydi. SHuning uchun o-nitrofenol n-nitrofenoldan suv bug`i yordamida xaydab agratib olinadi:



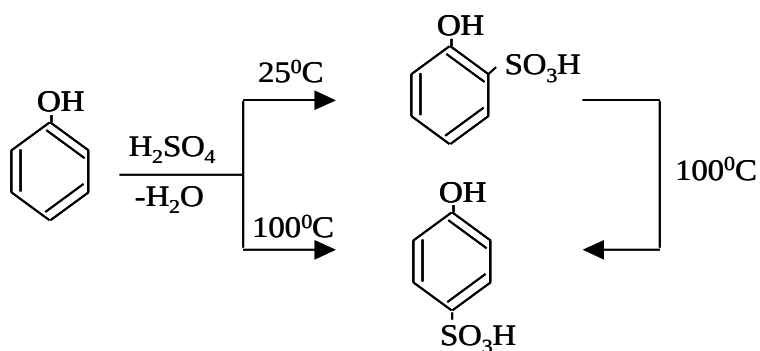
Agar fenolga konsentrlangan nitrat kislota bilan ta`sir etilsa, u holda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,5-trinitrofenol – pikrin kislota hosil bo`ladi:



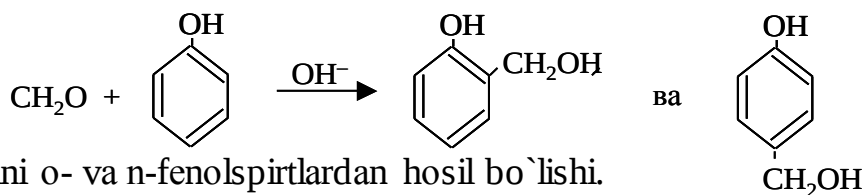
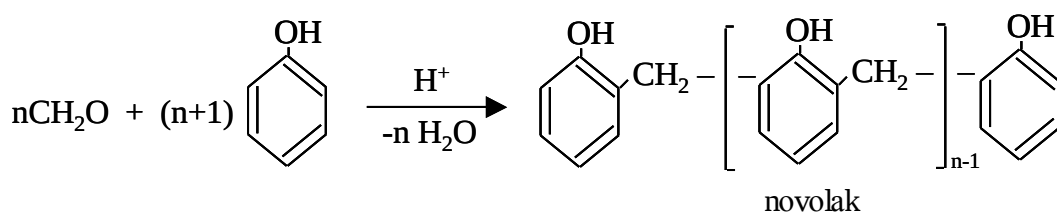
2,4,5-trinitrofenol 122⁰S da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Kuchli portlovchi, aminobirikmalarni tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

9. Sulfolash Reaksiyasi. Fenolga sulfat kislota bilan ta`sir etish natijasida

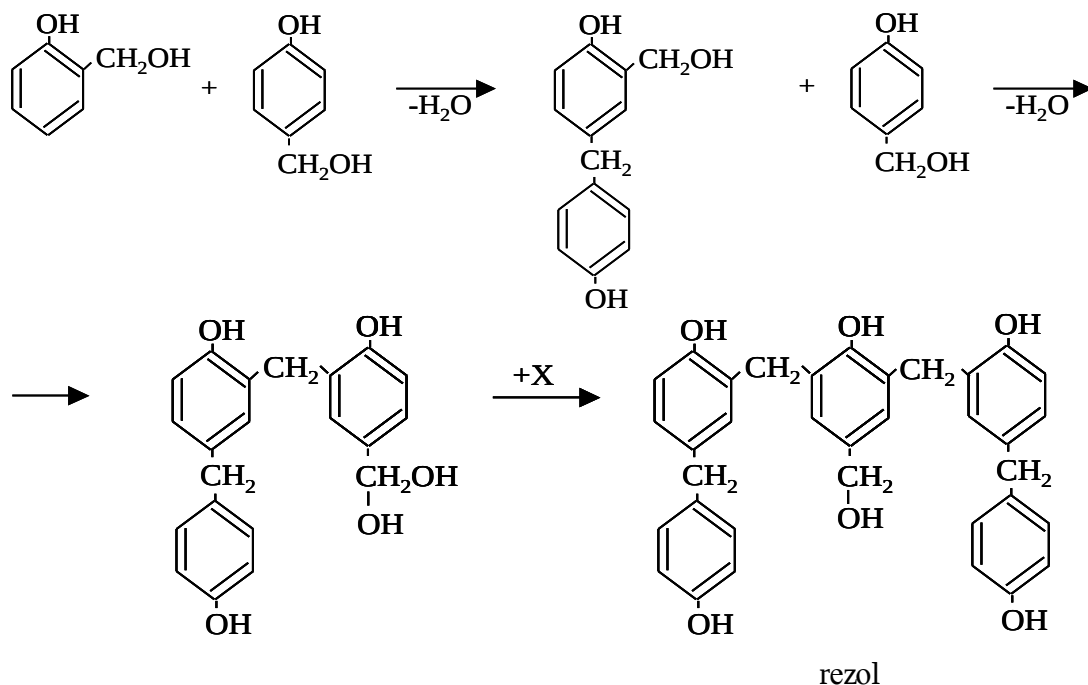
Reaksiya sharoitiga qarab o- yoki n-fenolsulfokislota hosil bo`ladi:



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

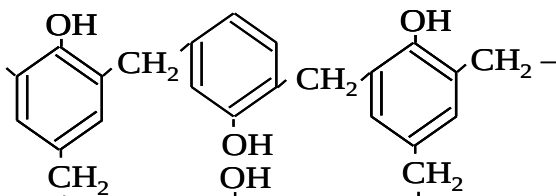


Rezolni o- va n-fenolspirtlardan hosil bo`lishi.



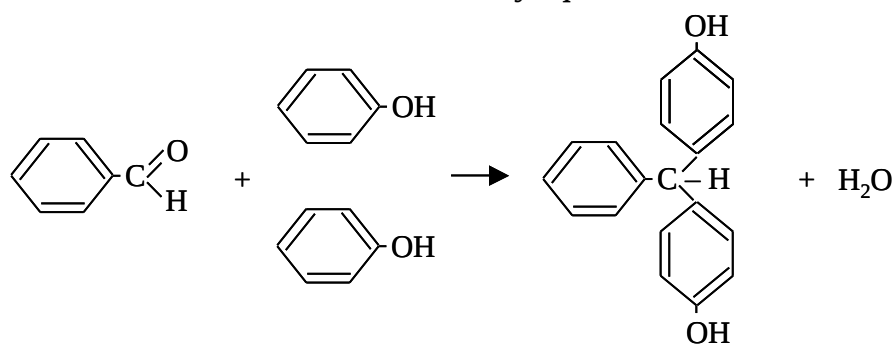
Rezolni qizdirilganda to`rsimon organik va anorganik erituvchilarda erimaydigan polimer hosil bo`ladi. Ularni rezit, baklet S deb ataladi.

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



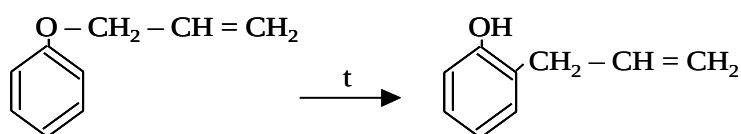
Olingan rezit, bikelit S lar elektr o'lchov asboblari tayyorlashda, mashinasozlikda keng qo'llaniladi. Novolak smolalardan esa elim sifatida foydalaniladi.

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



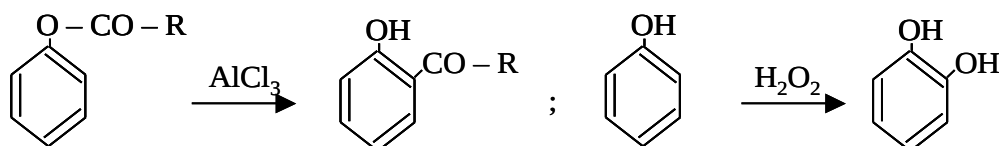
n,n'- dioksitritfenilmetan

11. Fenolning allil efirlari qizdirilganda guruhlanish sodir bo'ladi (Klayzen Reaksiyasi).

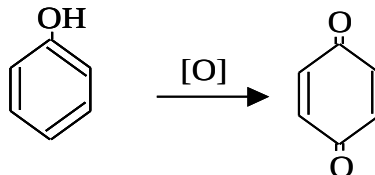


Fenolning murakkab efirlari AlCl_3 ishtirokida aromatik oksiketonlarga qayta guruhlanadilar. Harorat oshirilishi o-oksiketonni hosil bo'lishini ortiradi (Friz Reaksiyasi).

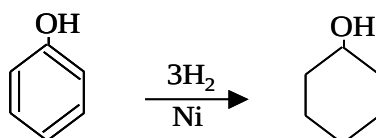
12. Fenol oksidlovchilar ta'sirida oson oksidlanib turli birikmalarni hosil qilishi mumkin. Fenolni vodorod peroksid bilan oksidlanganda oz miqdorda ikki atomli fenol – perekatexin hosil bo'ladi:



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



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



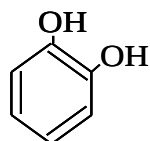
Siklogeksanol kapron, neylon kabi su'niy tollar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyolardan biri bo'lib xizmat qiladi.

Alohida vakillari. Fenol – 181⁰S qaynaydigan, 43⁰S suyuqlanadigan kristall modda. Suvda 15⁰S da 8% eriydi. Suv bilan 15⁰S suyuqlanadigan gidrat hosil qiladi.

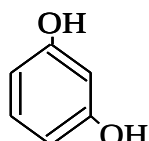
Texnikada fenol toshko`mir qatronidan hamda izopropil benzoldan olinadi.

Fenol – fenol-formaldegid smolalar olishda, tabobatda dori-darmonlar ishlab chiqarishda, bo`yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Fenolning oddiy efirlari dezinfektsiyalovchi moddalar olishda qo`laniladi.

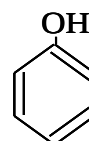
Ikki atomli fenollar. Ikki atomli fenollar uchta izomer ko`rinishda mavjud bo`ladilar:



pirokotexin
1,2-benzendiol

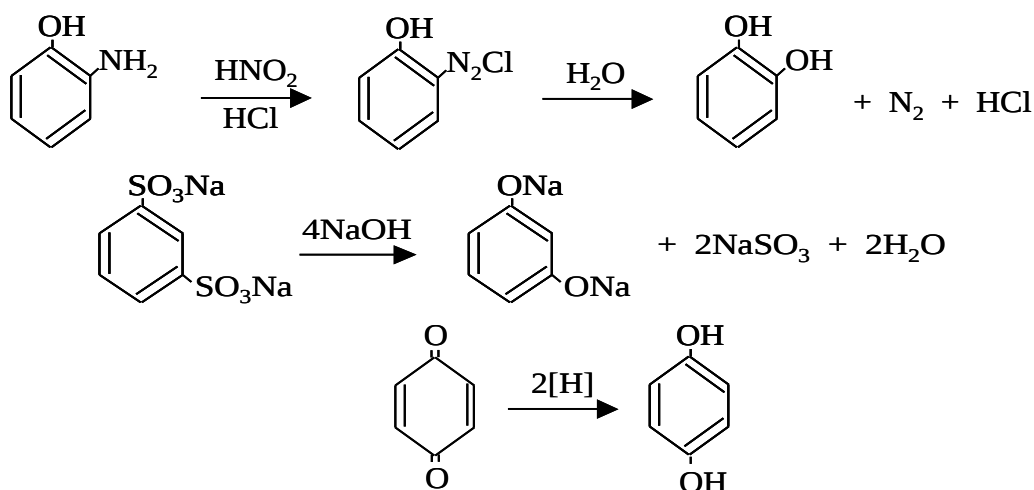


rezortsin
1,3-benzendiol



gidroxinon
1,4-benzendiol

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

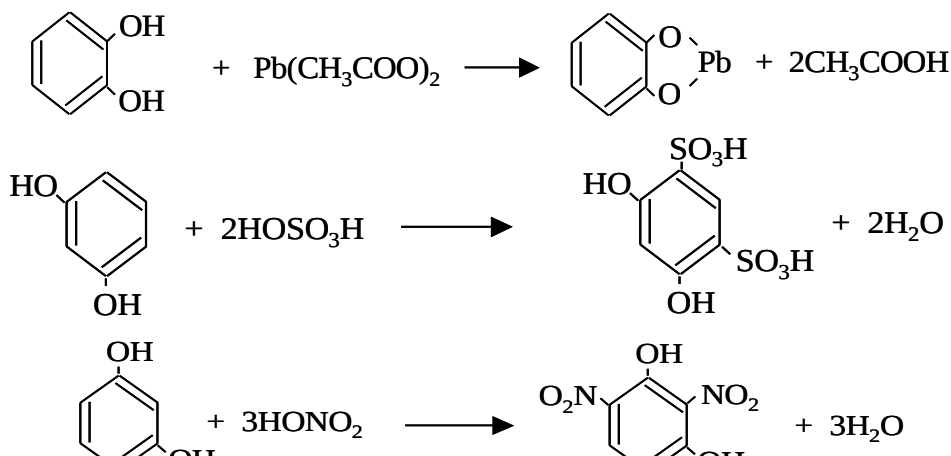


Fizika-kimyoviy xususiyatlari. Ikki atomli fenollar kristall moddalar bo`lib suvda yaxshi eriydilar.

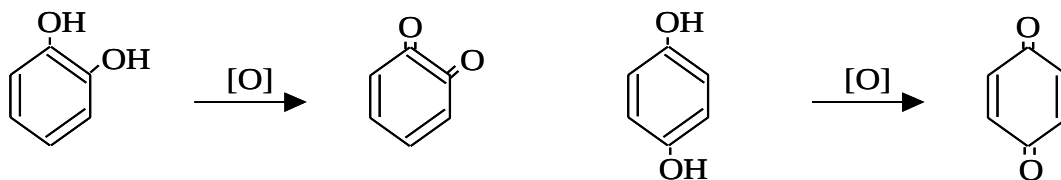
Kimyoviy gihatdan ular bir atomli spirlarning xossalarini takrorlaydilar.

1. Ikki atomli spirlarning kislotali xususiyati bir atomli spirlarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. SHuning uchun ular faqat ishqorlar bilangina Reaksiyaga kirishmay, balki tuzlar bilan ham Reaksiyaga kirisha oladilar:

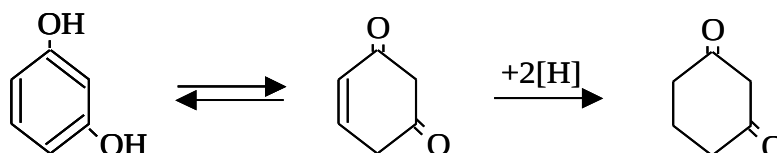
2. Ikki atomli fenollar elektrofil almashinish Reaksiyalariga bir atomli fenollarga nisbatan oson kirishadilar.



3. Pirokatexin va rezotsin oson oksidlanib 1,2- va 1,4-benzoxinonni hosil qiladilar:



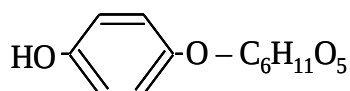
4. Ikki atomli fenollarda aromatik xususiyat kam namoyon bo'ladi, shuning uchun ular tautomeriyaga oson uchraydilar. Masalan, rezotsin qaytarilganda degidrezotsinni hosil qiladi:



Alohida vakillari. Pirokatexin 104°S da suyuqlanadigan, 245°S da qaynaydigan kristall modda. FeCl_3 bilan ko'k rang hosil qiladi. Ko'p o'simliklar, shuningdek otning peshobida uchraydi. Fotografiyada ishlatiladi.

Rezotsin 118°S da suyuqlanadigan, 276°S da qaynaydigan kristall modda. FeCl_3 bilan siyox rang hosil qiladi. Muhim bo'yoqlar olishda, shuningdek tabobatda dezinfektsiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

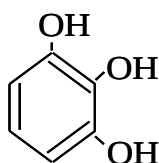
Gidroxinon 170°S da suyuqlanadi. O'simliklar tarkibida arbutin glukozidi ko'rinishida uchraydi:



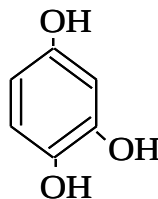
Sanoatda gidroxinon n-diazopropilbenzolni oksidlab yoki qaytarib hosil qilinadi.

Gidroxinon xinonni hosil qiladi. Gidroxinon fotografiyada hamda monomerlarni polimerlanishidan saqlashda ingibitor sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari yuqori haroratga chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

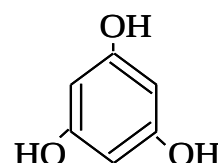
Uch atomli fenollar. Uch atomli fenollar ham uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladilar:



piragallol
1,2,3-benzentriol

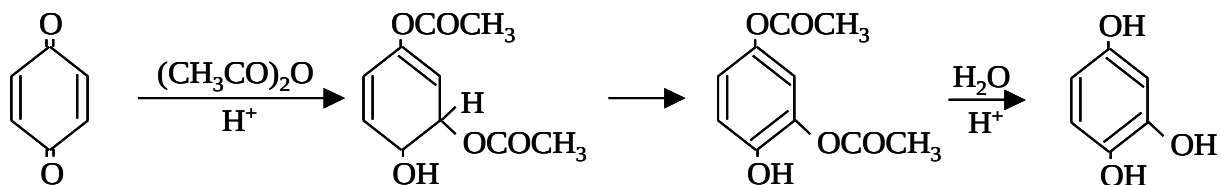


oksigidroxinon
1,2,4-benzentriol

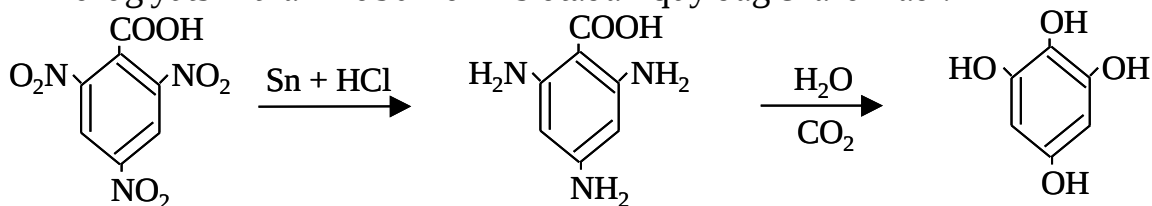


florglitsin
1,3,5-benzentriol

Uch atomli fenollarni ham bir va ikki atomli fenollarni olinish usullaridan foydalanib olish mukmin. Masalan: oksigidroxinon n-xinondan quyidagicha olinadi:

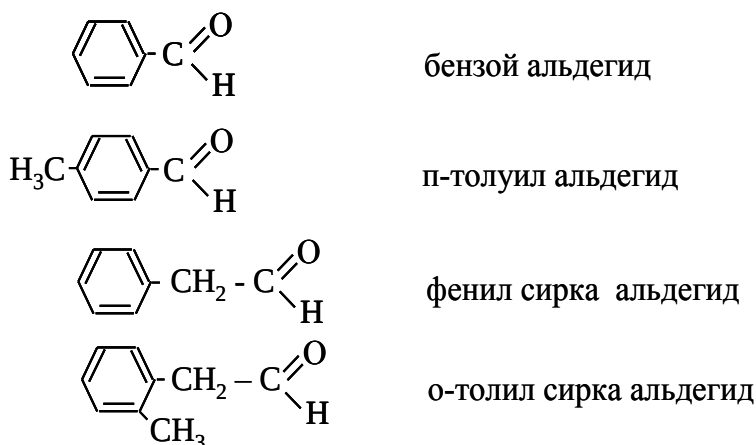


Floroglyutsin triaminobenzol kislotadan quyidagicha olinadi:

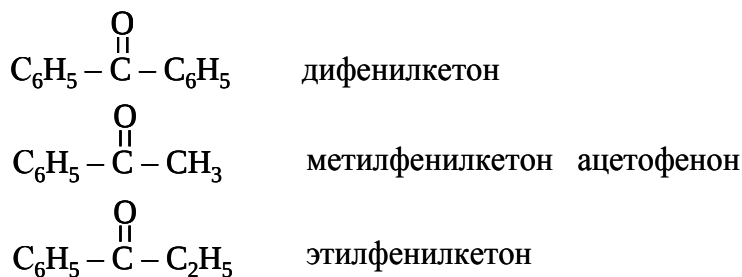


Uch atomli fenollar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Ular tabiatda keng tarqalgan, tabobatda, bo'yoqlar tayyorlashda keng qo'llaniladilar.

Aromatik aldegid va ketonlar

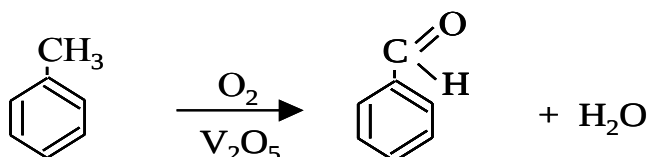


Aromatik ketonlar ikkiga – toza aromatik va alkil – aromatik ketonlarga bo'linadilar.

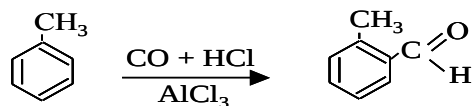


Aromatik aldegidlarning olinishi.

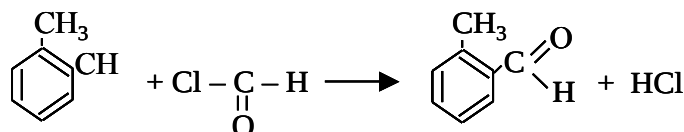
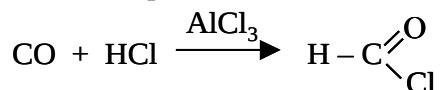
1. Benzolning gomologlari, masalan, toluol havo kislorodi bilan katalizatorlar ishtirokida oksidlanganda benzaldegidni hosil qiladi:



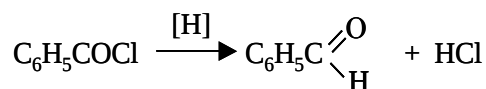
1. Aromatik halqaga aldegid guruhini kiritish.



Bu Reaksiyada oraliq mahsulot sifatida formil xlorid hosil bo`ladi:



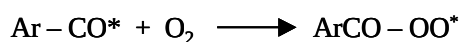
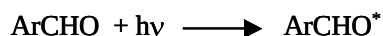
3. Aromatik kislotalarning galoid angidridlarini palladiy yoki nikel' katalizatorlari ishtirokida qaytarilganda ham aromatik aldegidlar hosil bo`ladilar:



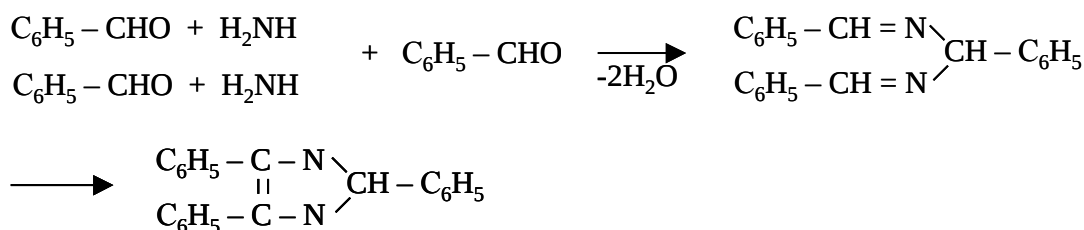
Fizikaviy xossalari. Aromatik aldegidlarning aksariyati achchiq danak xidiga ega bo`lgan, suvda erimaydigan suyuqliklardir.

Kimyoviy hususiyatlari.

1. Oksidlanishi. Oraliq modda sifatida hosil bo`ladigan gidroperoksidlarni oson aniqlash mumkin. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



2. Ammiakning birikishi.



3. Aromatik aldegidlar yog` qator aldegidlariga qaraganda qiyin polimerlanadilar.

2. Aromatik aldegidlar o`yuvchi kaliyning spirtidagi yoki suvdagi eritmasi ishtirokida aromatik spirt va aromatik kislotalarning tuzini hosil qiladilar (Kanitsaro Reaksiyasi):

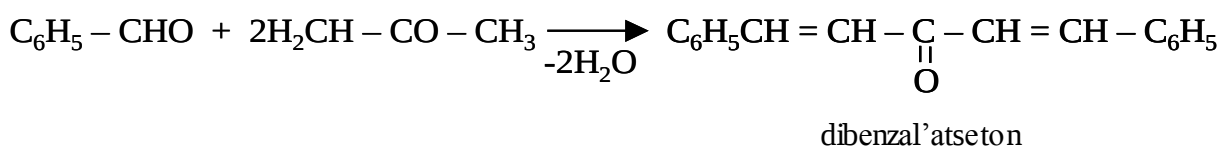
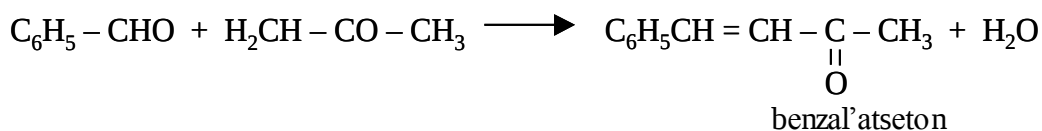
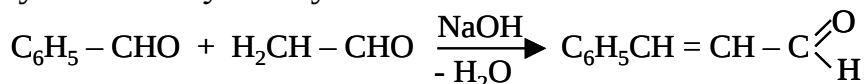


Ko'pchilik yog' qator aldegidlari bu sharoitda polimerlanib ketadilar. Agar, karbonil guruhiga nisbatan α -holatda vodorod bo'lmasa, bu Reaksiya juda oson boradi.

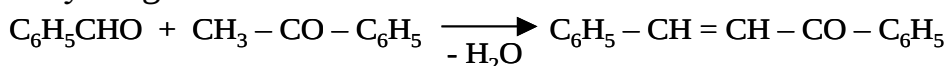


5. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegid va ketonlar, kislota angidridlari bilan oson Reaksiyaga kirisha oladilar.

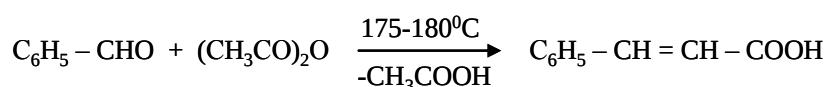
Benzol aldegidiga sirka aldegidi bilan ta'sir ettirilganda dolchin aldegidi atseton bilan ta'sir etilganda benzol atseton va dibenzolatseton hosil bo'ladi. Bu Reaksiya Klayzen Reaksiyasi deyiladi:



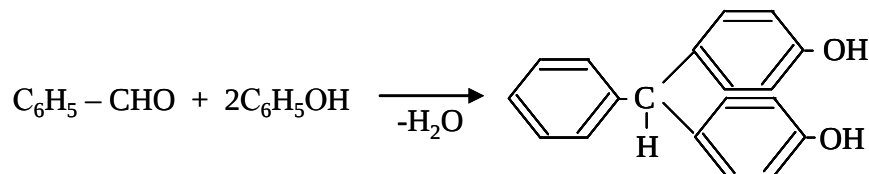
Xuddi shuningdek, ular alkil aromatik ketonlar, murakkab efirlar bilan birikish Reaksiyalariga kirisha oladilar:



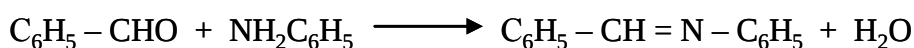
Aromatik aldegidlar kislota angidridlari bilan Reaksiyaga kirishib yon zanjirida to'yinmagan kislota qoldig'i tutgan aromatik kislotalarni hosil qiladilar (Perkin Reaksiyasi):



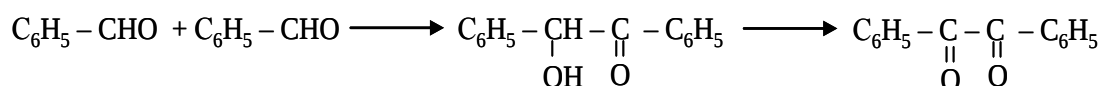
6. Aromatik aldegidlar tuzilshida qo'zg'aluvchan vodorod atomlari bo'lgan molekulalar bilan o'zaro Reaksiyaga kirisha oladilar. Masalan, ularga fenollar bilan ta'sir etilganda trifenilmetan qator birikmalari hosil bo'ladi:



7. Aromatik aldegidlar birlamchi aromatik aminlar bilan azometinlar (Shiffa asoslari) ni hosil qiladilar:



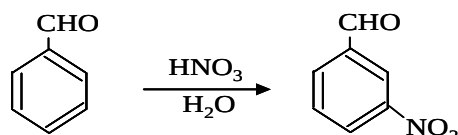
8. Aromatik aldegidlar benzoin kondensatlanishiga kirisha oladilar. Bu jarayonni rus olimi N.N. Zinin kashf etgan bo'lib, jarayon tsian ionlari ishtirokida boradi:



9. Benzol aldegidga xlor bilan ta'sir etilganda benzoy kislotani xlor anhidridi hosil bo'ladi:

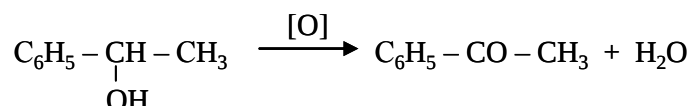


10. Karbanil guruhi ikkinchi tur o'rinbosari bo'lganligi sababli benzaldegidga elektrofil agentlar bilan ta'sir etilganda almashinish benzol halqasidagi meta-holat vodorodi hisobiga boradi, masalan:



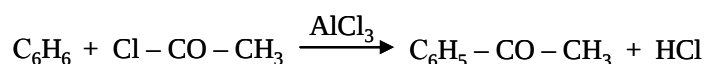
Aromatik ketonlar

Aromatik ketonlarni yog` qator ketonlarni olishdagi usullardan foydalanib olish mumkin. Masalan, ikkilamchi aromatik spirtlar oksidlanganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi:

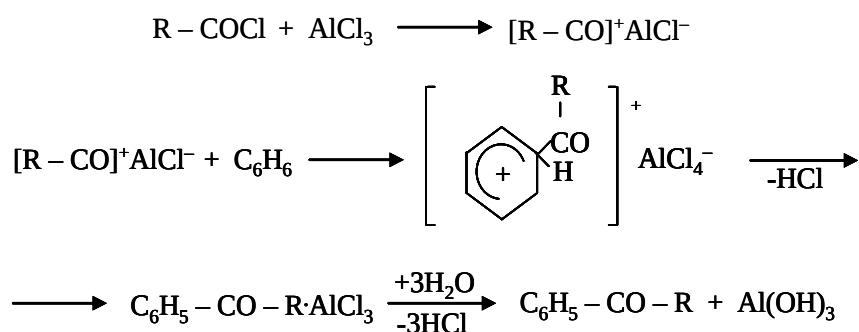


Aromatik ketonlar olishning o'ziga xos usullari ham mavjud:

1. Aromatik uglevodorodlarga atsilovchi agentlar bilan ta'sir etilgan aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel'-Krafts Reaksiyasi):

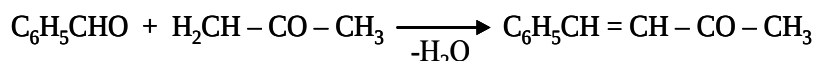


Bu Reaksiyani mexanizimini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Alyuminiy xlorid kislota xlor anhidrid bilan kompleks hosil qiladi. Bu kompleks ortiqcha alyuminiy xlorid ishtirokida jarayonni boshlab beruvchi faol oraliq modda bo'lib xizmat qiladi:

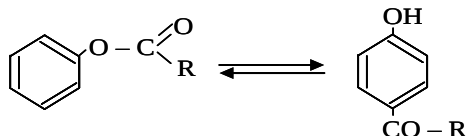


Bu jarayonda dastlabki modda sifatida aromatik uglevodorodlardan tashqari fenollarning efirlari ham ishlatilishi mumkin.

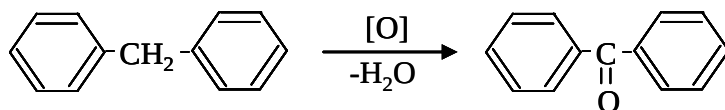
2. To'yinmagan ketonlar aromatik aldegidlarning yog` qator ketonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida olinishi mumkin:



3. Aromatik oksiketonlar Friz Reaksiyasi yordamida hosil qilinishlari mumkin:

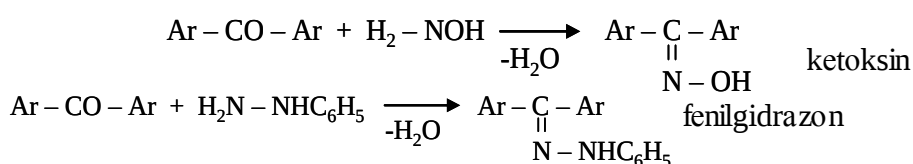


4. Toza aromatik ketonlar difenilmetan guruhi uglevodorodlarni oksidlash orqali hosil qilinadi.



Kimyoviy xususiyatlari. Aromatik ketonlarning Reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati yog` qator ketonlarnikiga qaraganda past. Ular yog` qator ketonlari kirishadigan ayrim Reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, aromatik ketonlar natriy-bisulfiti bilan Reaksiyaga kirishmaydilar.

1. Ko`pchilik aromatik ketonlar vodorod, tsianid kislota, fosforning xlorli birikmasi, gidroksilamin, gidrazin va boshqalar bilan yog` qator ketonlari kabi ta`sir etadilar:

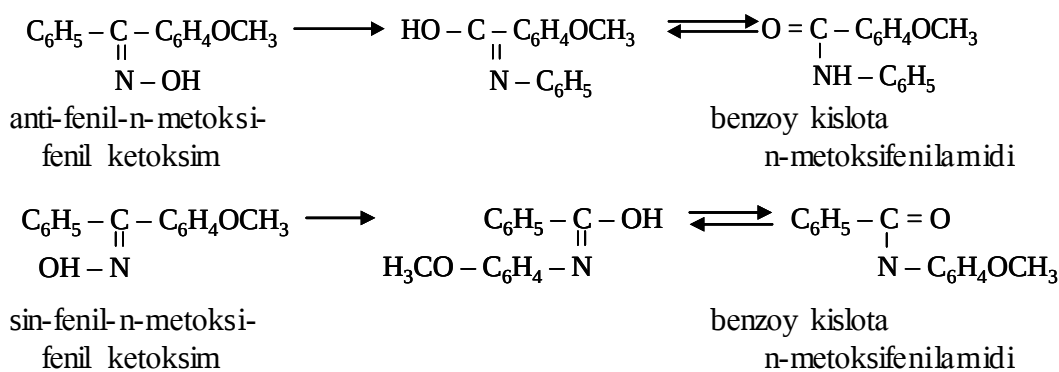


Ketonlardan hosil bo`ladigan barcha azotli birikma orasida oksinlar katta ahamiyat kasb etadi.

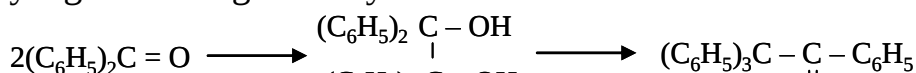
Nosimmetrik aromatik ketonlarning oksimlari sin- va anti-shakllarda mavjud bo`ladilar:



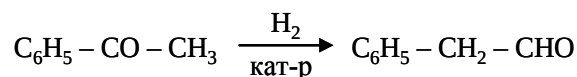
Aromatik ketoksimlarda ham yog` qator ketoksimlardagi kabi Bekman qayta guruhlanishi katta ahamiyat kasb etadi. Bekman qayta guruhlanishi kislota angidridlari va xlor angidridlari ta`sirida boradi. Ikki xil (sin - va anti) shakldagi ketoksinlar ikki xil amid hosil qiladilar:



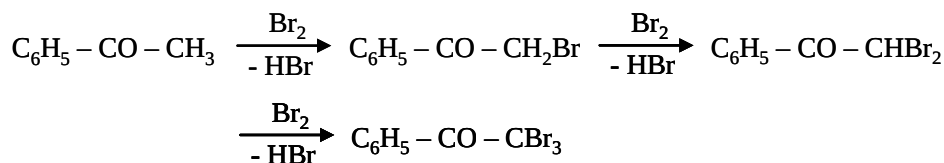
2. Aromatik ketonlarga vodorodning birikishi natijasida Reaksiya sharoitiga qarab, turli moddalar hosil bo`ladi. Ketonlarni natriy metallini spirtidagi eritmasi bilan qaytarilganda pinakolinlar hosil bo`ladi, ular kislotalar ta`sirida qayta guruhlanishga uchraydilar.



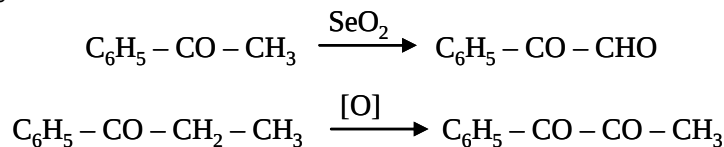
Ketonlarni kattalitik qaytarilganda uglevodorodlar hosil bo`ladi.



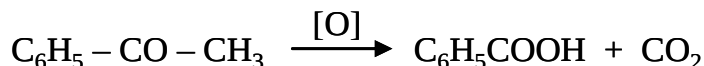
3. Alkilaromatik ketonlar bromlanganda alkil guruhi vodorodlari birin-ketin bromga almashinadi:



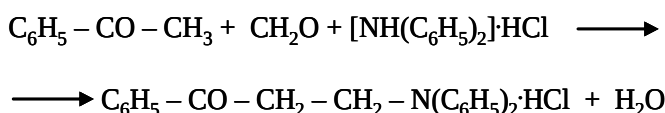
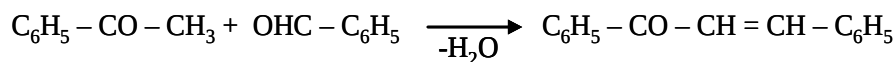
4. Alkil aromatik ketonlar sekin – astalik bilan oksidlanganda aldegidoketonlar yoki α -diketonlar hosil bo`ladi



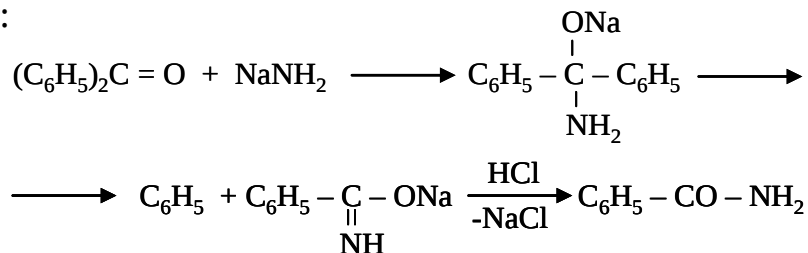
Kuchli oksidlovchilar alkil, aromatik ketonlarni karbon kislotalargacha oksidlaydi:



5. Alkil aromatik ketonlar alkil guruhi hisobidan turli xil Reaksiyalarga kirisha oladilar. Masalan, ular Klayzen kondensatlanishi, Mannix Reaksiyalariga oson kirisha oladi:



6. Toza aromatik ketonlar natriy amidi bilan quyidagi sxema bo`yicha parchalanadilar:

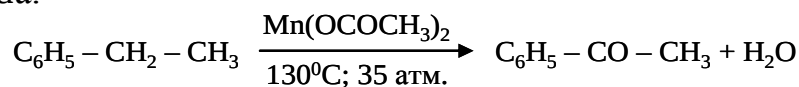


Bu Reaksiyadan ketonlar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

Alohida vakillari. Atsetofenon – 20⁰S da suyuqlanadi, 202⁰S da qaynaydi.

Gul xidiga ega. Toshko`mir smolasi tarkibida uchraydi.

Atsetofenon xozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilbenzolni kattalitik oksidlab olinmoqda:



Parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Tuzilishi jihatidan aldegid va ketonlar nimasi bilan farqlanadi?
2. Oksosintez deb qanday Reaksiyalarga aytiladi?
3. Formalin qanday modda va u nimalar uchun ishlatiladi?
4. Aldegid va ketonlarda birikish Reaksiyalari qaysi qoida asosida sodir bo`ladi?
5. Atsetal va yarimatsetallar deb qanday moddalarni aytiladi? Misollar keltiring.
6. Al`dol va kraton kondenslanish Reaksiyalariga misollar keltiring. Ular qaysi holatlarda sodir bo`ladi?
7. Aldegidlarni aralashmalardan agratib olishda qaysi Reaksiyadan foydalanish mumkin?
8. CHumoli aldegid boshqa aldegidlardan qaysi xossasi bilan farqlanadi?
9. Konnitstaro Reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?
10. Ketonlar aldegidlardan qaysi kimyoviy xossalari bilan farqlanadi? Misollar keltiring.
11. Sof va aralash aromatik ketonlar qanday tuzilishlarga ega?
12. To`yinmagan aldegid va ketonlarga misollar keltiring?

Tayanch so`z va iboralar

Aldegid, keton, formalaldegid, xloral, urotropin, aldazin, ketazin, al`dol kondenslanish, kraton kondenslanish, «kumush ko`zgu» Reaksiyasi, formillash, gidroamid, amarin, Shiff asosi, chumoli aldegid, sirka aldegid, atsetafenon, benzofenon, akrolein, metilvinil keton, keten.

Ma'ruza matni №13

1.Mavzu: Aromatik mono va dikarbon kislotalar

2.Davom etishi. 2 saot

3.Maqsad: : *Aromatik mono va dikarbon kislotalar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish.*

4.Reg'a:

4.1 Aromatik mono va dikarbon kislotalar. Ta'rif, tuzilishi, nomenklaturasi, izomeriyasi.

4.2. Aromatik mono va dikarbon kislotalar olinish usullari (aromatik UV xosilalaridan, trigalogenxosilalaridan, nitrillardan, metalorganik birikmalar yordamida).

4.3. Karboksil guruxning tuzilishi.

4.4. Aromatik mono va dikarbon kislotalar kimyoviy xossalari.

4.4.1 Karboksil guruxga boradigan Reaksiyalar.

4.4.2. Tuz, murakkab efir, galoid angidridlar va amidlarning hosil bo'lishi

4.4.3. Elektrofil o'rin olish Reaksiyalari (sulfolash, galogenlash va nitrolash).

5. Ishlatilishi.

6. Adabiyotlar: 1. Primuxamedov I.M. Organik ximiya, T., "Fan" nashriyoti, 2006 y.

2. Chernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.

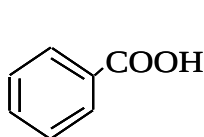
"Organicheskaya ximiya"

t. 1, 1993 g., t. 2, 1995 g., t. 3, 1998 g., X., «Osnova».

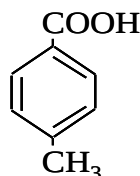
Aromatik karbon kislotalar

Aromatik karbon kislotalarning tuzilishida aromatik halqa bilan birga bir necha karboksil guruhi mavjud bo`ladi. Karboksil guruhi benzol halqasi bilan bevosita bog`langan yoki yon zanjirda bo`lishi mumkin. Karboksil guruhi yon zanjirda goylashgan kislotalar alkil – aromatik karbon kislotalar deb qaraladi.

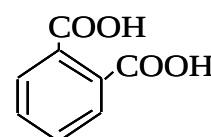
Aromatik kislotalar karboksil guruhining soniga qarab bir va ko`p asosli kislotalarga bo`linadilar. Agar karboksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog`langan bo`lsa ularning nomi aromatik uglevodorod nomidan hosil qilinadi, agar karboksil guruhi yon zanjirda goylashgan bo`lsa, bunday kislotalarning nomi tegishli yog` qator kislotasining nomidan olinadi, masalan:



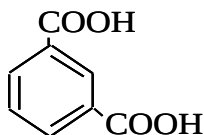
бензой кислота;
бензен карбон кислота



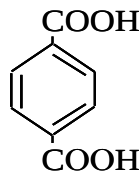
п-толуил кислота;
п-толуен карбон кислота



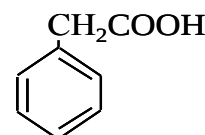
фтал кислота



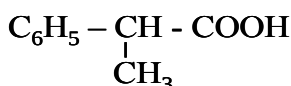
изофтал кислота



терефтал кислота



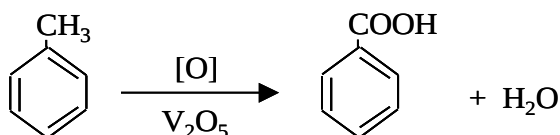
фенил сирка кислота



метилфенил сирка кислота;
2-метилпропан кислота

Bir asosli aromatik kislotalar. Olinish usullari. Bir asosli aromatik karbon kislotalarni yog` qator kislotalarni olishdagi barcha usullar bilan olish mumkin. Quyida bir asosli aromatik karbon kislotalarni olishda keng qo`llaniladigan ayrim usullar bilan tanishib chiqamiz.

1. Aromatik uglevodorodlardagi alkil guruhni oksidlab aromatik kislotalar olish eng keng tarqalgan usullardan biri hisoblanadi.



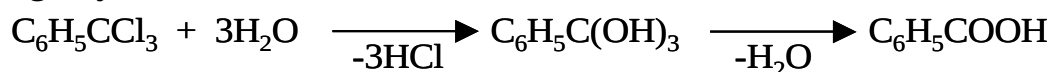
Oksidlashni suyuq fazada ishqoriy muhitda kaliy permanganat eritmasi yordamida olib borish mumkin. Bundan tashqari oksidlashni havo kislorodi va katalizator ishtirokida olib borish mumkin.

2. Aromatik ketonlarni natriy gipoxloridi bilan oksidlaganda ham aromatik kislotalar hosil bo`ladi:

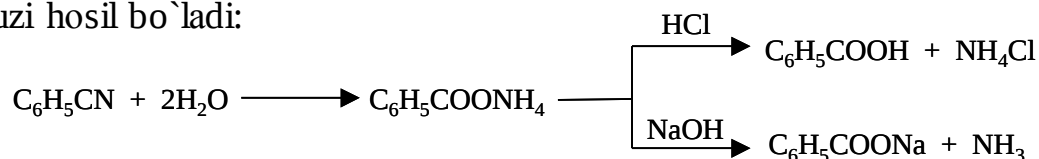


Bu jarayonda boshqa oksidlovchilardan ham foydalanish mumkin.

3. YOn zanjirida bitta uglerod atomida 3 ta galogen tutgan aromatik uglevodorodlarni galogenli hosilalarini gidroliz qilinganda ham aromatik kislotalarga aylanadilar:

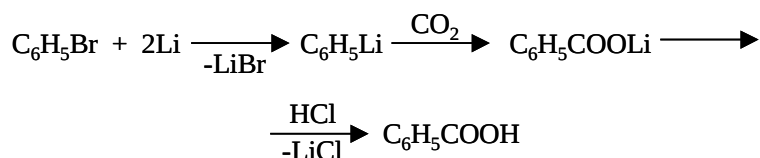


4. Aromatik kislotalarning nitrillarini gidrolizlaganda Reaksiyani ishqoriy yoki kislotali muhitda o'tkazilishiga qarab aromatik kislota yoki aromatik kislota tuzi hosil bo'ladi:



Bu usul yog` qator kislotalarini olishda keng qo'llaniladi.

5. Aromatik kislotalarni metallorganik birikmalar orqali ham hosil qilish mumkin.

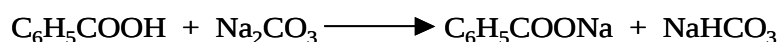


Fizikaviy va kimyoviy xossalari. Benzol qator aromatik monokarbonkislotalari 100⁰S dan yuqori haroratda suyuqlanadigan rangsiz kristall moddalardir. Agar karboksil guruhiga nisbatan para-holatda o'rinbosar bo'lsa, bunday kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadilar. Aromatik karbon kislotalar teng uglerod sonli yog` qator kislotalariga qaraganda yuqori haroratda suyuqlanadilar va qaynaydilar. Aromatik monokarbonkislotalar sovuq suvda yomon, issiq suvda yaxshi eriydilar.

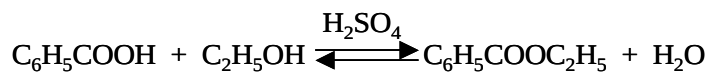
Monokarbonkislotalarning suvli eritmalarida ular yaxshi dissotsiyalangan bo'ladilar va ularning kislotalik doimiyligi yog` qator kislotalarnikiga nisbatan katta, masalan, sirka kislotalarining dissotsiyalash doimiysi 1,8·10⁻⁵ ga, benzol kislotalariki esa 6,6·10⁻⁵ ga teng.

Kimyoviy xossalari. Aromatik kislotalar yog` qator kislotalari uchun xos bo'lgan barcha Reaksiyalarga kirisha oladilar.

1. Aromatik kislotalarga ishqorlar yoki karbonatlar bilan ta'sir etilganda tuzlar hosil bo'ladi:

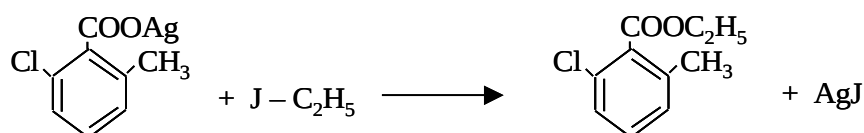


2. Aromatik kislotalarga mineral kislotalar ishtirokida spirtlar bilan ta'sir etilganda efirlar hosil bo'ladi:

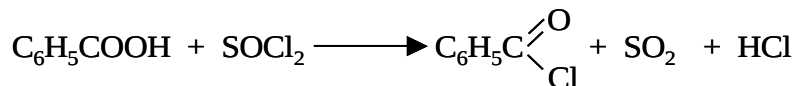


Agar o-holatda o'rinbosarlar bo'lmasa efir hosil bo'lishi oson boradi. Agar o-holatlardan birida o'rinbosar bo'lsa efir hosil bo'lish qiyinroq, har ikkala o-holatlarda o'rinbosarlar bo'lsa, u holda fazoviy qiyinchilik tufayli efir hosil bo'lish jarayoni ketmaydi.

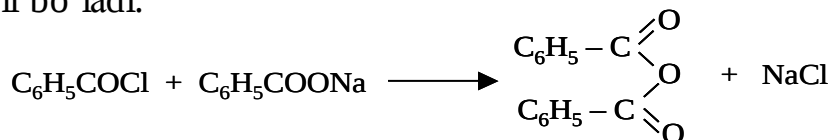
o-Holatda o'rinbosarlar bo'lgan kislotalarning efirlarini shu kislotalarning kumushli tuzlariga galoid alkillar ta'sir ettirib hosil qilinadi:



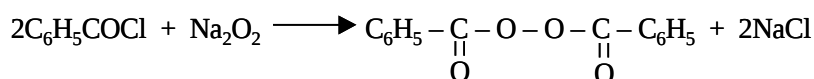
3. Kislotalarga fosforning yoki oltingugurtning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda kislota galoidangidridlari hosil bo'ladi:



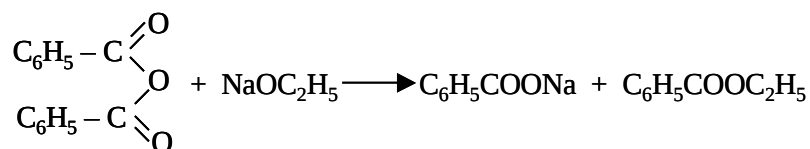
4. Kislota galoidangidridlariga tuzlar bilan ta'sir etilganda kislota angidridlari hosil bo'ladi:



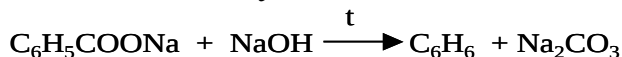
5. Benzoil xloridga natriy peroksid bilan ta'sir etilganda benzoil peroksid hosil bo'lib, polimerlanish Reaksiyalarining boshlovchisi (tashabbuskor) bo'lib xizmat qiladi:



Benzoil peroksidga alkogolyatlar bilan ta'sir etilganda natriybenzoy kislotalarning tuzi hosil bo'ladi:



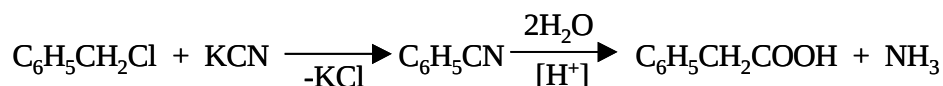
6. Aromatik karbon kislotalarning natriyli tuzlariga ishqorlar qo'shib qizdirilganda dikarboksillanish Reaksiyasi hosil bo'ladi:



Alohida vakillari va ularning qo'llanilishi. Benzoy kislota sof holda benzoy qatroni (smolasi) tarkibida uchraydi. Benzoy efiri ko'rinishida ayrim balzamlar tarkibiga kiradi. Glutar kislota ko'rinishida esa, u ayrim xayvonlarning peshobida uchraydi. Sanoatda toluolni oksidlab olinadi. Benzoy kislota 121,5⁰S da suyuqlanadigan rangsiz iproqlar ko'rinishiga ega.

Suv bilan hosil qilgan kristall gidrati 90⁰S da suyuqlanadi. Bo'yoqlar va yoqimli xid beruvchi vositalar konservantlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Benzoy kislotalarning muhim hosilalaridan biri benzoil xlorid bo'lib, u o'ziga xos xidga ega. Turli molekular tarkibiga benzoil guruhini kiritishda foydalaniladi.

Fenilsirka kislota C₆H₅CH₂COOH -76⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. Benzilxloriddan nitril va magniy organik birikma orqali olinadi:



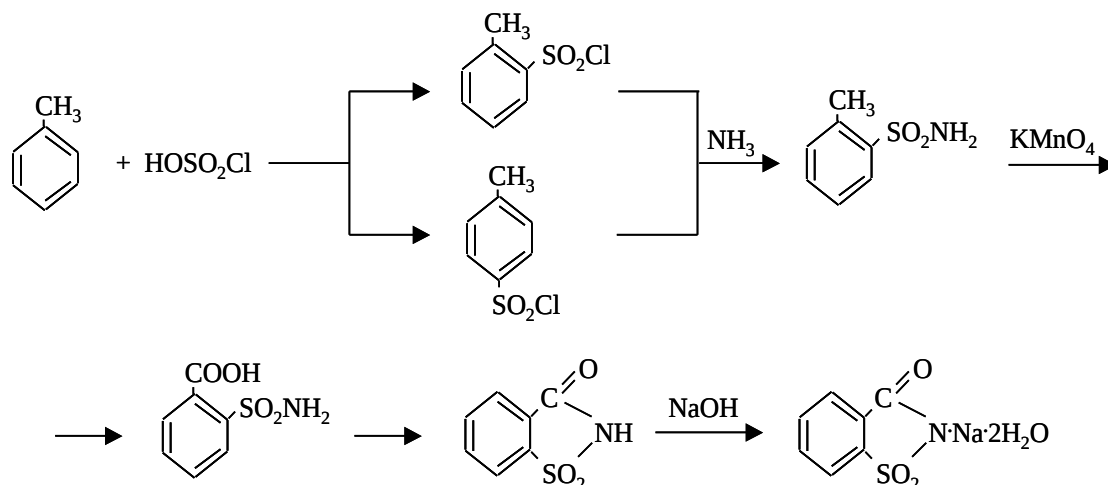
Bu kislota va uning efirlari parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Almashingan bir asosli aromatik kislotalar

Almashingan aromatik kislotalar orasida sulfobenzol kislotalar, aromatik okso- va aminokislotalar muhim ahamiyatga ega.

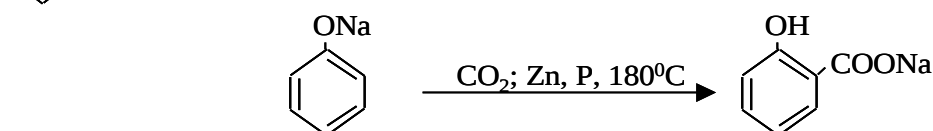
Sulfobenzol kislotalarning hosilasi bo'lgan saharin oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

U qandga nisbatan 500 marta shirin lekin, inson organizmida deyarli o'zlashtirilmaydi. U toluoldan quydagi sxema orqali olinadi:

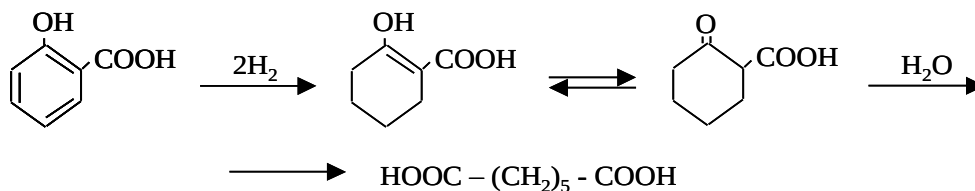


Aromatik oksikislotalar orasida ko'p atomli, bir asosli kislotalar katta ahamiyatga ega.

Salitsil kislota 197⁰S da suyuqlanadi. Suvda yaxshi eriydi. Sanoatda natriy fenolyatga bosim ostida uglerod IV oksidi ta'sir ettirib olinadi (Kol'be-SHmidt usuli).



Salitsil kislota fenol va benzol kislotalaning xossalari takrorlaydi. Oson qaytarilib pimelin kislota hosil qiladi:

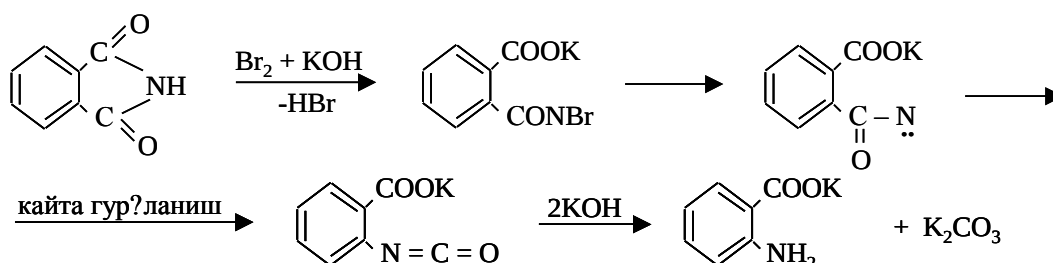


Salitsil kislota va uning efirlari tabiatda keng tarqalgan. Ular tibbiyotda va anilin bo'yog' sanoatida ishlatiladi. Tibbiyotda salitsil kislotalaning natriyli tuzi, salitsil kislota atsetati – aspirin va salitsil kislotalaning fenil efiri–salol haroratni pasaytiruvchi, dezinfektsiyalovchi vosita sifatida qo'llaniladi:

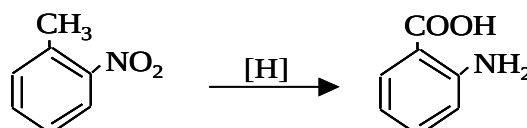


Aromatik aminokislotalarda amino- va karboksil guruhlari benzol halqasida yoki yon zanjirda goylashgan bo'lishi mumkin. Amino- va karboksil guruhi benzol halqasida goylashgan kislotalar katta ahamiyatga ega.

Aminobenzoy kislotalarning hammasi (ularni soni uchta) tegishli nitrobenzoy kislotalarni qaytarib hosil qilinadi. o-Aminobenzoy kislota – antranil kislota deb ataladi. Uni ftalinidni gipobronidlar bilan oksidlab olinadi (Gofman Reaksiyasi):



Antranil kislota o-nitrotoluolni sulfat kislota yoki ishqor eritmasida izomerlab olish mumkin:

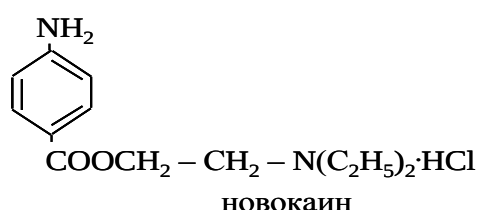
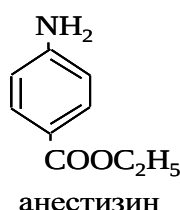


Antranil kislota ko'p miqdorda bo'yoq sanoatida ishlatiladi, undan qimmatli bo'yoq – indigo olinadi.

Antranil kislota metil efiri parfyumeriyada ishlatiladi.

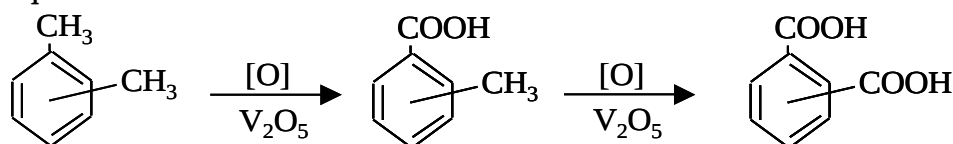
m-Aminobenzoy kislota ham bo'yoq sanoatida ishlatiladi.

p-Aminobenzoy kislota va uning hosilari esa tibbiyotda ishlatiladi.

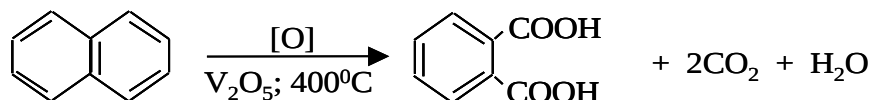


Ikki asosli aromatik kislotalar. Ikki asosli aromatik kislotalar yuqorida eslatib o'tganimizdek uchta izomer ko'rinishida mavjud bo'ladi:

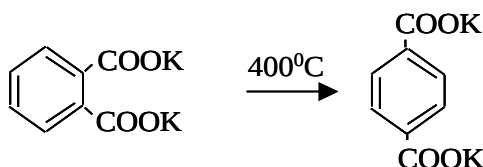
1. Ftal, izoftal va tereftal kislotalarni benzolning tegishli gamoglarini oksidlash orqali olinadi:



2. Ftal kislota sanoatda naftalini oksidlab olinadi:



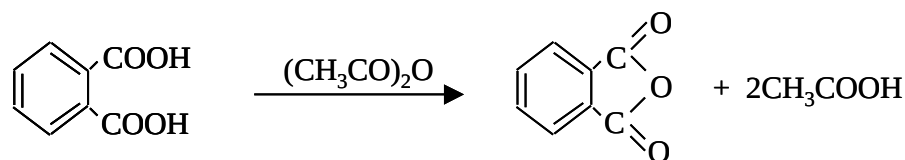
3. Tereftal kislota ftal kislota kaliyli tuzini izomerlab olinadi. Reaksiya CO₂ muhitida 400⁰S da yoki kadmiy ftalat ishtirokida boradi. Tereftal kislota hosil bo'lish unumi 95% tashkil qiladi:



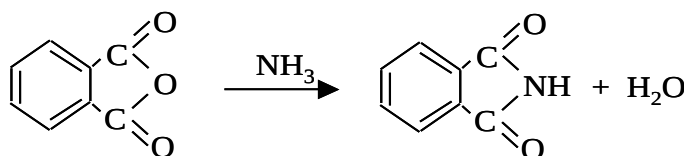
4. Tereftal kislota yana benzol kislota kaliyli tuziga 300 atm bosim ostida CO₂ biriktirib olinadi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki asosli kislotalar yuqori haroratda suyuqlanadigan, suvda kam eridigan moddalardir.

Ftal kislota oson angidrid va boshqa yopiq halqali birikmalar hosil qila oladi. Ftal kislota sirka angidridi bilan qo'shib qizdirilgan ftal angidridi hosil bo'ladi:



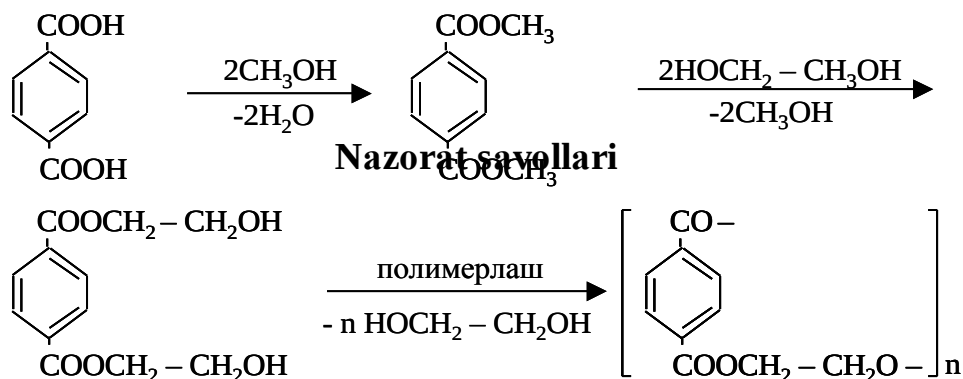
Ftal angidridi ammiak bilan qo'shib qizdirilganda ftal imidini hosil qiladi:



Ftal angidridi glitserin bilan polimerlanish reaksiyasiga kirishib gliftalni hosil qiladi. Gliftal lak sifatida ishlatiladi.

Ftal kislota va uning efirlari sintetik polimer olishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Ftal kislotalar orasida eng katta ahamiyatga ega bo'lgani tereftal kislota hisoblanadi. U su'niy tola –lavan (terilen yoki daxron) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Lavan, ya'ni polietilenglikol teriftalat sanoatda quydagi sxema bo'yicha olinadi:



1. Karbon kislotalar deb qanday birikmalarga aytiladi?
2. Atsil radikali nima?
3. YOg` kislotalari deb qanday moddalarga aytiladi?
4. Palmitin va stearin kislotalar qayerlarda uchraydi?
5. Qanday birikmalarga qattiq va suyuq sovun deyiladi?
6. Benzoy kislota va uning Na li tuzi oziq-ovqat sanoatining, qaysi sohasida va nima uchun ishlatiladi?
7. Benzoil peroksid oziq-ovqat sanoatining qaysi sohasida ishlatiladi? U qanday xususiyatga ega?
8. Fenil sirka kislota qayerlarda ishlatiladi?
9. Nima sababli galogenli karbon kislotalar kuchliroq kislota hisoblanadi?
10. Karbon kislota angidridlari deb qanday moddalarga aytiladi?
11. YOg` va moylar nima uchun taxirlanadi?
12. Qanday mumlar sanoat ahamiyatiga ega?

13. To'ynmagan kislotalar to'yingan kislotalardan nimasi bilan farq qiladi?
14. Akril kislota va uning qo'llanilishi haqida nimalarni bilasiz?
15. To'ynmagan kislotalar hosilalaridan olinadigan qaysi polimer mahsulotlarni bilasiz?
16. Fumar va malein kislotalardan qaysi biri va nima uchun tabiatda uchramaydi?
17. Adipin kislota sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?
18. Malon kislota efirlari asosida qanday moddalar sintez qilinishi mumkin?
19. Ftal angidridi sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?
20. To'ynmagan kislotalar to'yingan kislotalardan nimasi bilan farq qiladi?
21. Akril kislota va uning qo'llanilishi haqida nimalarni bilasiz?
22. To'ynmagan kislotalar hosilalaridan olinadigan qaysi polimer mahsulotlarni bilasiz?
23. To'ynmagan kislotalarning qaysi tabiiy birikmalari bor?
24. Ikki asosli karbon kislotalar bir asoslaridan qaysi xossalari bilan farqlanadi?
25. Dikarboksillash Reaksiyasi nima? Misollar keltiring.
26. Fumar va malein kislotalardan qaysi biri va nima uchun tabiatda uchramaydi?
27. Adipin kislota sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?
28. Malon kislota efirlari asosida qanday moddalar sintez qilinishi mumkin?
29. Malein angidridi asosidagi Dil's-Al'der Reaksiyasi mohiyati nimada?
30. Ftal angidridi sanoatda qaysi maqsadda ishlatiladi?

Tayanch so'z va iboralar

Bir, ikki, uch asosli kislotalar, butan kislota, sof aromatik kislota, alkil aromatik kislota, karboksil guruh tabiati, kislotalilik xossa, eterifikatsiya Reaksiyasi, kislotalarning galogenli hosilalari, α -, β -, γ - kislotalar, chumoli kislota, sirka kislota, palmitin kislota, qattiq, suyuq, oddiy sovunlar, benzoy kislota, benzoil kislota, fenil sirka kislota. Lipidlar, yog` va moy kislotalar, stearin kislota, olein kislota, linolen kislota, alif, yog` va moylarning taxirlanishi, mumlar. To'ynmagan bir asosli kislotalar, metilakrilat, metilmetakrilat, akril, metakril, kroton kislota, olein kislota, dolchin kislota, sorbin kislota, linol kislota, linolen kislota, to'yingan ikki asosli kislota, oksal kislota, malon kislota, qahrabo kislota, ftal kislota, adipin kislota, lavsan, malein va fumar kislotalar.

Ma'ruza matni №14

1.Mavzu: **Besh a'zoli bitta geteroatom tutgan geterohalqali birikmalar. Aromatikligi. Elektrofil o`rin olish Reaksiyalari**

2.Davom etishi. 2 saot

3.Maqsad: : *Geterohalqali birikmalar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish.*

4.Reg:

1.Geterohalqali birikmalarning ta'rifi, turkumlanishi, nomenklaturasi va izomeriyasi.

2.Olinish usullari.

2.1. 1,4-dikarbonil birikmalaridan

2.2.YUr'ev Reaksiyasi

2.3Pirrol, furan va tiofenni spetsifik olinish usullari

3.Kimyoviy xossalari.

3.1.Mineral kislotalar bilan o`zaro ta'siri

3.2.Qaytarilish Reaksiyalari

3.3.Oksidlanish Reaksiyalari

3.4. Elektrofil o`rin olish Reaksiyalari(galogenlash, nitrolash,sulfolash,atsillash)

4.Xosilalari

5. . Adabiyotlar: 1.Primuxakmedov I.M.Oganik ximiya, T., "Fan" nashriyoti, 2006 y.

2. CHernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.

"Organicheskaya ximiya"

t. 1, 1993 g., t.2,1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

Geterosiklik birikmalar

Geterosiklik birikmalar, yopiq zanjir hosil qilib tuzilgan bo`lib, yopiq zanjir hosil bo`lishida uglerod atomidan tashqari «begona» atomlar – kislorod, azot, oltingugurt kabi elementlarning atomlari ishtirok etadilar. Geterosiklik birikmalar turli – tuman bo`lib, nazariy gihatdan kamida ikkita kovalent bog` hosil qila oladigan element halqa hosil bo`lishida ishtirok etishi mumkin. Azotli, kislorodli va oltingugurtli geterosiklik birikmalar tabiatda ko`p tarqalgan va yaxshi o`rganilgan.

YOpiq zanjir hosil bo`lishida uglerod atomlari bilan birgalikda qatnashadigan elementlar geteroatomlar deb ataladi. Ularning halqadagi soniga qarab, geterosiklik birikmalar bir, ikki, uch va hokazo geteroatomli geterosiklik birikmalarga bo`linadilar. Geterosiklik birikmalar uch, to`rt, besh, olti va hokazo a`zoli geterosiklik birikmalar (ular geterosikllar deb ham ataladi) barqaror bo`ladilar. Geterosiklik birikmalar gipslashgan tuzilishga ega bo`lishlari mumkin.

Geterosiklik birikmalar tabiatda keng tarqalgan (darmondorilar, alkaloidlar, pigmentlar va boshqalar geterosiklik birikmalar gumlasiga kiradi), ularning biologik jarayonlardagi, bo`yoqlar va dori-darmonlar olishdagi ahamiyatining kattaligi hamda ularni qishloq xo`galigi mahsulotlarining chiqindilaridan, toshko`mir qatronidan olish imkoniyatining mavjudligi geterosiklik birikmalar kimyosining rivoglanishiga asos bo`lgan. Hozirgi kunda butun dunyodagi kimyogar olimlar tomonidan olib borilayotgan tadqiqotlarning uchdan ikki qismi geterosiklik birikmalarni sintez qilish va ularning xossalarini o`rganishga qaratilgan.

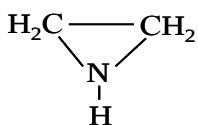
O`z xususiyatlari bilan yog` qator birikmalariga yaqin turadigan ko`pchilik geterosiklik birikmalar – etilen oksid, laktonlar, ikki asosli karbon kislotalar angidridlarining xossalari avvalgi bo`limlarda yoritilgan. Bu birikmalar ochiq zanjirli birikmalaridan oson hosil bo`ladi va halqaning uzilishi natijasida yana ochiq zanjirli birikmalarga aylanadilar.

Geterosiklik birikmalarning ayrimlari o`z xususiyatlari bilan boshqa organik birikmalardan farq qiladilar va oz yoki ko`p gihatdan aromatik birikmalarni xossalarini takrorlaydilar, bular aromatik birikmalar kabi birikish Reaksiyalariga qiyin, almashinish Reaksiyalariga esa oson kirishadilar. Ular benzol uchun xos bo`lgan galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash, atsillash kabi Reaksiyalarga oson kirishadilar. Bu xususiyatlar ularning halqasida elektronlar sekstetining mavjudligi tufayli yuzaga keladi.

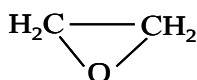
Halqadagi 2 ta π -bog` va geteratomdagi guftlashmagan erkin elektronlarning o`zaro ta`siri natijasida halqadagi tutash elektron buluti yuzaga keladi va halqa bir tekislikda goylashadi. Ammo benzol halqasidagi va geterosikldagi π -elektronlar sekstetining barqarorligi turlichadir.

Aromatik uglevodorodlar uchun xos bo'lgan almashinish va birikish Reaksiyalaridan tashqari, geterosiklik birikmalar uchun halqadagi geteroatomning almashinishi, halqaning ochilishi bilan boruvchi Reaksiyalar ham xarakterilidir.

Geterosiklik birikmalarni hozirgi vaqtda nomlashda quyidagi qoidaga amal qilinadi: geteroatomning tabiatiga qarab ular oksa (O), tio (S), azo (N); halqadagi atomlarning soniga qarab ir – (3), et – (4), ol – (5), in – (6); to'yinganlik darajasiga qarab – idin- (N-li to'yingan halqa), - an- (N-siz halqa), -in- (to'yinmagan) hokazo qo'shimchalar ishlatiladi, masalan:



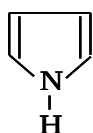
азиридин;
(азаиридин)
этиленимин



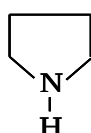
оксиран;
(оксаран)
этилен оксид



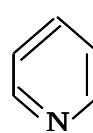
азетидин;
(азаетидин)
этиленимин



азол
(азаол)
(пиррол)

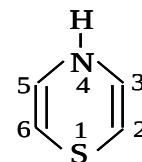
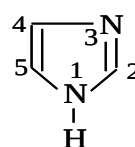
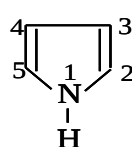
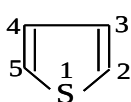
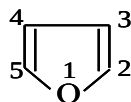


азалидин;
(азаолидин)
пирролидин



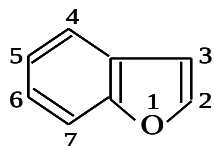
азин;
(азаин)
пиридин

YUqoridagi geterosikllarni odatda pirrol, pirrolidin, piridin deb nomlanadi. Halqada bitta geteroatom bo'lsa, raqamlash bu geteroatomdan boshlanadi. Agar halqada bir necha geteroatom bo'lsa, raqamlashda avval kislorodga, so'ng olingugurt va azotga raqam qo'yiladi. Agar halqada NH va N bo'lsa, raqam avval – NH- ga, so'ngra – N-ga qo'yladi. Besh va olti a'zoli geterosiklik birikmalarni quyidagicha raqamlash qabul qilingan:

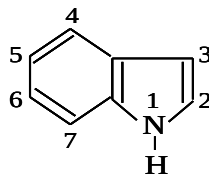


Bir a'zoli geterosikllarda 2 va 5-holatlar α , α' , 3 va 4-holatlar β , β' -holat deb; olti a'zoli geterosikllarda 2 va 6-holatlar α , α' -; 3 va 5-holatlar β , β' - va 4-holat γ -holat deyiladi.

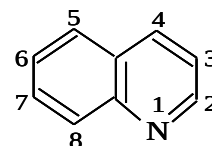
Gipslashgan ko'p halqali geterosikllarni alohida nomlar bilan ataladi (kumaron, indol, xinolin va h.k.). Ammo bu birikmalar molekulaning qanday halqalardan tashkil topganiga qarab nomlanishi mumkin. Agar halqaning geteroatom bo'lmagan qismida benzol halqasi bo'lsa benzo-, naftalin halqasi bo'lsa nafto – old qo'shimchalar ishlatiladi. Masalan:



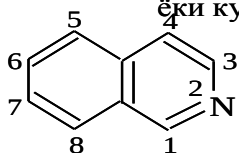
бензофуран
ёки кумарон



бензопиррол
ёки индол



бензопиридин
ёки хинолин



Agar gipslashgan ko'p halqali geterosikllarda geteroatom halqalarining gipslashgan goyida bo'lmasa, raqamlash halqalarning gipslashgan goyidagi atomdan

boshlanadi.

Besh a'zoli, bir geteroatomli geterosiklik birikmalar

Tuzilishi, nomlanishi. Besh a'zoli geterosiklik birikmalarning oddiy vakillari furan, tiofen va pirrol hisoblanadi. Ular aromatik xarakterga ega:



фуран

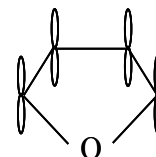


тиофен



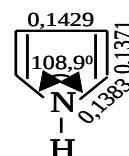
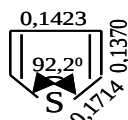
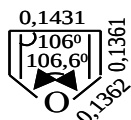
пиррол

Ularning molekulasida oltita p-elektronlar benzoldagi kabi umumiy elektron bulutini hosil qiladilar, masalan furanda:

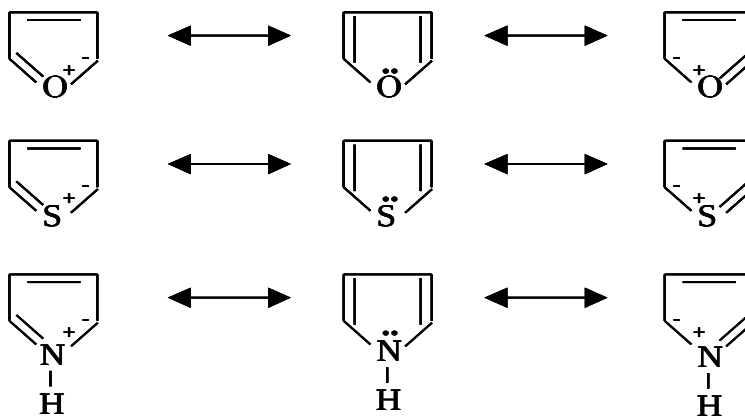


Natijada tutash elektron buluti hosil bo'ladi, halqa bir tekislikda goylashadi va oddiy bog'larning uzunligi qisqaradi.

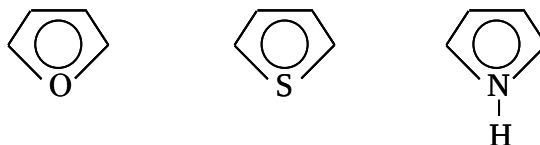
Rentgenografik o'lchashlar natijasida furan, tiofen va pirrol molekulalaridagi atomlar orasidagi masofalar quyidagi qiymatlarga ega ekanligi isbotlangan (nm hisobida):



YUqoridagi formulalardan tashqari besh a'zoli geterosikllar uchun quyidagi tuzilish formulalarini ham yozish mumkin:



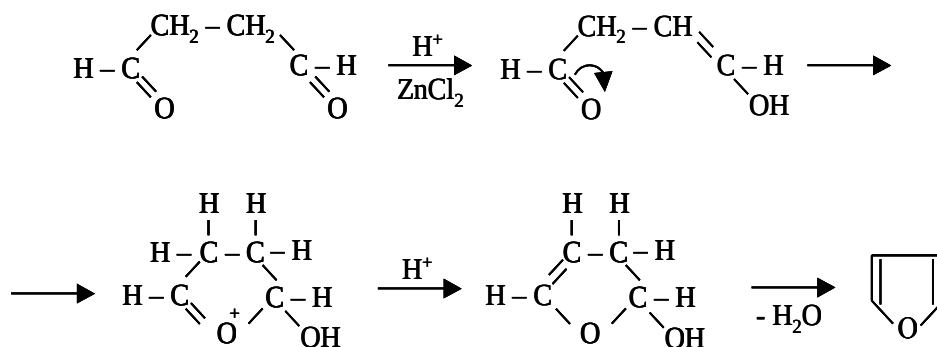
Ularning tuzilishini benzoldagi kabi quyidagicha ifodalash mumkin:



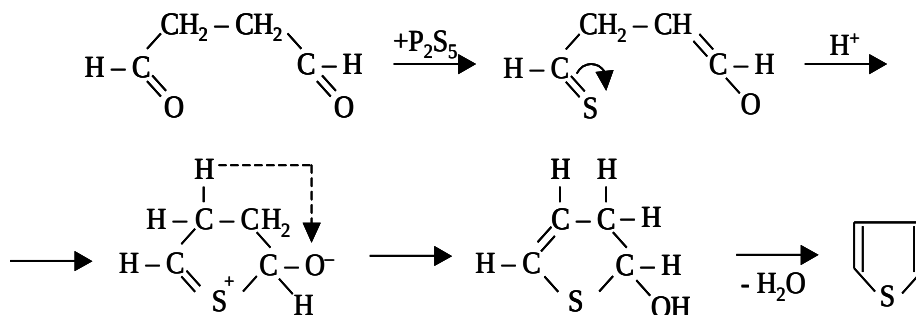
Olinish usullari. Bir getroatomli besh a'zoli geterosikllar tuzilishidagi o'xshashlik ularni olishning umumiy usullari yaratilishiga sabab bo'lgan.

1. Furan, tiofen va pirrol olishning eng muhim usullaridan biri ularni 1,4-dikarbonilli birikmalardan suvni tortib olish orqali hosil qilish hisoblanadi.

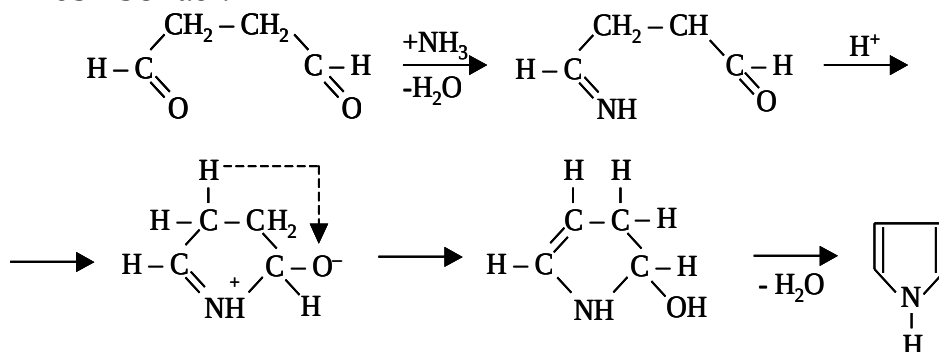
a) Furan hosil bo'lishida karbonil guruhidagi nukleofil kislorod atomi ikkinchi karbonil guruhidagi elektrofil uglerod atomiga xugum qiladi. Bu jarayon kislota xususiyatiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida oson boradi. Hosil bo'lgan oraliq birikmalardan suv va proton chiqib ketishi natijasida furan halqasi hosil bo'ladi:



b) Tiofen hosil bo'lishi ham yuqoridagiga o'xshash sodir bo'ladi. Bunda dastlab karbonil guruhidan bir kislorod atomi fosfor pentasulfid ta'sirida oltingugurt bilan almashinib, ion guruhi hosil qiladi:

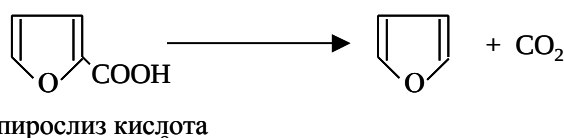
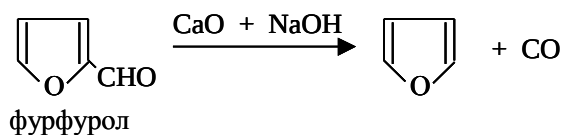


v) 1,4-dikarbonilli birikmalardan pirrol hosil bo'lishida oraliq mahsulot sifatida imin hosil bo'ladi:

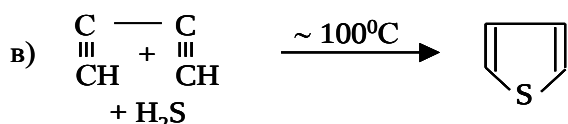
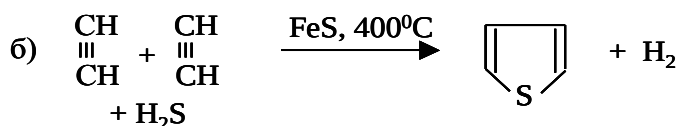
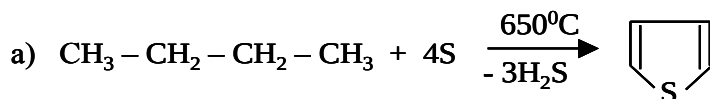


Bu umumiy usuldan tashqari furan, tiofen va pirrollar olishning alohida keng tarqalgan usullari ma'lum.

2. Furanni pirosliz kislotani dekarboksillab yoki furfurolni dekarbonillab olish mumkin:

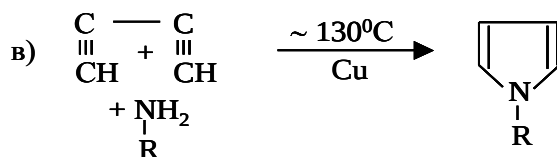
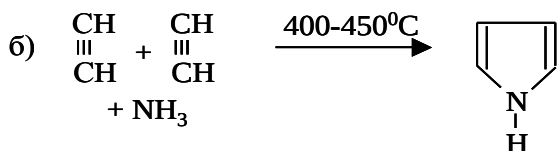
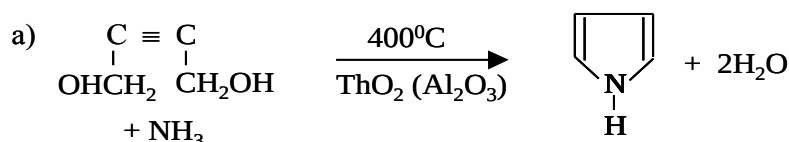


3. Tiofen n-butanga 650⁰S da oltingugurt ta'sir ettirib atsetilen yoki diatsetilenga vodorod sulfid ta'sir ettirib olinishi mumkin:



Bu erda R=H; alkil yoki aril bo'lishi mumkin

4. Pirrol 1,4-butindiolga, atsetilenga yoki diatsetilenga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



Bu erda R=H alkil yoki aril bo'lishi mumkin.

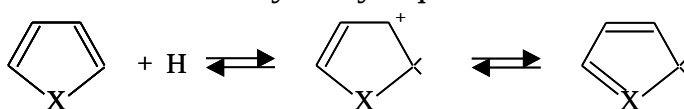
Fizik va kimyoviy xossalari. Furan, tiofen va pirrollar rangsiz suyuqliklar bo'lib, suvda deyarli erimaydilar. Furan 32°S da, toifen $84,18^\circ\text{S}$, pirrol esa 131°S da qaynaydi.

Besh a'zoli geterosikllar uchun biriktirib olish, almashinish, halqa ochilishi bilan boruvchi Reaksiyalar, geteroatomni almashinishi hamda halqani kengayishi bilan boruvchi Reaksiyalar xosdir.

1. Kislota va asoslar ishtirokidi boruvchi Reaksiyalar.

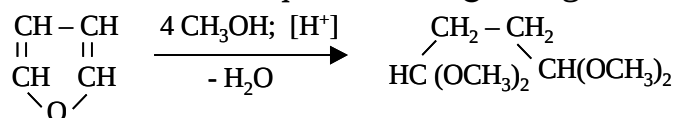
Furan va pirrol kislotalar ta'siriga chidamsiz. Ular kislotalar ta'sirida polimerlanib ketadilar yoki ularning halqasi ochilib ketadi.

CHunki, furan va pirrolga kislota bilan ta'sir etilganda ular protonni oson biriktirib oladilar va aromatik xususiyatni yo'qoladi:



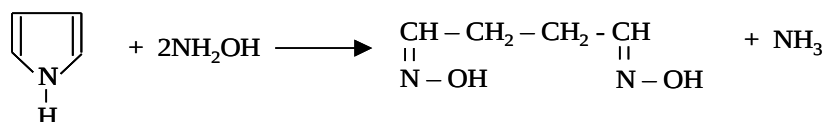
Furan halqasi kontsentrangan sulfat kislota, alyuminiy xlorid ta'sirida oddiy haroratda, boshqa mineral kislotalar ta'sirida esa qizdirilganda ochilib

ketadi. Suyultirilgan xlorid kislota bilan qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi. Metanol va xlorid kislota aralashmasi bilan u qaxrabo aldegidining atsetalini hosil qiladi:



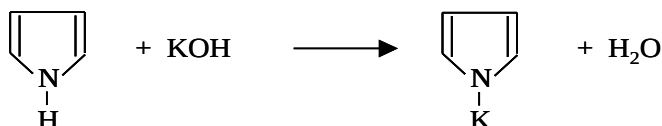
Pirrol ham kontsentrangan mineral kislotalar ta'sirida rangli polimer moddalarni hosil qiladi.

Pirrolni gidroksiaminni spirtidagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda 1,4-diketonlarning dioksimlari hosil bo'ladi:



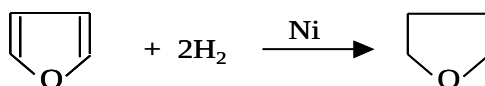
Tiofen furan va pirroldan farqli o'laroq kislota ta'siriga chidamli, ya'ni u kislotalar ta'sirida aromatik xususiyatini yo'qotmaydi.

Furan va tiofen ishqorlar va ishqoriy metallar ta'siriga chidamli. Pirrol esa kuchsiz kislota hisoblanadi. Uning kislotalik doimiysi $K=5,4 \cdot 10^{-15}$ ga teng. SHuning uchun u kaliy metalli bilan ta'sirlashib, pirrol kaliyni hosil qiladi. Pirrol kaliy pirrolni o'yuvchi kaliy bilan qo'shib qizdirish orqali ham hosil qilinishi mumkin:

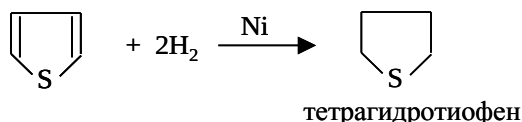


II. Birikish Reaksiyalari.

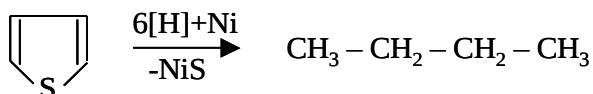
1. Vodorodning birikishi. Furanga vodorod 100-150⁰S da 100-150 atm bosim ostida, Renee nikeli katalizatori ishtirokida birikib tetragidrofuranni hosil qiladi:



Tiofenga vodorod xona haroratida ^{тетрагидрофуран} 20-40 atm bosimi ostida, palladiy ishtirokida birikadi va tetragidrotiofenni hosil qiladi:



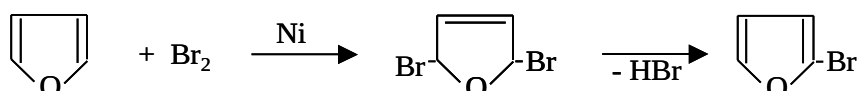
Agar gidrirlash Renee nikeli ishtirokida olib borilsa Reaksiya halqaning ochilishi bilan boradi:



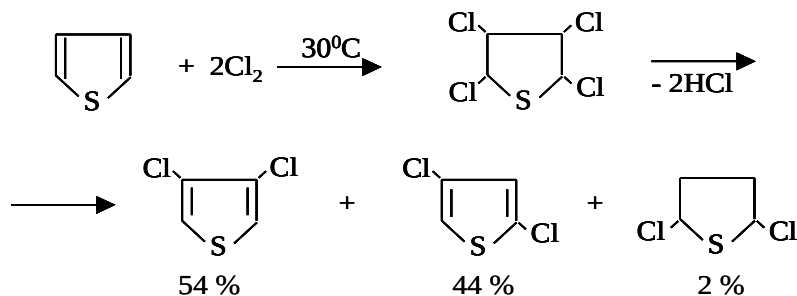
Pirrol furan va tiofendan farq qilib, vodorodni agralib chiqish vaqtida gidrogenlanadi. Pirrolga ruxni sirka kislota bilan aralashmasi ta'sir ettirilganda 2,5-digidropirrolni hosil qiladi. Agar vodorod platina katalizatorligida biriktirilsa, u holda pirrolidin hosil bo'ladi.

2. Galogenlarning birikishi. Furan va tiofenga galogenlarni birikishi natijasida beqaror birikmalar hosil bo'ladi.

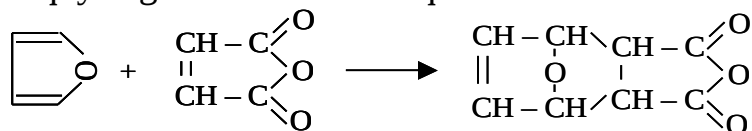
Furanga galogenlar past haroratda 2- va 5- holatlarga birikadi. Hosil bo'lgan birikma o'zidan oson galoid vodorodni yo'qotib, α -galogenfuranni hosil qiladi.



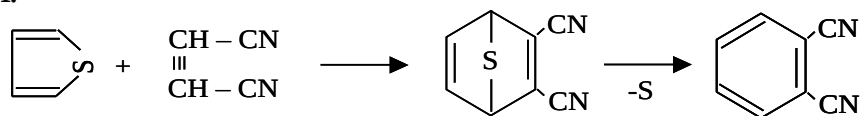
Tiofenga xlorini birikishi natijasida dixlortiofenlar aralashmasi hosil bo'ladi.



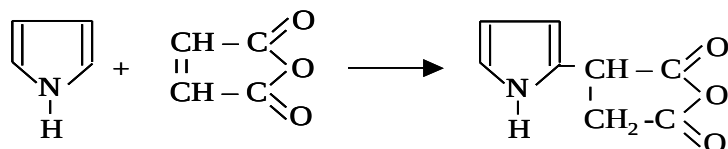
3. Dien sintezi Reaksiyalari. Furan dien sintezi Reaksiyasiga oson kirishadi. Reaksiya qaytar xarakterga ega. Masalan, u malein angidridi bilan Reaksiyaga kirishib quyidagi birikmani hosil qiladi:



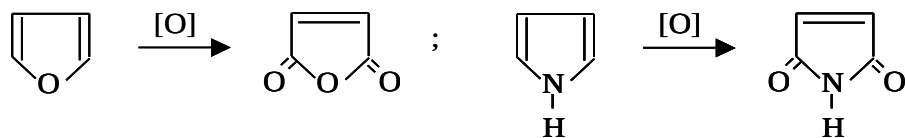
Tiofen hamma dienofillar bilan Reaksiyaga kirishmaydi. U ayrim dienofillar, masalan, ditsianatsetilen bilan Reaksiyaga kirishadi, bunda hosil bo'ladigan oraliq moddadan oltingugurt agralib chiqib ftal kislotaning dinitrili hosil bo'ladi:



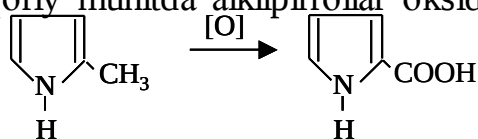
Pirrol dienofillar bilan boshqacha yo'nalish bo'yicha Reaksiyaga kirishadi. Masalan, u, malein angidridi bilan ta'sir etishi natijasida 2-pirril qaxrabo kislotaning angidridini hosil qiladi:



4. Oksidlanishi. Besh a'zoli geterosikllar asta-sekinlik bilan oksidlanganda oxirgi mahsulot sifatida turli moddalar hosil bo'lishi mumkin. Furan kuchsiz ishqoriy muhitda oksidlanganda malein angidridini pirrol esa malein kislota imidini hosil qiladi:



Past haroratda ishqoriy muhitda alkilpirrollar oksidlanganda pirrolkarbon kislotalar hosil bo'ladi:

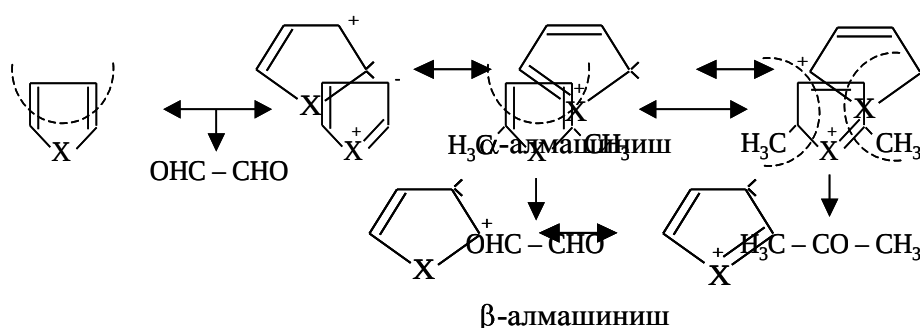


Tiofen oksidlovchilar ta'siriga chidamli bo'lib, u qiyin oksidlanadi. Furan va pirrol ozonolizga oson uchraydi. Bu Reaksiya furan va pirroldagi qo'sh bog'larni Reaksiya vaqtida lokallanishini ko'rsatadi.

Furan va pirrol ozonolizga uchratilganda glioksalni, 2,5-dimetilfuran va 2,5-dimetilpirrollar – glioksal bilan metilglioksal hosil qiladilar:

III. Almashinish Reaksiyalari. Furan, tiofen va pirrol elektrofil almashinish Reaksiyalariga benzolga qaraganda oson kirishadilar. Geteroatomlar birinchi tur o`rinbosari vazifasini o`taydilar.

Almashinish hamma hollarda α -holatda boradi va agar bu holat band bo`lsa, unda  $\beta$ -holatda boradi. Reaksiyaning bunday yo`nalishi, α -holatda hosil bo`lgan  $\delta$ -komplekslarning o`ta barqarorligini ko`rsatadi:



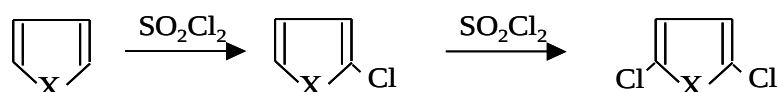
bu erda $X=O$; S yoki NN

α -Holatda bo`lgan meta-holatga yo`naltiruvchi guruhlar keyingi o`rinbosarni  $\alpha$ -holatga borishiga to`sqinlik qilmaydilar. Agar ikkala α -holatlar band bo`lsa, u holda almashinish β -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi.

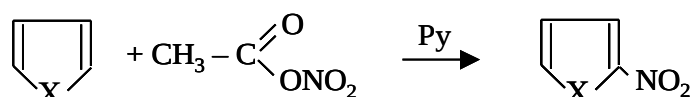
Elektrofil almashinish Reaksiyalarini olib borish vaqtida furan va pirrolni atsidofoblik (kislotalar ta`siriga chidamsizligini) hisobga olish zarur. Furan va pirrol halqasiga elektoraktseptor guruhlar kiritilsa, ularning atsidofoblik hususiyatlari susayadi, bunday birikmalar bilan elektrofil almashinish Reaksiyalarini oddiy sharoitlarda olib borish mumkin bo`ladi.

1. Galogenlash. Furan, tiofen va pirrol galogenlanganda dastlab 2-, keyin 2,5-almashgan hosilalar hosil bo`ladi.

Halqadagi hamma vodorodlarni ham galogenga almashtirish mumkin. Xlorlash odatda sulfurikxlorid yordamida olib boriladi:

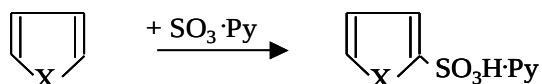


2. Nitrolash. Faqat tiofenni past haroratda azot kislotasi bilan nitrolash mumkin. Furan atsetil nitratning piridindagi aralashmasi bilan nitrolanadi. Pirrolning yuqori qaytaruvchanlik qobiliyati uni to`g`ridan-to`g`ri nitrolashga imkon bermaydi.

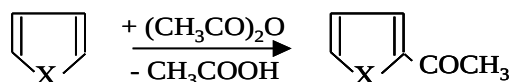


3. Sulfolash. Tiofen sulfat kislota bilan benzolga qaraganda oson sulfolanadi. Furan va pirrolni sulfolash uchun sulfat anhidridining piridin bilan

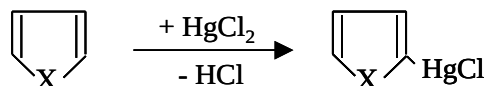
hosil qilgan kompleksini piridindagi aralashmasidan foydalaniladi. Bunda piridin bilan bog'langan α -sulfokislotalar hosil bo'ladi:



4. Atsillash. Furan va pirrolni kislota anhidridlari yordamida rux yoki qalay xloridlari ishtirokida atsillash mumkin. Tiofen esa, faqat anhidridlar emas, balki kislota xlorangidridlari yordamida ham atsillash mumkin. Har ikkala holda ham atsillash α -holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:

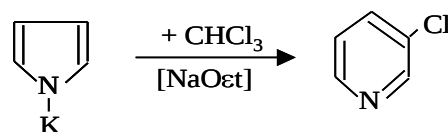


5. Xlorli simobning ta'siri. Barcha besh a'zoli geterosikllar uchun xlorli simob bilan Reaksiya xosdir. Bunda almashinish α -holatga boradi:



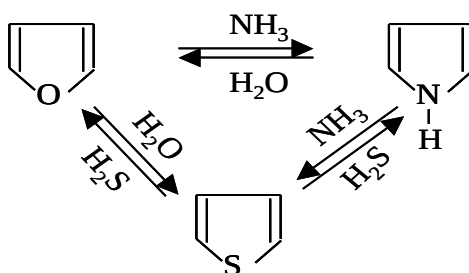
IV. Halqaning kengayishi bilan boruvchi Reaksiyalar. Dixlorkarbon ishtirokida besh a'zoli geterosikllar o'z halqalarini aromatik qator birikmalariga qaraganda oson kengaytiradilar.

Pirrolkaliyga xloroform bilan etilat natriy ishtirokida ta'sir etilganda piridin hosil bo'ladi:



V. Geteroatom almashinadigan Reaksiyalar. Kislorodning azot yoki oltingugurt bilan almashinishi geterosiklik birikmalar uchun xos Reaksiyalardan biri hisoblanadi.

YU.K. YUr'ev furan, tiofen va pirrolni o'zaro bir-birlariga aylantirish mumkin ekanligini ko'rsatdi. Garyon 450⁰S alyuminiy oksidi ishtirokida boradi:

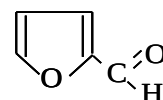


Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Furan – rangsiz suyuqlik bo'lib, 31⁰S da qaynaydi. Suvda erimaydi. Tarkibi C₄H₄O : C₄H₃O – qoldiqni furil deb ataladi.

Furanni qaytarib tetrogidrofuran (TGF) olinadi. TGF muhim erituvchilardan biri bo'lib, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Undan foydalanib tetrametilenglikol', adipin kislota geksametilendiamin va boshqa mahsulotlar olinadi.

Furanning muhim hosilalaridan biri furfurool hisoblanadi.



Furfurool 162⁰S da qaynaydi, suvda kam eriydi. Undan yongan nonning xidi keladi. Furfuroolni asosan pentozan saqllovchi mahsulotlardan olinadi. Farg'onadagi furan birikmalari zavodida paxta sheluxasidan olinadi. Furfurool

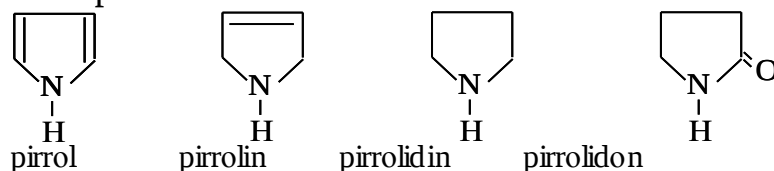
aromatik aldegidlarning barcha xossalarini takrorlaydi. U, plastmassalar ishlab chiqarishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

Tiofen – 84⁰S da qaynaydigan, suvda erimaydigan suyuqlik S₄N₃S – tienil deb ataladi. Tiofen kimyosi keyingi o'n yilliklarda rivoglana boshladi. Buning sababi, tiofen hosilalari orasida shamollashga va boshqa kasalliklarga qarshi ishlatiladigan birikmalar topilganligidir.

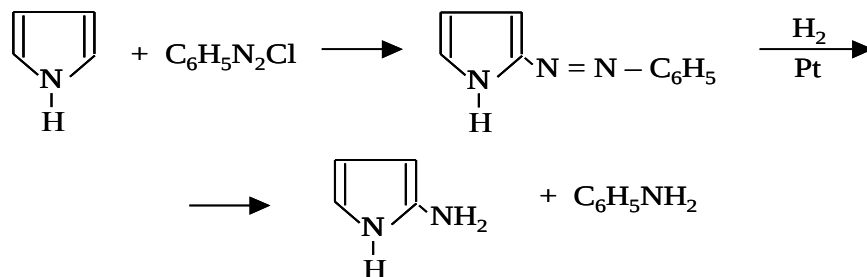
Pirrol – 130⁰S da qaynaydigan, suvda deyarli erimaydigan suyuqlik. Pirrol birinchi marta 1858 yilda Andersen tomonidan agratib olingan va uning tuzilishi 1870 yilda Bayer tomonidan isbotlangan. Pirrol va uning gamologlari toshko'mir smolasida va suyak yog'ida uchraydi. Bu nom Runge tomonidan berilgan bo'lib pirrol bug'i xlorid kislota bilan namlangan qarag'ay tayoqchani qizil ranga bo'yaydi.

Pirrol hosilalari katta biologik ahamiyatga ega, ular o'simlik xlorofilli, qon gemini, pigmentlar va boshqalar tarkibiga kiradi. Pirrolning qaytarilgan halqasi – pirrolidin juda ko'p alkaloidlar va oqsillar tarkibida uchraydi.

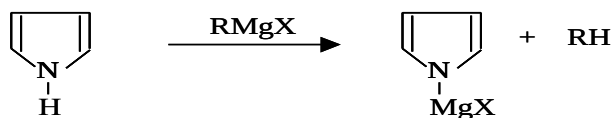
Digidropropirollar – pirrolinlar deb, tetragidropirrollar pirrolidinlar deb, ketopirrolidinlar esa pirrolidonlar deb ataladi:



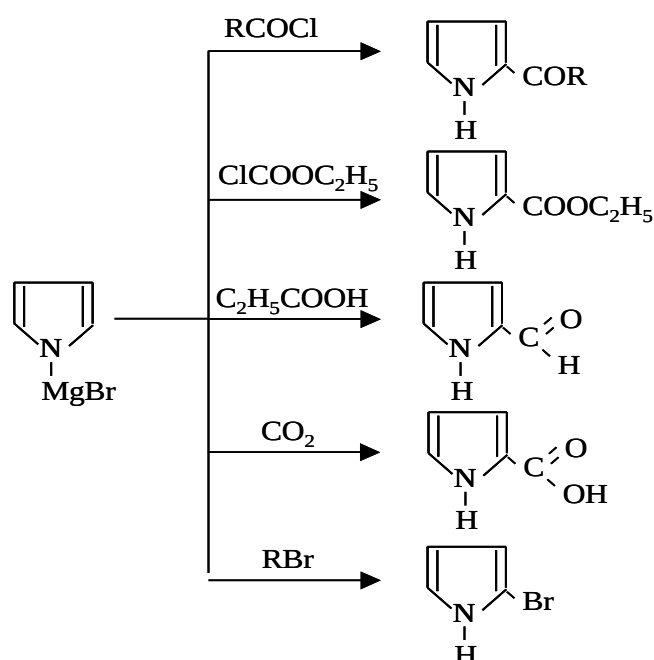
Kimyoviy xossalari gihatidan pirrol anilinga o'xshab ketadi. U arildiazoniy tuzlari bilan azo qo'shish Reaksiyasiga kirisha oladi. Hosil bo'lgan azobirikma platina katalizatorligida vodorod bilan qaytarilganda α -aminopirrol hosil bo'ladi.



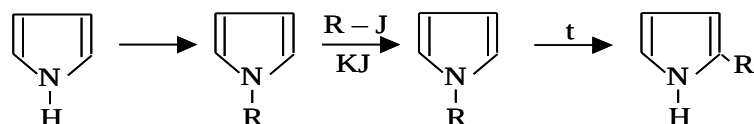
Pirrol molekulasidagi azot bilan bog'langan vodorod ketonlar bilan almashinib, pirroliy anioni hosil qilish hususiyatiga ega. Pirrolning metallar bilan hosil qilgan hosilalari orqali turli birikmalar olish mumkin. Ko'pincha bu maqsadlarda pirrolning Grin'yar reaktivi bilan hosil qilgan pirrolmaginiy galogenidlardan foydalaniladi:



Pirrolmaginiygalogenidlar Reaksiyaga oson kirisha oladigan birikmalar bo'lib, ulardan foydalanib turli qimmatli birikmalarni sintez qilib olish mumkin. Quyidagi sxemada pirrolmagniybromid asosida olinishi mumkin bo'lgan ayrim birikmalarga misol keltiramiz.

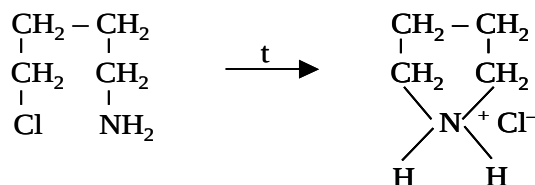


Xuddi shunga o`xshash pirrolning kaliyli tuzi metilyodid bilan Reaksiyaga kirisha oladi. Bunda hosil bo`ladigan N-alkilpirrollar qizdirilganda α -almashingan pirrollarni hosil qilib izomerlanadilar:



Pirrolning muhim hosilalaridan biri pirrolidin hisoblanadi.

Pirrolidin 1-xlor-4-aminobutanni qizdirib yoki pirrolni to`la qaytarib olinishi mumkin:

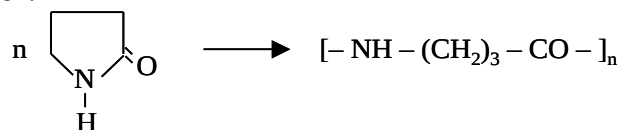


Pirrolidinining muhim hosilalaridan pirrolin va okispirrolin (4-oksi-2-pirrolidinkarbon kislota) inson xayot faoliyatida muhim ahamiyatga egadirlar:

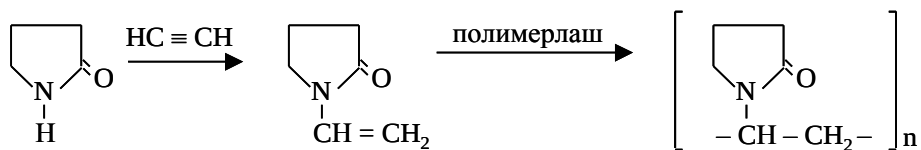


Pirrolidinining hosilalaridan bo`lgan pirrolidon γ -aminomoy kislotaning laktoni hisoblanadi. Sanoatda γ -butirolaktonga ammiak ta'sir ettirib olinadi:

U ishqoriy katalizatorlar ishtirokida polimerlanib naylon-4 deb ataluvchi poliamidni hosil qiladi:



Pirrolidon atsetilen bilan birikib N-vinilpirrolidonni hosil qiladi:



Polivinilpirrolidon sun'iy qon, elim va boshqa mahsulotlar sifatida keng qo'llaniladi.

Alkillangan pirrol halqasi biologik muhim pigmentlar, xususan qon pigmenti, xlorofill, vitamin-1 va boshqalar tarkibiga kiradi. Ular temir, kobol't va boshqa metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilib, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydilar.

Ma'ruza matni №16

1.Mavzu: Olti a'zoli bitta geteroatom tutgan geterohalqali birikmalar. Kondensirlangan geterohalqali birikmalar

2.Davometishi. 2 saot

3.Maqsad: : *Olti a'zoli va kondensirlangan geterohalqali birikmalar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish..*

4.Reg:

1.Olti a'zoli geterohalqali birikmalarning turkumlanishi, nomenklaturasi.

2.Olinish usullari.

2.1.Atsitelen va tsianid kislotasidan

3. Piridinning elektron tuzilishi.Pi etishmovchilik

4.Kimyoviy xossalari.

3.1.Uchlamchi amin sifatida

3.2.Elektrofil o`rin olish Reaksiyalari(nitrolanishi,sulfollash,galogenlash)

3.3. Nukleofil o`rin olish Reaksiyalari.CHichibabin

Reaksiyalari(aminlash,gidroksillash)

3.4. Elektrofil o`rin olish Reaksiyalari(galogenlash, nitrolash,sulfolash,atsillash)

3.5. Birikish Reaksiyalari

3.6.Piridin halqasinig ochilishi

4.Xosilalari (pikolinlar, piridin karbon kislotalarva ularning hosilalari)

5.Kondensirlangan geterohalqali birikmalar. Purin. Tautomeriyasi

6.Gipoksantin, ksantin va siydik kislotasi.Tautomeriya (prototrop va laktam-laktim)

7. Ksantinnig metillashgan xosilalari(teofillin, teobromin,kofein)

8.Aminopurinlar (adenin, guanin). Nitrit kislotasi bilan o`zaro ta`siri

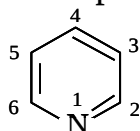
9. Adabiyotlar: 1.Primuxakmedov I.M.Oganik ximiya, T., "Fan" npshiriyoti, 2006 y.

2. CHernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.
"Organicheskaya ximiya"

t. 1, 1993 g., t.2,1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

Bir getroatomli olti a'zoli geterosiklik birkmalar

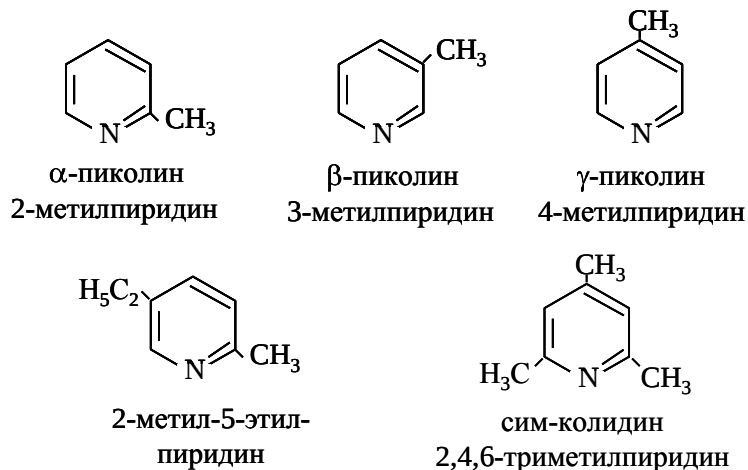
1. Piridin. Benzol halqasidagi bitta CH-guruhni azot atomiga almashinishidan piridin hosil bo'ladi.



2,6-hoatlarda α -holat deb, 3,5-hoatlarda β -holat deb, 4-holat γ -holat deb ataladi.

Piridinni bir almashgan hosilalarining 3-ta izomeri; ikki almashgan hosilalarining 6 ta izomeri mavjud.

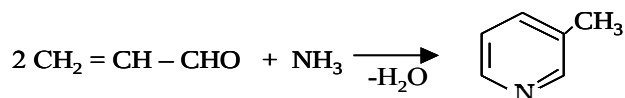
Monometilpiridinlarni pikolinlar, dimetilpiridinlarni lutidinlar va uch metilpiridinlarni esa kollidinlar deb ham ataladi.



Olinish usullari. Piridin birinchi marta 1851 yilda suyak moyidan, 1834 yilda toshko'mir qatroni tarkibidan agratib olingan. 1950 yilgacha toshko'mir qatroni piridin va uning gamologlarini oladigan yagona manba bo'lib kelgan. Toshko'mir qatroni tarkibida piridin va uning gomologlarining 70 dan ortiq turlari bo'lib, ularning umumiy miqdori 0,1% ni tashkil etadi. Bu miqdor piridin va uning gomologlari sanoatning ularga bo'lgan ehtiyoqini qondira olmaydi.

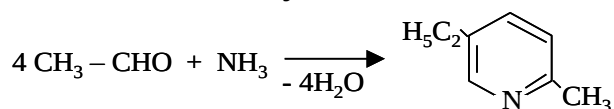
3-metilpiridin asosida sil kasalligaga qarshi qator dori-darmonlar olina boshlangandan so'ng, piridin va uning gamologlarini sintetik usulda olish bo'yicha butun dunyo olimlari ishlay boshladilar.

1. A. Bayer suyakdagi yog'lar pirolizga uchraganda akrolein va ammiak hosil bo'ladi va ularning o'zaro ta'sirlanishi natijasida 3-metilpiridin hosil bo'ladi deb taxmin qiladi. Bayer akroleinni ammiak bilan o'zaro ta'sir ettirish orqali 3-metilpiridin hosil bo'ladi.



2. Piridin asoslari to'yingan aldegidlar va ammiak ham hosil bo'ladi. Sirka aldegidiga 250⁰Sda ammoniy atsetat ishtirokida ammiak bilan ta'sir etish natijasida 69% unum bilan 2-metil-5-etilpiridin hosil bo'ladi.

Piridin va uning gomologlarini to'yingan aldegidlar va ammiak asosida olish borasida rus olimi A.E. Chichibabin qimmatli tadqiqotlar olib borgan. SHuning uchun piridin va uning gamologlarini aldegidlar va ammiakdan olish Reaksiyasi Bayer – Chichibabin reaksiyasi deb ataladi.

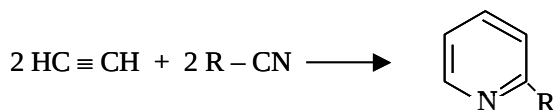


3. Atsetilen bilan ammiak aralashmasi 300-400⁰S haroratda katalizator

ustidan o`tkazilganda asosan 2- va 4-metilpiridindan tashkil topgan aralashma hosil bo`ladi.

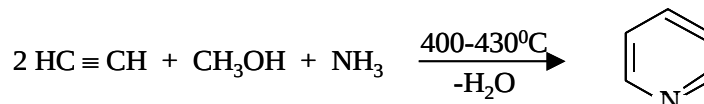
Bu Reaksiya kimyo texnologiya institutining olimlari (D. YUsupov, A.B. Qo`chqorov va boshqalar) tomonidan batafsil o`rganilgan va qator samarali katalizatorlar taklif etilgan.

4. Keyingi yillarda piridin va uning gomologlarini atsetilenga nitrillarni bosim ostida, kompleks katalizatorlar ishtirokida ta'sir ettirish orqali olish usuli yaratildi:

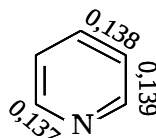


Reaksiya 2-25 atmosfera bosim ostida kobal't Siklopentadienli katalizator ishtirokida olib boriladi. Bunda asosiy mahsulot unumi ayrim hollarda 80-90% ni tashkil etadi.

YUqoridagi usullar ichida piridin va uning gamologlarini atsetilen va ammiakdan olish eng istiqbolli usullardan hisoblanadi. Bu usulning afzalligi shundaki, bunda dastlabki modda sifatida atsetilen va ammiak ishlatilsa 2- va 4-metilpiridinlar, atsetilen, ammiak va metil spirti ishlatilsa piridin va 3-metilpiridin aralashmasi hosil bo`ladi:



Fizik hususiyatlari. Piridin va uning yaqin gamologlari rangsiz suyuqliklar bo`lib, suvda eriydi, yoqimsiz xidga ega. Piridin molekulasining benzolga o`xshashligi ularning elektron difraksiyasini o`lchash bilan isbotlanadi. Piridin halqasi deyarli to`g`ri olti burchakni tashkil etadi, undagi bog`larning uzunligi benzoldagi C = C orasidagi bog`larning uzunligi bilan deyarli bir xildir.



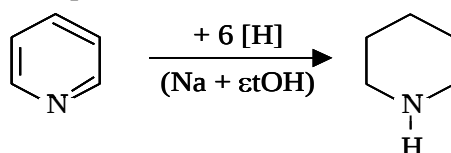
Benzol va piridinning ul`trabinafsha spektrlari ham bir-biriga juda yaqin.

Benzol 179 nm (intensiv), 200 nm (o`rtacha) va 255 nm (kuchsiz), piridin esa 170 nm (intensiv), 200 nm va 250 nm (o`rtacha va kuchsiz) ul`trabinafsha nurlarni yutish chiziqlariga ega.

Kimyoviy hususiyatlari. Piridin biriktirib olish, almashinish kabi Reaksiyalarga kirisha oladi. U uchlamchi aminlarning xossalarini takrorlaydi. Bundan tashqari, u halqa ochilishi bilan boruvchi Reaksiyalarga kirisha oladi.

I. Birikish Reaksiyalari

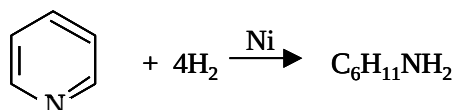
1. Benzoldan farq qilib, piridin natriyning spirdagi eritmasi bilan qaytarilib, piperidinni hosil qiladi:



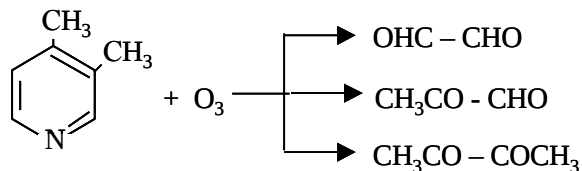
Benzol vodorod yodid bilan 280⁰S da metilSiklopentanni hosil qiladi. Bu sharoitda piridin n-pentan va ammoniy yodidni hosil qiladi:



Benzol kattalitik gidridlash (180°S) natijasida Siklogeksanni, piridin esa amilaminni hosil qiladi. Piridin to'liq qaytarilganda halqa ochiladi.



2. Piridin benzolga qaraganda ozonolizga qiyin uchraydi. 3,4-dimetilpiridin ozonolizga uchratilganda glioksal', metilglioksal va diatsetilni hosil qiladi:



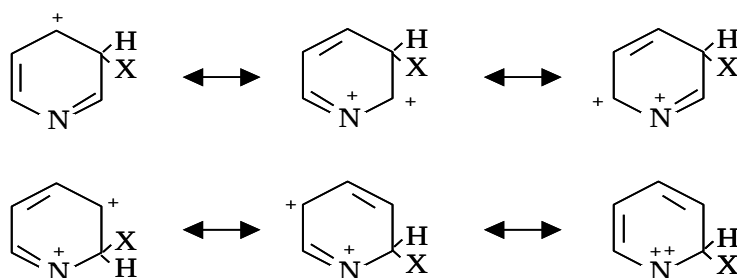
II. Almashinish Reaksiyalari

Piridin halqasi uchun elektrofil', nukleofil' va radikal almashinish Reaksiyalari xosdir.

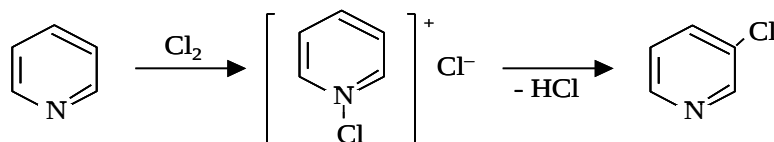
A. Elektrofil' almashinish Reaksiyalari

Piridin elektrofil' almashinish Reaksiyalariga qiyinchilik bilan kirishadi.

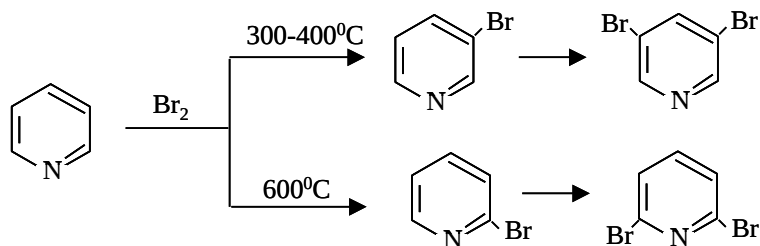
Azot atomi halqadagi elektron zichligini kamaytiradi, chunki u uglerodga nisbatan elektromanfiydir. Buning uchun elektrofil' agentlar birinchi navbatda azot atomiga ataka qiladilar, buning natijasida azot atomida elektromusbat markaz hosil bo'ladi. Buning uchun β -holatda δ -kompleksni hosil bo'lish ehtimolligi katta, chunki buning natijasida azot atomida ikkinchi elektronmusbat markaz vugudga kelib, molekula rezonans gihatdan barqarorlanadi.



1. Galogenlar past haroratda piridinga N-galogenida hosil qilib birikadilar N-galogenidlar qizdirilganda β - galogenpiridinlarni hosil qiladilar:

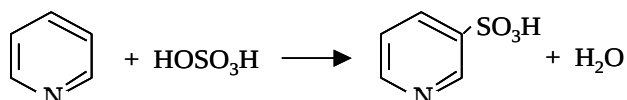


$300-400^{\circ}\text{S}$ haroratda katalizatorsiz almashinish 3- va 5-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi. 500°S da esa almashinish 2- va 6-holatlardagi vodorodlar hisobiga boradi:



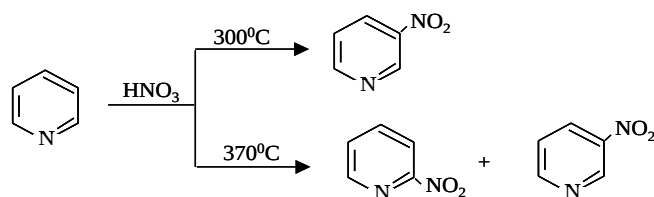
2. Piridin tutovchi sulfat kislota bilan 24 soat davomida 220-230⁰S da simob sulfat ishtirokida qizdirilganda piridin sulfokislotani hosil qiladi.

Piridinni katalizatorsiz 300⁰S da sulfolanganda juda oz miqdorda piridin-3-sulfokislota hosil bo`ladi.



3. Piridinni nitrolash ham qiyinchilik bilan boradi. Kaliy nitritning azot kislota bilan aralashmasi 100% li sulfat kislota ishtirokida 300⁰S da temir katalizatorligida piridinga ta'sir etilganda 22% unum bilan 3-nitropiridin hosil bo`ladi. 370<sup>0</sup>S da 2-nitropiridin ham hosil bo`ladi:

4.

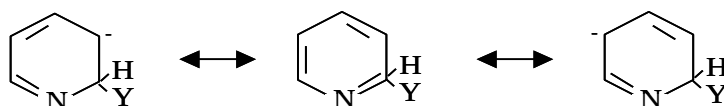


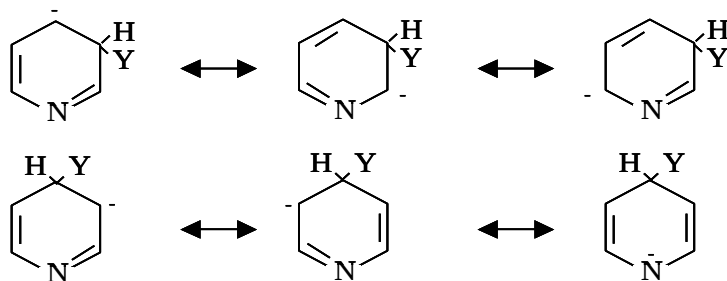
Past haroratlarda nitrolash bormaydi. 2- va 4-nitropiridinlarni olish uchun 2- va 4-aminopiridinlar vodorod peroksid bilan oksidlanadi. Bunda nitropiridinlarning hosil bo`lish unumi 75% ni tashkil etadi.

4. Piridinni Fridel'-Krafts Reaksiyasi yordamida alkillab bo`lmaydi.

B. Nukleofil' almashinish Reaksiyalari

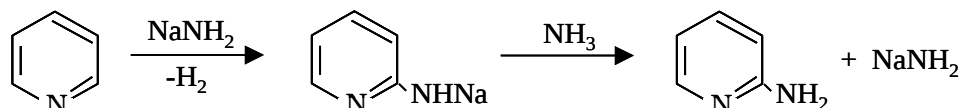
Piridin halqasida nukleofil' almashinish Reaksiyalari oson boradi. Benzoldan farq qilib, piridin nukleofil' almashinish Reaksiyalariga oson kirishadi, bunda nukleofil' agentlar asosan 2-va 4-hoatlarga xugum qiladilar. Bu holatlarda π -kompleks oson hosil bo`ladi va uning rezonans barqarorlashuvi elektromanfiy azot atomidagi manfiy zaryadning hosil bo`lishiga bog`liq bo`lmaydi ya'ni



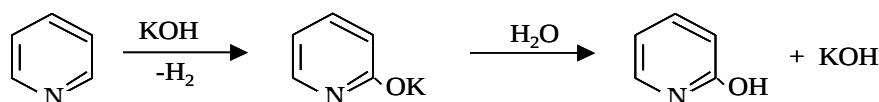


1. Piridin natriy amidi bilan qo`shib qizdirilganda 2-aminopiridin hosil bo`ladi (A.E. CHichibabin Reaksiyasi).

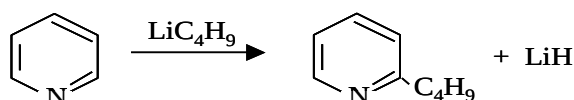
Reaksiya suyuq ammiak ishtirokida oson boradi. Reaksiya mexanizmini quyidagi tasavvur etish mumkin:



2. Piridin bug`larini quruq o`yuvchi kaliyga 250-300⁰S haroratda ta`sir ettirilganda 2-oksipiridin hosil bo`ladi (A.E.CHichibabin).

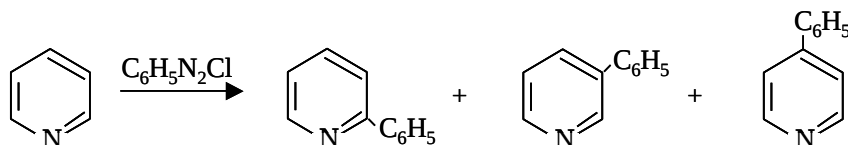


3. Piridinga butillitiy bilan ta`sir etilganda 2-butilpiridin hosil bo`ladi:



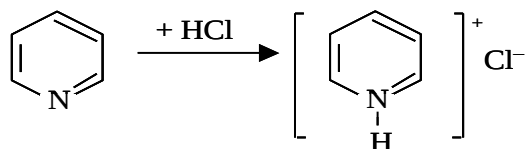
Bunda oraliq faol zarracha bo`lib karbanion xizmat qiladi.

V. Radikal almashinish Reaksiyalari. Piridinga 20-70⁰S da diazoniy tuzining suvdagi eritmasi bilan ta`sir etilganda 2-, 3- va 4-fenilpiridinlar hosil bo`ladi:



III. Piridinning uchlamchi amin sifatidagi Reaksiyalari. 1. Piridin va uning gomologlari kuchsiz asoslik xossasini namayon qiladilar. Piridinning asoslik doimiyligi $K_{asos} = 1,7 \cdot 10^{-3}$ ga teng (anilinniki $4,0 \cdot 10^{-10}$ ga ; piperidinniki esa $1,33 \cdot 10^{-3}$ ga teng.

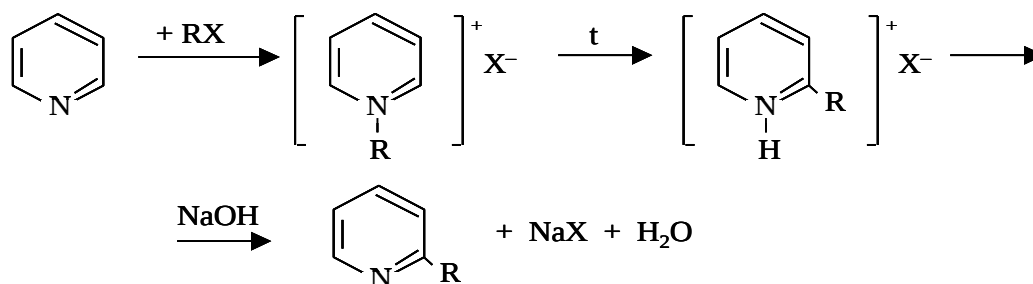
Ular xlorid, propil, sulfat kislotalar bilan tuz hosil qiladilar:



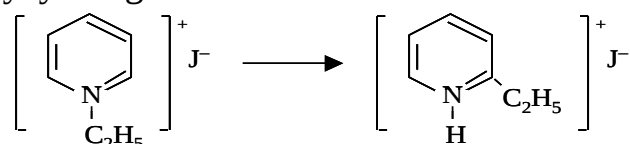
Piridin va uning gomologlari pikrin kislota bilan aniq suyuqlanish nuqtasiga ega bo`lgan tuz – pikratlarni hosil qiladilar. Pikrin kislota yordamida piridinlarning tuzilishi aniqlaniladi.

Piridin va uning gomologlarini aniqlashda ularning platina, simob, oltinning xloridlari bilan hosil qiladigan qo`sh tuzlaridan ham foydalaniladi.

2. Piridin va uning gomologlari galoid alkillar bilan tuz hosil qila oladilar. Hosil bo`lgan tuz qizdirilganda alkil guruhi  $\alpha$ -holatdagi vodorod bilan almashinib, alkillash Reaksiyasi sodir bo`ladi:

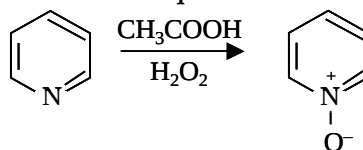


Piridinning galoid alkilatlarini qizdirilganda radikal α - yoki γ - holatdagi vodorodlar bilan almashinadi. Masalan, etilpiridiniy yodid qizdirilganda etil guruhi α -etilpiridiniy yodidga izomerlanadi:

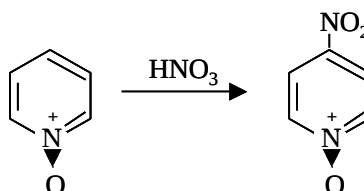


Bu Reaksiya yordamida piridinni ayrim gomologlarini olish mumkin.

3. Piridinga vodorod peroksidning sirka kislotadagi aralashmasi bilan ta'sir etilganda piridin N-oksidi hosil qiladi:

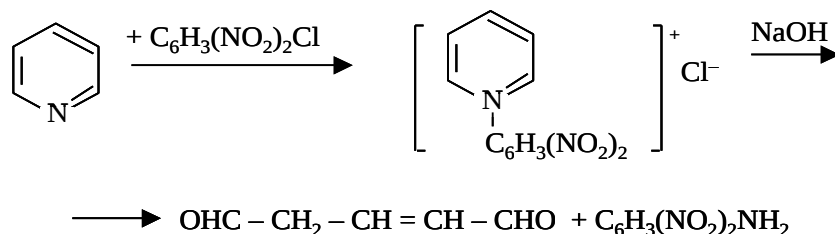


Piridin N-oxid elektrofil' almashinish Reaksiyalariga piridinga nisbatan oson kirishadi. Unga kaliy nitratning tutovchi sulfat kislotadagi aralashmasi bilan 100⁰S da ta'sir etilganda 90% unum bilan 4-nitropiridin N-oksidi hosil bo'ladi:



4. Piridin sulfat angidridi bilan S₅N₅NSO₃ tarkibli kompleks hosil qiladi. Bu kompleks furan, pirrol va boshqalarni sulfolashda ishlatiladi.

II. Piridin halqasining ochilishi. Piridin halqasi benzolga qaraganda oson ochiladi. YUqorida ko'rib o'tkanimizdek uni kattalitik qaytarish yoki unga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda piridin halqasi oson ochiladi. Piridinni 2,4-dinitroxlbenzol bilan qo'shib qizdirilganda 2,4-dinitrofenilpiridin hosil bo'ladi. U ishqor ishtirokida glyutakon aldegi va 2,4-dinitroanilinga parchalanadi:



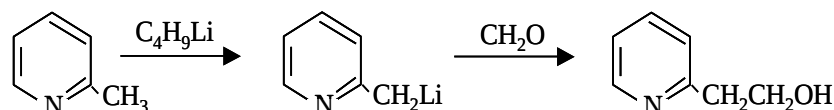
Alohida vakillari va ularning ishlatilishi.

Piridin – 42⁰S da suyuqlanadigan 115,3⁰Sda qaynaydigan zichligi 0,9772 g/sm³ boʻlgan kuchli yoqimsiz xidga ega boʻlgan suyuqlik. Suv bilan zichligi 1,00347 ga teng boʻlgan aralashma hosil qiladi. U 3 molekula suv bilan 92-93⁰S qaynaydigan azeotrop aralashma hosil qiladi.

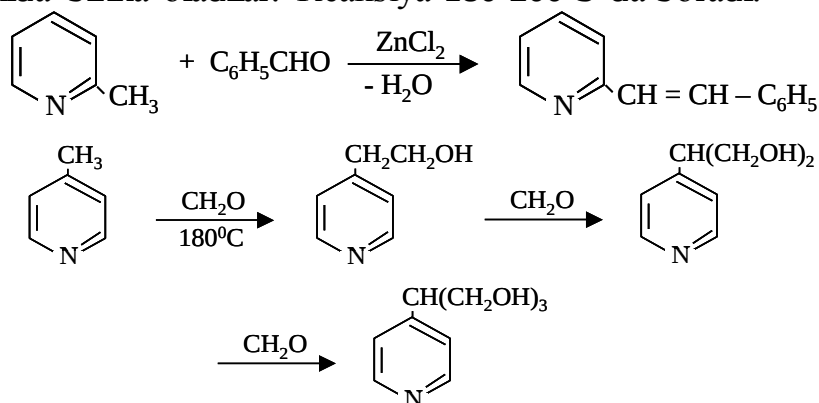
Piridin erituvchi sifatida ishlatiladi, u kimyo sanoatining qimmatli xom ashyosi hisoblanadi.

Piridin va uning metil gamologlari asosan toshkoʻmir qatroni tarkibidan agratib olinadi.

1. 2-metilpiridindagi metil guruhining vodorodlari butillitiy taʼsirida litiy atomi bilan almashina oladi. Hosil boʻlgan pikolin litiy formaldegid yoki benzoaldegid bilan Reaksiyaga kirishib tegishli karbinollarni hosil qiladi:

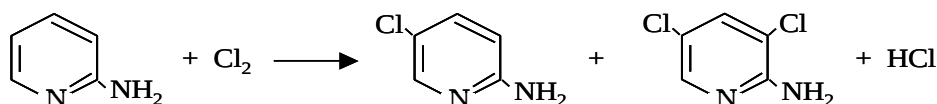


2. 2- va 4-metilpiridinlar chumoli aldegid yoki benzaldegid bilan rux xloridi ishtirokida birika oladilar. Reaksiya 180-200⁰S da boradi:

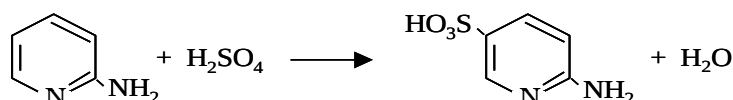


3. 2-metil-5-etilpiridin katalizatorlar ishtirokida degidrogen-langanda 2-metil-5-vinilpiridin (MVP)ni hosil qiladi. Bu birikma sintetik kauchuk va plastmassalar olishda qimmatli xom ashyo hisoblanadi. Piridin hosilalari orasida aminopiridinlar muhim ahamiyatga ega.

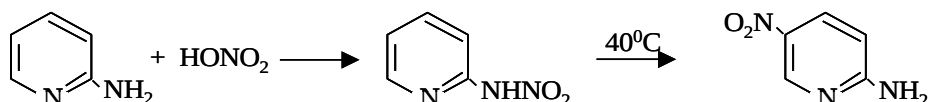
2-aminopiridin xlorlash va bromlash Reaksiyalariga oson kirisha oladilar. Bunda 5-galogen va 3,5-digalogenamminopiridinlar aralashmasi hosil boʻladi:



Undan tashqari, 2-aminopiridin past haroratda Reaksiyaga kirishadi. Unga 145⁰S da sulfat kislota bilan taʼsir etilganda 70-80% unum bilan 2-amino-5-piridin sulfokislota hosil boʻladi:



2-aminopiridinda nitrolovchi aralashma bilan 40⁰S da taʼsir etilganda dastlab nitroamin hosil boʻladi. Hosil boʻlgan nitroamin 5-nitro-2-aminopiridinda oson izomerlanadi:



Nazorat savollari

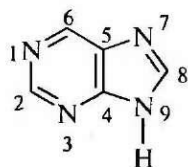
1. Nima uchun uch va to'rt a'zoli geterosikllar nisbatan beqaror bo'ladi?
2. Besh va olti a'zoli geterosikli birikmalarning "aromatiklik" xossaga ega bo'lish sababi nimadan iborat?
3. Besh a'zoli geterosikllarning "aromatlik" xossalari qaysi Reaksiyalarda namoyon bo'ladi?
4. Azot saqllovchi geterosikllarning asos xossaga ega bo'lish sabablari nimada?
5. Olti a'zoli geterosiklik birikmalardan qaysi moddalarni bilasiz?
6. Kondensatlangan geterosiklik birikmalarda qanday sikllar bo'lishi mumkin?
7. Alkaloidlar haqida nimalarni bilasiz?
8. Piriliy tuzlarining hosil bo'lish mexanizmi nimadan iborat?
9. Antotsianidlar qanday birikmalar qatoriga kiradi?
10. Antotsianid bo'yagichlar nima?

Tayanch so'z va iboralar

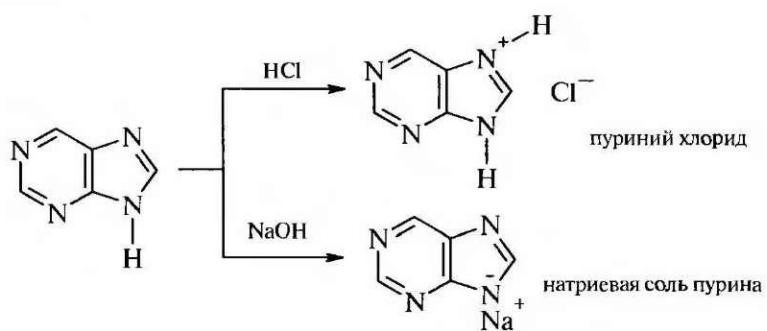
Geterosiklik birikmalar, furan, tiofen, pirrol, azollar, alkaloidlar, peridin, ftivazid, nikotin, konin, anabadin, diazinlar, purin, adenin, guanin, indol, xinolin, piran, piron, tokoferol, antotsianlar, antotsianidlar, kumarin.

Purin va uning hosilalari

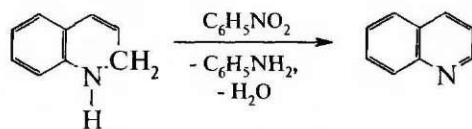
Ikkinchi bosqichda akrolein anilin bilan kondensatsiya Reaksiyasiga kirishadi:



имидазо[4,5-d]пиримидин

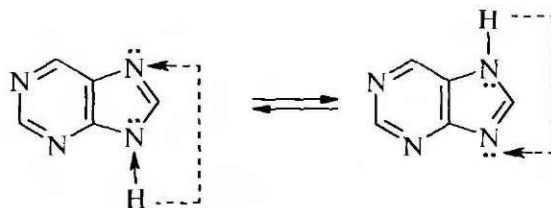


Uchinchi bosqichda 1,2-digidroksinolin etsya nitrobenzol bilan oksidlanib xinolin xosil qiladi:

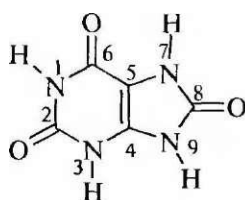


Kuchsiz kislota xossalari niringda niron finidagi azot atomi xisobiga. asosli xossasi —piridin tipidagi azot atomi xisobiga bo'ladi

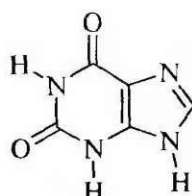
Imidazol kabi puringa xam azol' tautomeriyasi xos :



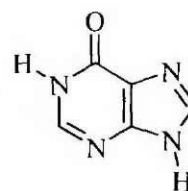
Purinning asosiy xosilalari okso- va amino- xosilalaridir. Oksonurirlarga: siydik kislota, ksantin va gipoksantin kiradi.



siydik kislota
2,6,8 trioksopurin



ksantin



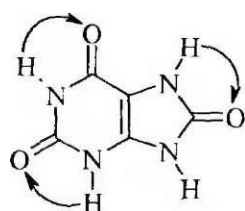
gipoksantin

SIYDIK KISLOTA

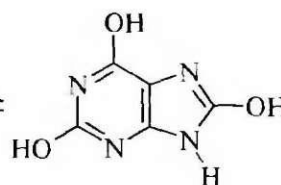
Odam va xayvon siydigida kam miqdorda siydik kislota bo'ladi. Azot almashinuvining asosiy maxsuloti mochevina xisoblanadi. Av2rim kassaliklarda. masalan nodagrada (mushaklarda siydik kislotaning natrivli tuzining yig'ilishi). Siydik kislota miqdori oshib ketadi. Siydik kislota qushlar va ilonlar otxodining asosiy qismini tashkil etadi. (ilonda 90% cha)

Siydik kislota — rangsiz kristall modda. suvda qiyin eriydi. spirtda va efirda erimaydi. Siydik kislota qutda kuchsiz. kislota indikatorlar rangini o'zgartirmaydi. Bir va ikki ekvivalent tuzlarni birvalentli metallar bilan xosil qiladi.

Siydik kislota uchun laktam-laktim tautomeriyasi xos.



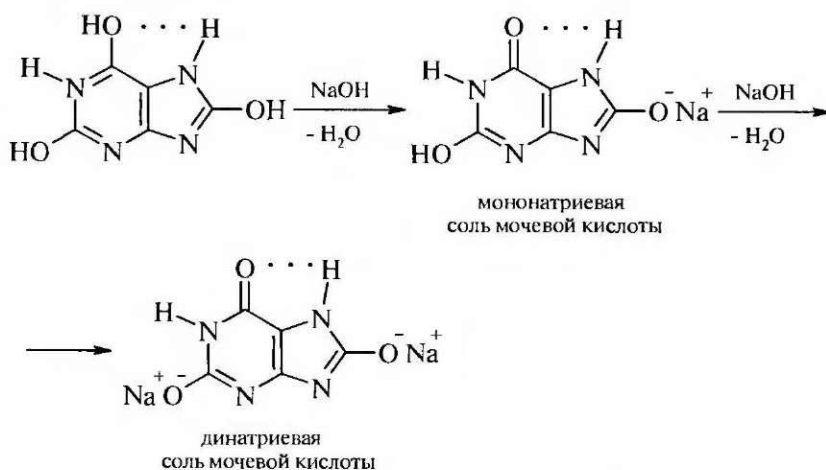
okso-forma, laktamnaya forma



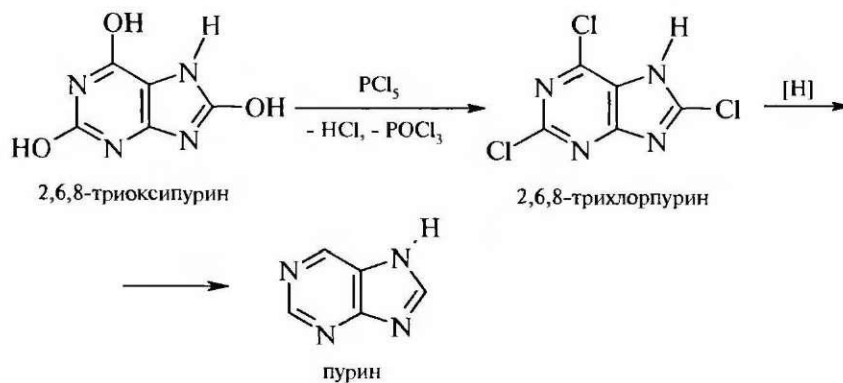
gidroksi-forma. laktimnaya forma

Kristall xolatda siydik kislota laktam (okso-) formada, eritmada i laktim formasi ko`broq

Siydik kislota ikki asosli kislota xisoblanadi. Siydik kislotalning kislotalik xossasi laktim formasi belgilavdi. 2 va 8 xolatlardagi gidroksil guruhlar tuz xosil qiladi . Siydik kislota nordon va o`rta tuzlar beradi.

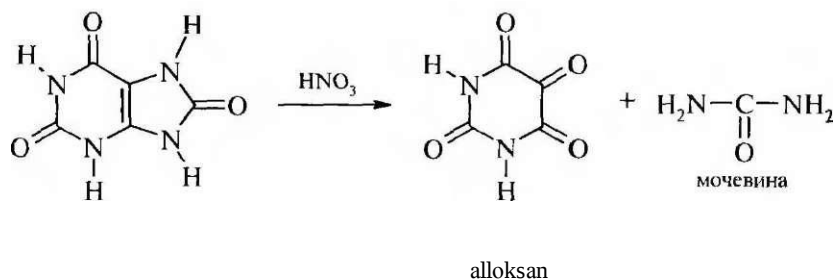


Siydik kislota tuzlari uratlar deyiladi .O`rta tuzlari suvda yaxshi erivdi. nordon tuzlaridan litiv bilan bergan tuzlari yaxshi erivdi shuning uchun nodaora kassaligini davolashda ishlatiladi. Siydik kislotaldan purin olinadi.



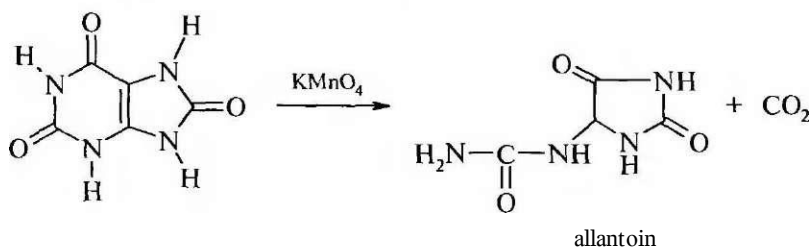
1. Sivdik kislota tuzilishini oksidlanish Reaksiyasi yordamida tasdiqlangan.:

a) Nitrat kislota bilan oksidlash:



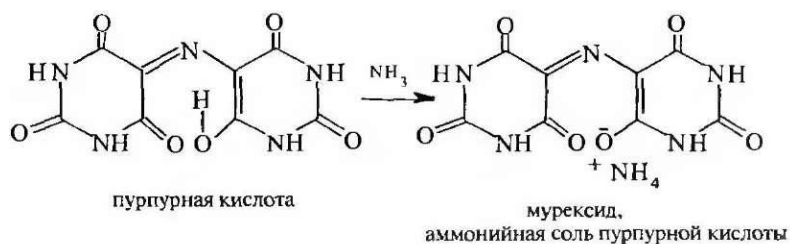
SHundav olib, nitrat kislota bilan oksidlanganda pirimidin xalqasi saqlanib, imidazol xalqasi ochiladi.

b) Kaliy permanganatning neytral yoki ishqoriy eritmasida:

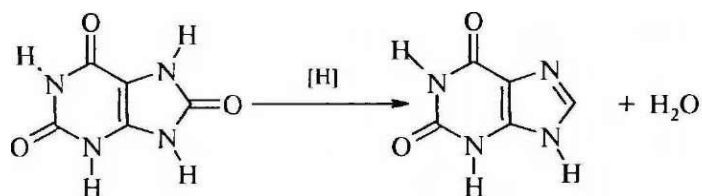


Bu Reaksiya sivdik kislotasida besh a'zoli imidazol xalqasi borligini ko'rsatadi.

2. Mureksid probasi — sivdik kislotasida sifat Reaksiya. Sivdik kislotasini konts HNO bilan qizdiriladi va kontsentirlangan ammiak eritmasi qo'shiladi — qurur-fiolet rang xosil bo'ladi. Bunda purpur kislotasining ammoniyli tuzi xosil bo'ladi:

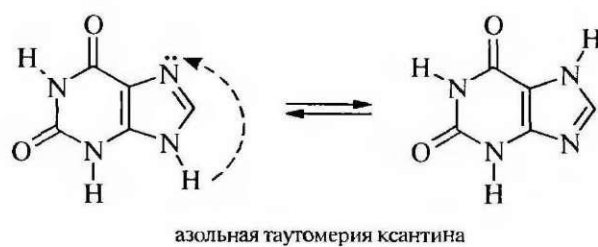
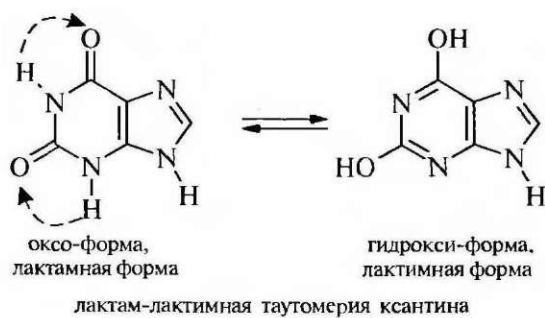


Sivdik kislotasini qisman qaytarganda ksantin xosil bo'ladi.

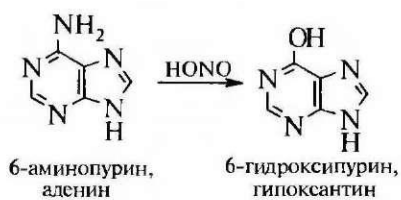


2,6-jioksonurin.
ksantin

Ksantin amfoter xossaga ega. Uning uchun a laktam-laktim va azol' tautomeriyasi xos.



Purinning aminoxosilalaridan adenin voki 6-aminopurin. nuklein kislotalar tarkibiga kiradi. gigarda bo`ladi. Nitrit kislotasi bilan oksidlanibo 6-oksipurina (gipoksantina) xosil qiladi:



В природе встречаются N-метильные производные ксантина.



Teofilin, teobromin va kofeinlar alkaloidlarga kiradi

TEOFILLIN

1,3-dimetilksantin

Bu alkaloid chav bargida uchraydi. Unda azol'-tautomerivasi mavjud. Imidazol xalqasidagi piridin tipidagi azot atomi xisobiga asosli xossalarni namoyon qiladi. Diuretik modda sifatida va markaziy nerv sistemasi uchun stimulyator xisoblanadi

TEOBROMIN

3,7-dimetilksantin

Medsina maqsadi uchun teobromin kakao darxti mevasidan olinar edi hozir sintetis teobromin ishlatiladi. Bu modda amfoter xossaga ega: Imidazol xalqasidagi piridin tipidagi azot atomi xisobiga asosli xossalarni namoyon qiladi. laktim formasi esa teobrominga kislotali xossa beradi.

KOFEIN

1,3,7-trimetilksantin

Kofein chav ishlab chiqarishning chiqindilaridan olinadi. U chav va kofe tarkibida bo`ladi. Sanoat miqiyosida kofein siydik kislotasini dimetilsulfat bilan metillab olinadi. Kofein markaziy nerv sistemasini oshiradi, yurak faoliyatini stimullaydi, siydik xaydash xossasi bor.

Ma'ruza matni №16

1.Mavzu: Uglevodlar,tuzilishi, izomeriyasiva tautomeriyasi.D,L-stereokimyoviy qatorlar. Siklo-okso tautomeriya.

2.Davometishi. 2 saot

3.Maqsad: : Uglevodlar haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish..

4.Rega:

1.Uglevodlarning turkumlanishi, nomlanishi va stereoizomeriyasi.

2.Uglevodlardagi Siklo-okso tautomeriya. Mutarotatsiya xodisasi.Kolli -Tolens va Xeuors formulalari.

3. Olinish usullari(polisaxaridlardan, ko`p atomli spirtlardan).

4.Kimyoviy xossalari:

4.1.Oksidlanishi(kislotali, neytral va ishqoriy muxitda)

4.2.Qaytarilish

4.3.Oksogurux xisobiga boradigan Reaksiyalar

4.4.Akillash

4.5.Atsillash

5. Alhida namoyandalari

6. Adabiyotlar: 1.Primuxakmedov I.M.Oganik ximiya, T., “Fan” npshiriyoti, 2006 y.

2. CHernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.
“Organicheskaya ximiya”

t. 1, 1993 g., t.2,1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

UGLEVODLAR

Tabiatda organik birikmalarning shunday katta bir guruhi mavgudki, ularning tarkibida uglerod atomi bilan suv ma'lum bir nisbatda bo'ladi, ya'ni $C_n(H_2O)_m$. Bular oksila'degidlar yoki oksiketonlarga o'z xususiyatlari bilan yaqin turadilar.

Uglevodlar 2 katta guruhga bo'linadilar: 1) monosaharidlar (monozlar) va 2) polisaharidlar (poliozlar). Polisaharidlar o'z navbatida ikkiga – shakarsimon (oligosaharidlar) va shakarga o'xshamagan polisaharidlar bo'linadi.

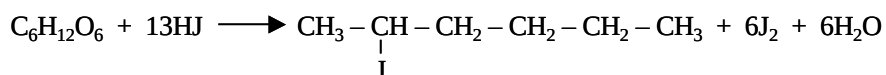
Monosaharidlar (monozlar)

Monozlar uglevodlarning eng oddiy vakillari hisoblanadi. Tabiatda ikki xil monozlar keng tarqalgan: pentozalar – $C_5H_{10}O_5$ va geksozalar – $C_6H_{12}O_6$. Monozlar oksialdegid (al'dozalar) va oksiketonlar (ketozalar) ko'rinishida mavgud bo'ladilar.

Geksozalarning tabiatda ikki turi – glyukoza va fruktoza keng tarqalgan. Glyukoza oksialdegid, fruktoza esa oksiketon hisoblanadi.

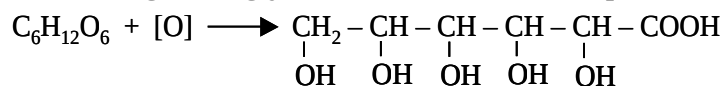
Monozlarning tuzilishi. Glyukoza va fruktoza tuzilishini quyidagi Reaksiyalar yordamida isbotlangan:

1. Glyukoza va fruktoza vodorod yodid bilan qaytarilganda 2-yodgeksan hosil bo'ladi:



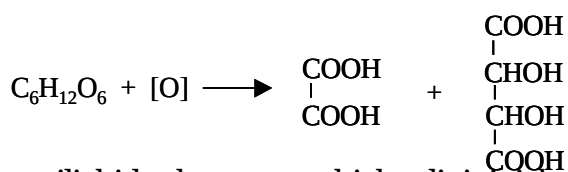
Bu glyukoza va fruktoza molekulasining to'g'ri zanjir hosil qilib tuzilganligini ko'rsatadi.

2. Glyukoza oksidlanganda glyukon kislotani hosil qiladi:



Bu Reaksiya glyukozaning tuzilishida aldegid guruhini borligini isbotlaydi.

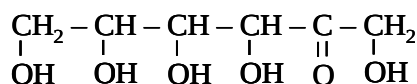
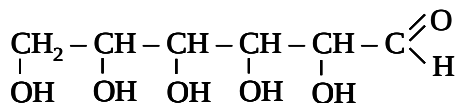
Fruktoza oksidlanganda vino va shavel kislotalar aralashmasi hosil bo'ladi:



Bu fruktozaning tuzilishida keton guruhi borligini isbotlaydi.

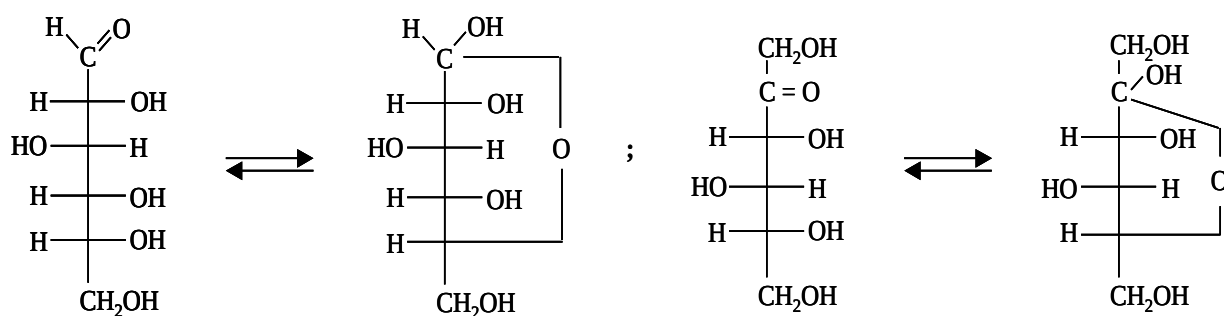
Glyukoza va fruktoza 5 molekula sirka angidridi bilan ta'sir etib pentatsetil fruktozani va pentatsetil glyukozani hosil qiladi.

Bu ularning molekulasida 5 ta gidroksil guruhi borligidan dalolat beradi. YUqoridagilarga asoslanib, glyukoza va fruktoza uchun quyidagi tuzilish formulalarini yozish mumkin:



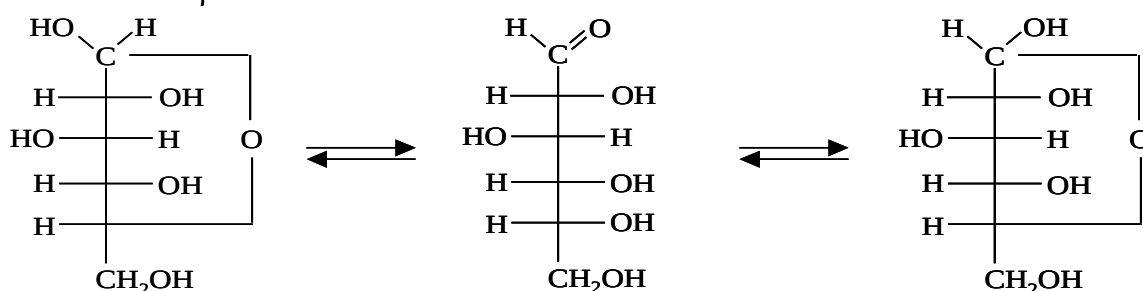
YUqoridagi formulalarga ko'ra, glyukoza va fruktoza aldegid va ketonlar xossalarini takrorlashlari kerak edi, lekin ular aldegid ketonlar uchun xos bo'lgan

ko'pchilik Reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, glyukoza va fruktoza NaHSO_3 , fuksinsulfit kislotasi bilan Reaksiyaga kirishmaydi. glyukoza va fruktozadagi 5 ta $-\text{OH}$ guruhi bir xil xususiyatga ega bo'lishi kerak edi. Lekin ulardagi bitta $-\text{OH}$ guruhi qolgan 4 tasidan farq qiladi. Glyukozaga SH_3J va AgO_2 ta'sir ettirilganda pentametilglyukoza hosil bo'lsa, CH_3OH va HCl ta'sir ettirilganda monometilglyukoza hosil bo'ladi. glyukoza va fruktoza alkallanganda ulardagi aldegid va ketonlarga xos xususiyatlar yo'qoladi. Yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslanib glyukoza va fruktoza molekulalarini yarim atsetallar ko'rinishida yozish mumkin bo'ladi:



Yarimatsetallar α -, β -, γ - va δ -holatlardagi gidroksil guruhi hisobiga hosil bo'lishlari mumkin. δ -holatdagi gidroksillar hisobiga hosil bo'lgan yarimatsetallar barqaror bo'ladi. Karbonil guruhidagi kislorod va 5-uglerod atomidagi gidroksil vodorodi hisobiga hosil bo'lgan gidroksil guruhi glyukozid gidroksili deyiladi. Agar glyukozaning ochiq zanjirli tuzilishida 4 ta simmetrik uglerod atomi bo'lib, u 16 ta optik izomer hosil qila olsa, yarimatsetal shaklida 5 ta asimmetrik uglerod atomi bo'lib, u 32 ta optik izomer hosil qila oladi.

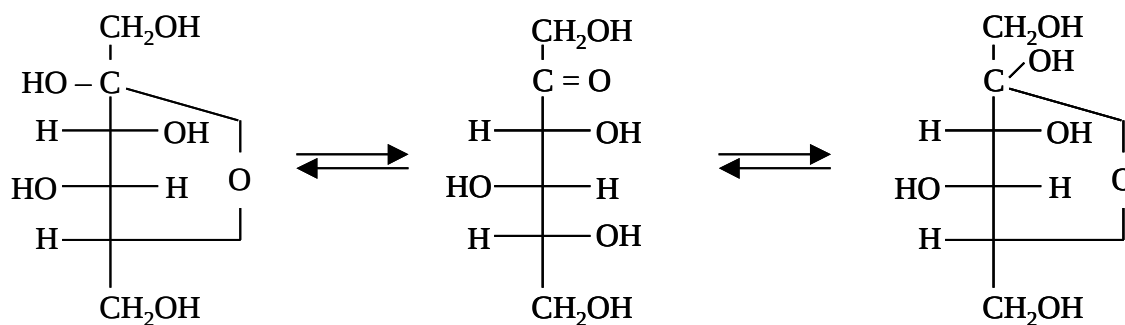
6-a'zoli kislorodli geterosiklik birikma piran, 5-a'zoli kislorodli geterosiklik birikma furan deb atalganligi sababli glyukoza va fruktoza hosil bo'lgan siklik yarimatsetallarni nomlashda ularni piran yoki furanning hosilalari deb qaraladi. Glyukozid gidroksili yuqoridagi tetraedrning o'ng tomonida bo'lsa α , chap tomonida bo'lsa β harflari bilan ko'rsatiladi.



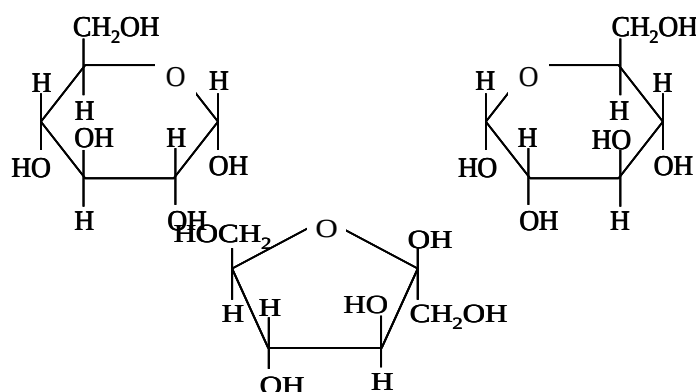
β -D-glyukopiranoza

D-glyukoza

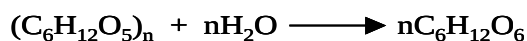
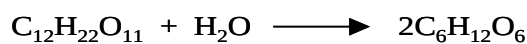
α -D-glyukopiranoza



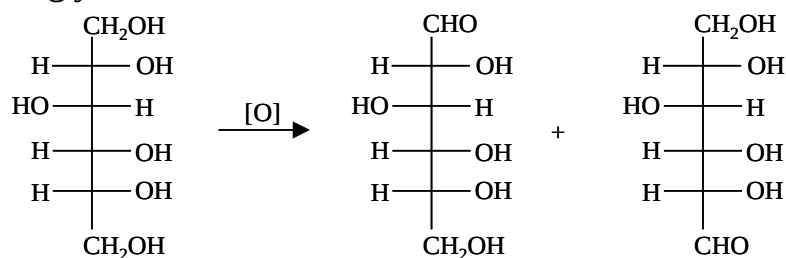
D va L harflari bu erda konfiguratsiyani belgilaydi. + va – ishoralari esa burishni ifodalaydi. Monosaharidlar molekulasini ifodalashda Xeours taklif etgan perspektiv formulalardan foydalanish mumkin.



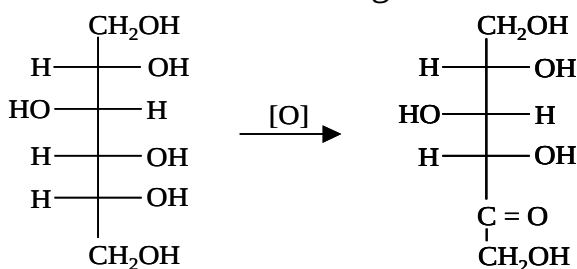
Monosaharidlarning olinish usullari. 1. Di- va polisharidlar gidrolizlanganda monosaharidlar hosil bo`ladi:



2. Ko`p atomli spirtlarni oksidlaganda monosaharidlar hosil bo`ladi. Masalan, D-sorbit oksidlanganda qaysi SN₂ON – ni oksidlanishiga qarab D-glyukoza yoki L-glyukoza hosil bo`ladi:



D-sorbitni enzimlar ishtirokida oksidllanganda ketosorboza hosil bo`ladi:

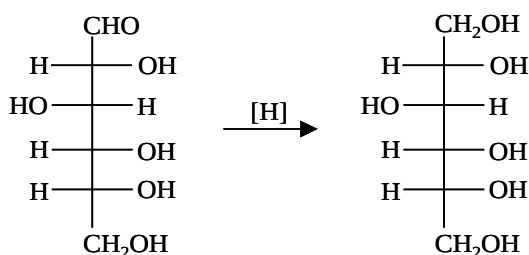


Bulardan tashqari, monosaharidlarni oksinitril sintezi yordamida hosil qilish mumkin. Buni biz monosaharidlarning kimyoviy xossalarida ko`rib o`tamiz.

Fizik xossalari. Monosaharidlar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalar bo`lib, ko`pchiligi shirin ta`mga ega. Optik gihatdan faol.

Kimyoviy xossalari. Monosaharidlar spirtlarni, karbonilli birikmalarni va yarimatsetallarni xossalarini takrorlaydilar.

1. Monosaharidlarning qaytarilishi. Monosaharidlar vodorod, litiy alyuminiy gidrid, natriy bor gidrid ta`sirida qaytarilganda ko`p atomli spirtga aylanadilar.



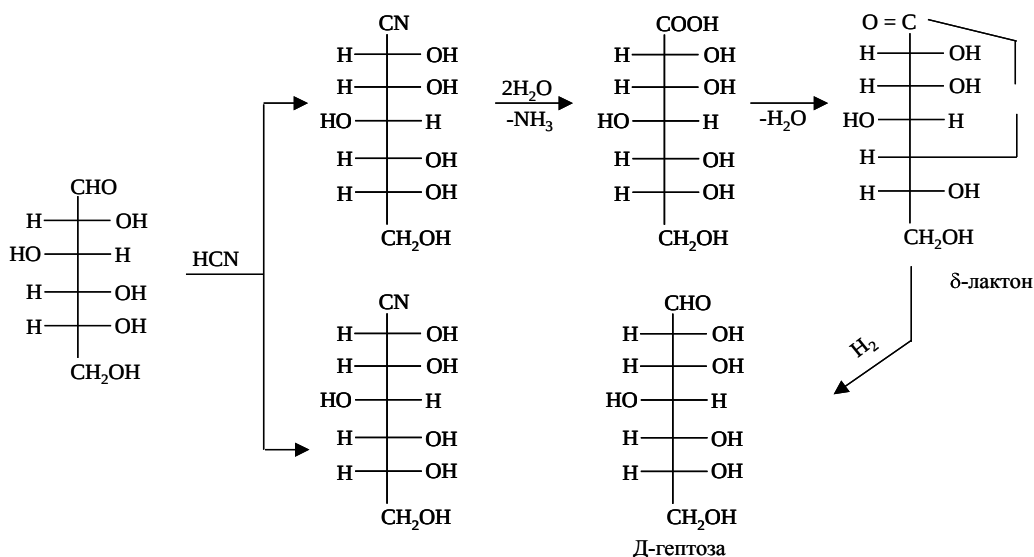
2. Monosaharidlarning oksidlanishi. Monosaharidlar oksidlanganda bir yoki ikki asosli oksikislotalarni hosil qiladilar.

Oksidlovchi sifatida gipoxlorid yoki gipobromid kislotalardan foydalaniladi:

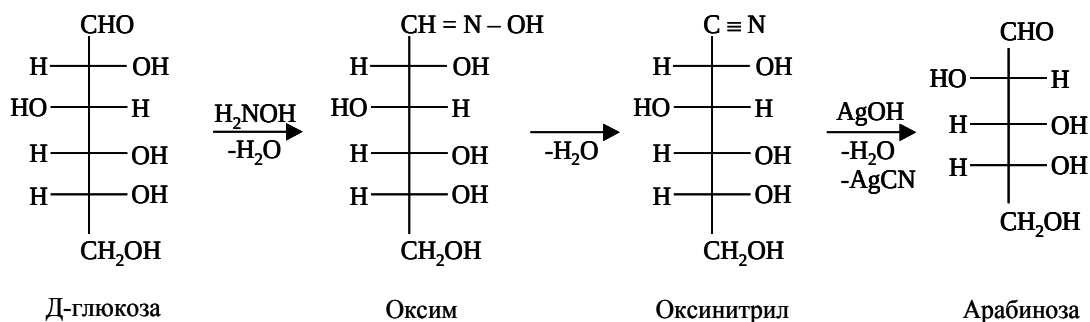


Agralib chiqadigan NVr kal'tsiy yoki bariy karbonat bilan neytrallanadi.

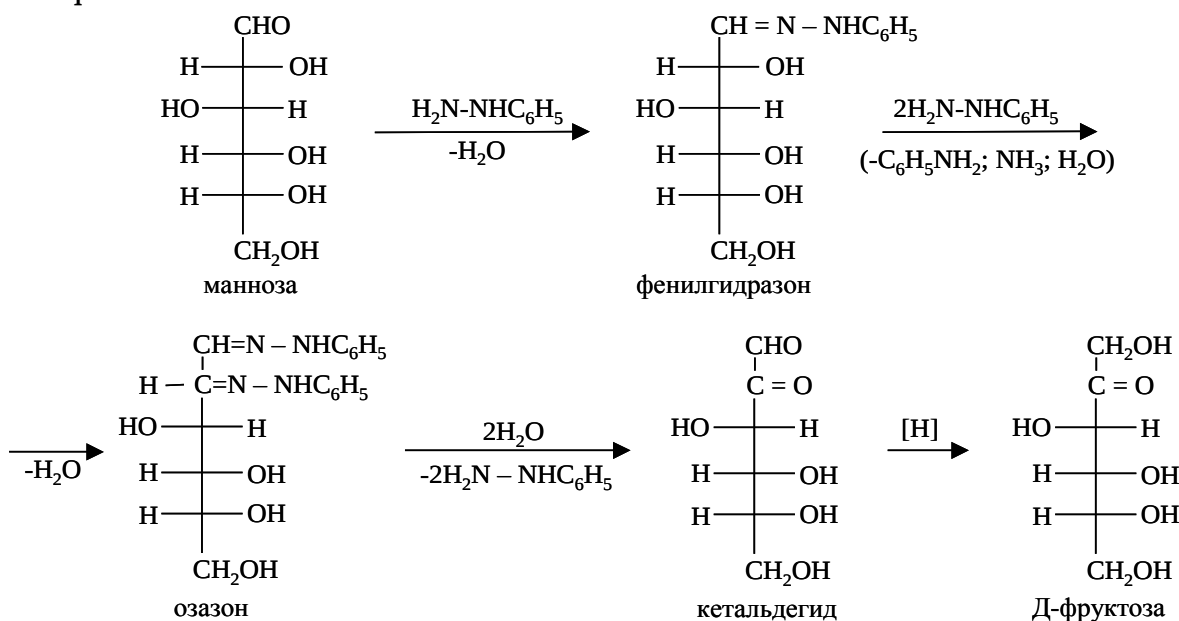
3. Oksinitril sintezi. Bu Reaksiya yordamida quyi monosaharidlardan yuqori monosaharidlar hosil qilish mumkin. Buni gyulkozadan D-geptoza hosil qilish misolida ko`rib chiqamiz:



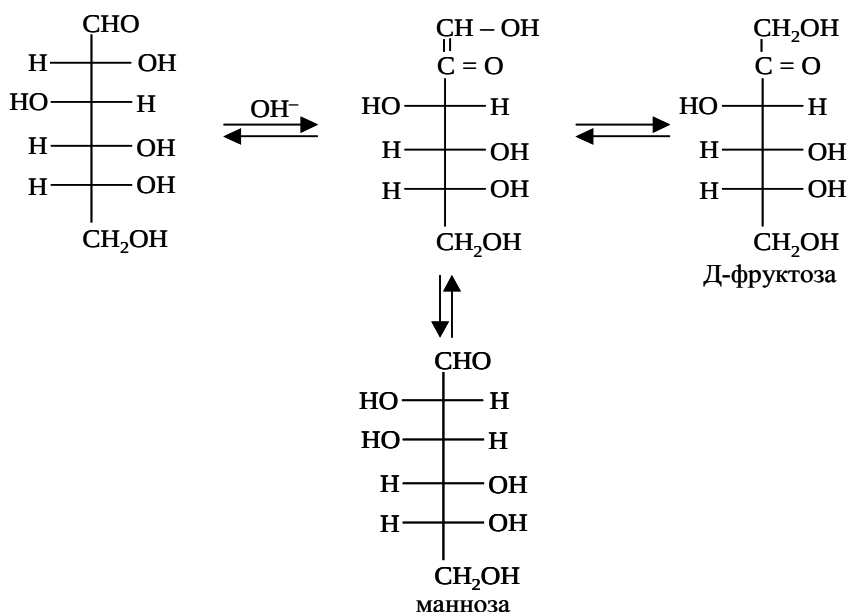
4. Giroksiaminnig ta`siri. Bu Reaksiya yordamida yuqori monosaharidlardan quyi monosaharidlarga o`tish mumkin bo`ladi:



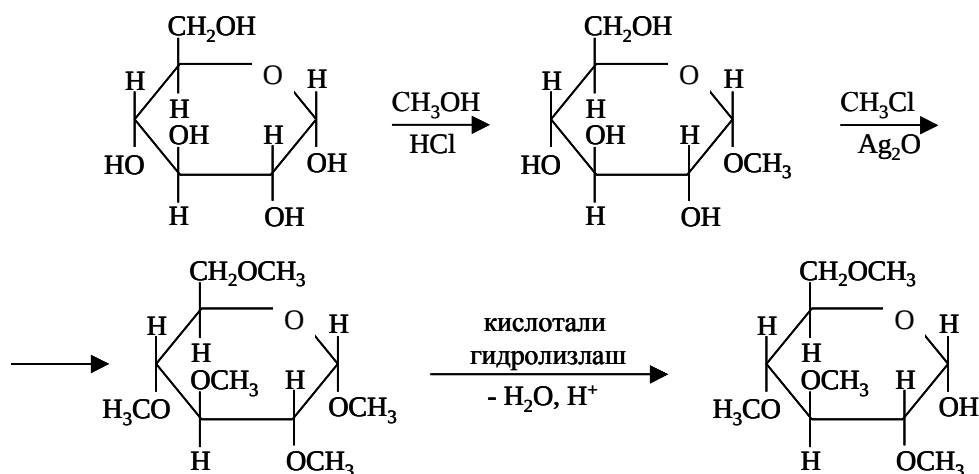
5. Фенилгидразин та'сiri. Bu Reaksiya yordamida al'dozalardan ketozalarni hosil qilish mumkin:



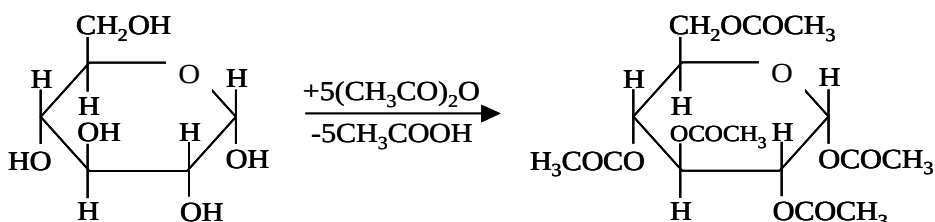
6. Ishqorlar ta'siri. Monosaharidlarga ishqorlar ta'sir ettirilganda izomerlanadilar. Masalan, glyukoza ishqor ta'sirida foruktoza va mannoza izomerlanadi:



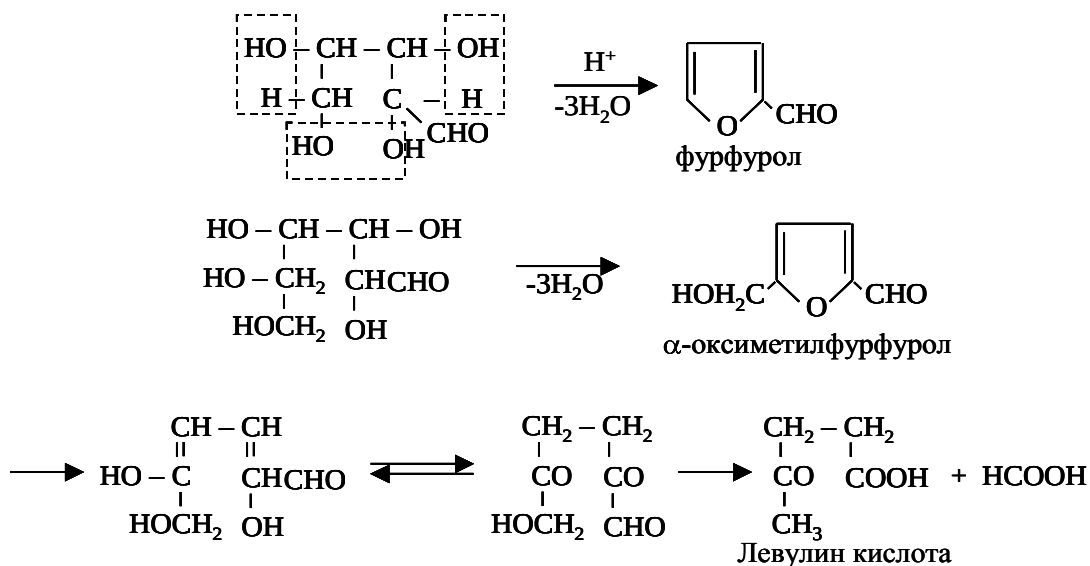
7. Alkillash Reaksiyasi. Monosaharidlar alkillanganda ular yarimatsetallar shaklida Reaksiyaga kirishadilar, ularga metil spirti bilan xlorid kislota aralashmasi ta'sir ettirilganda alkillash glyukozid gidroksili hisobiga boradi. Metil xlorid bilan kumush oksidi aralashmasi ta'sir ettirilganda esa qolgan 4 ta gidroksil guruhi alkillanadi va pentametil-D-glyukozani hosil qiladi.



8. Glyukozaga sirka angidridi bilan ta'sir ettirilganda pentaatsetilgyukoza hosil bo'ladi:



9. Degidratlash Reaksiyasi. Pentozalarga suyultirilgan sulfat kislota qo'shib qizdirilganda furfural, geksozalardan oksimetilfurfural hosil bo'ladi. Oksimetilfurfural beqaror bo'lganligi sababli gidrolizlanib lavulin kislota aylanadi:



10. Monosaharidlarning bigg`ishi. Monosaharidlar fermentlar ishtirokida bigg`iganda oxirigi mahsulot sifatida ishlatilayotgan fermentning turiga qarab etil spirti, atseton, glitserin va boshqa mahsulotlar hosil ulishi mumkin:



Monosaharidlar oziq-ovqat sanoatida ahamiyatga ega.

Ma'ruza matni №17

1.**Mavzu:** Oligo va polisaxaridlar.Qaytaruvchan va qaytaruvchan bo'lmagan disaxaridlar. Tautomeriyasi. Gomo va

2.**Davom etishi.** 2 saot

3.**Maqsad:** Oligo va polisaxaridlar *haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish..*

4.**Rega:**

1.Disaxaridlarning va polisaxaridlarning turkumlanishi, nomlanishi .

2.Qaytaruvchan va qaytaruvchan bo'lmagan disaxaridlar.

3.Kimyoviy xossalari: Gidrolizi, Atsillanishi, Alkillanishi

4. Qaytaruvchan disaxaridlar Siklo-okso tautomeriyasi, oksidlanishi, birikish Reaksiyalari va birikish-agralish Reaksiyalari

5. Alhida namoyandalari:mal'toza, tsellobioza, laktoza,saxaroza.

6.Gomo va geteropolisaxaridlar.

7.Kraxmal(amiloza va amilopektin)

8.TSellyuloza.kimyoviy xossalari:Nitrat, atsetat, ksantogenat, karboksimetiltellyuloza va dietilaminoetiltellyulozaning olinishi.

9.Dekstranlar. Geteropolisaxaridlar.

10 . **Adabiyotlar:** 1.Primuxakmedov I.M.Oganik ximiya, T., "Fan" npshiriyoti, 2006 y.

2. CHernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.

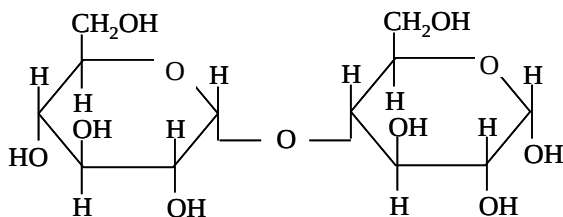
"Organicheskaya ximiya"

t. 1, 1993 g., t.2,1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

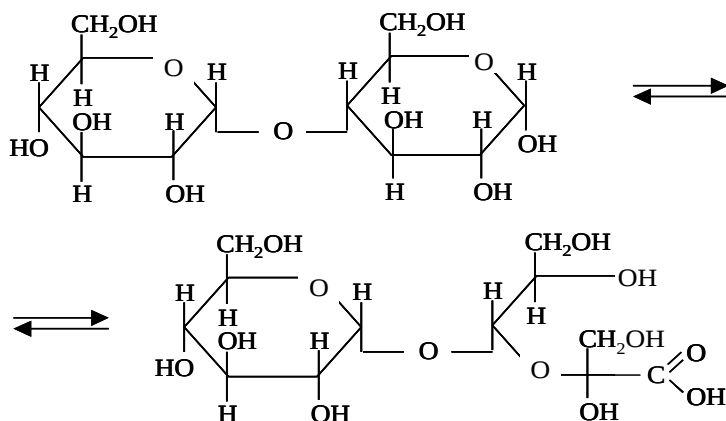
Oligosaharidlar. Disaharidlar.

Disaharidlar (biozlar) gidrolizlanganda ikki molekula monosaharidlarni hosil qiladilar. Disaharidlar ikkiga – qaytariladigan va qaytarilmaydigan disaharidlarga bo'linadilar.

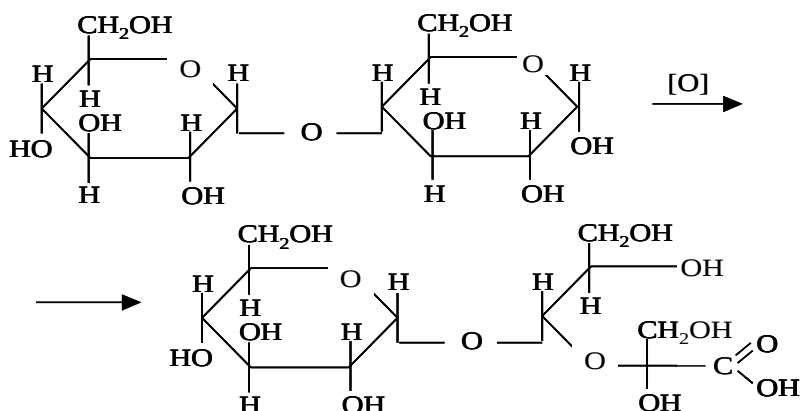
Qaytarilmaydigan disaharidlarga tregaloza (qo'ziqorin shakari) misol bo'ladi. Bu disaharid tautomeriyaga uchramaydi. Chunki efir bog'i ikkita glyukozid gidroksili hisobiga hosil bo'lgan.



Qaytariladigan disaharidlarga mal'toza misol bo'ladi (solod shakari):



Mal'toza tautomeriyaga uchray oladi. Chunki efir bog' hosil bo'lishida faqat bitta glyukozid gidroksili ishtirok etadi. U ochiq aldegid guruhini saqlaydi. SHuning uchun karbonil' guruhi uchun xos bo'lgan Reaksiyalarni barchasiga kirisha oladi.



Disaharidlar orasida saharoza (qand lavlagi shakari, shakar-qamish shakari) tabiatda keng tarqalgan. U qand lavlagidan (quruq lavlagidan tarkibida 28% gacha saharoza bor), shakar-qamishdan olinadi. Saharoza fruktoza bilan glyukozadagi

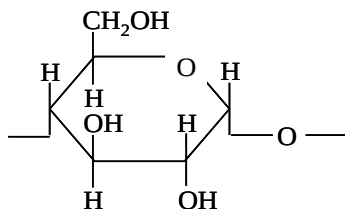
glyukozid gidroksillari hisobiga suv chiqib ketishi natijasida hosil bo'lgan qaytarilmaydigan disaharid:

Saharoza gidrolizlanganda glyukoza va fruktoza hosil qiladi. O'ngga buruvchi saharoza gidrolizlanganda burchagini o'zgartiradi va chapga buruvchi fruktoza va o'ngga buruvchi glyukoza aralashmasi hosil bo'ladi. Bu xodisaga inversiya deyiladi. Hosil bo'lgan aralashmani esa – sun'iy asal yoki invert shakar deyiladi. Inversiya katalizatori bo'lib fermentlar va kislotalar xizmat qiladi.

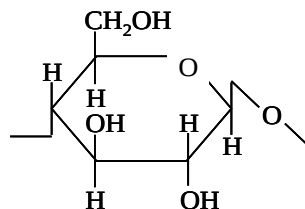
SHakarga o'xshamagan polisaharidlar

SHakarga o'xshamagan disaharidlardan kraxmal va tsellyuloza tabiatda keng tarqalgan. Ular glyukoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Polisaharidlarning molekulasini hosil bo'lishida glyukozid va uglevodorodlardagi gidroksil guruhlari ishtirok etadi. Ayrim hollarda oltinchi gidroksil ham qatnashishi mumkin.

Kraxmal va tsellyuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ yoki $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ umumiy formula bilan ifodalanadi.



Kraxmal elementlar
zvenosining tuzilishi

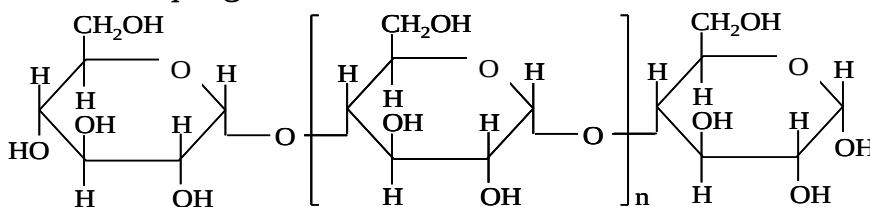


Qelluloza elementlar
zvenosining tuzilishi

Kraxmal o'simliklar (kartoshka, don mahsulotlari va boshqalar) da yig'ilgan. Texnikada kartoshkadan olinadi. Oq kukun modda. Qaytaruvchanlik xususiyatiga ega emas. Kraxmal gidrolizlanganda eriydigan kraxmal dekstrinlar mal'toza hosil bo'ladi. Katalizator sifatida solod fermenti ishlatilsa mal'toza, sulfat kislota ishlatilsa glyukozaga gidrolizlanadi.

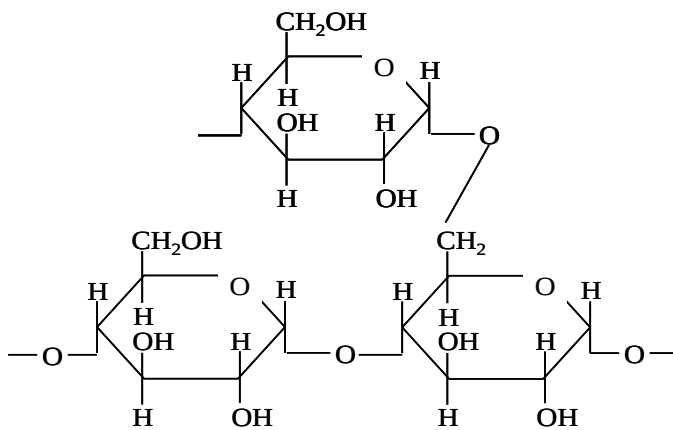
Kraxmal ikkita polisaharid – amiloza (20 – 30%) va amilopektin (70 – 80%) dan tashkil topgan.

Amiloza 1,4-bog' bilan bog'langan bir necha yuz glyukoza qoldig'idan tashkil topgan va tarmoqlangan emas:



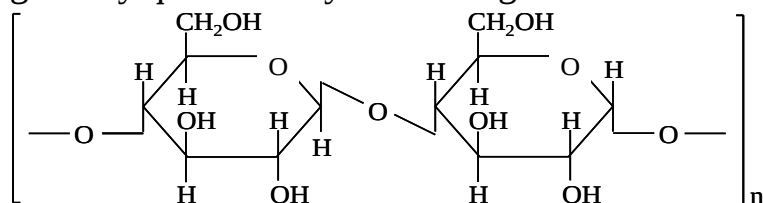
Amilopektin yuksak darajada tarmoqlangan molekula bo'lib, 20 dan 25 tacha α -1,4-bog' bilan bog'langan glyukoza qoldig'idan tashkil topgan, ayrim zanjirlari α -1,6-bog'lar bilan bog'langan.

Amilopektin molekulasining tuzilishi.



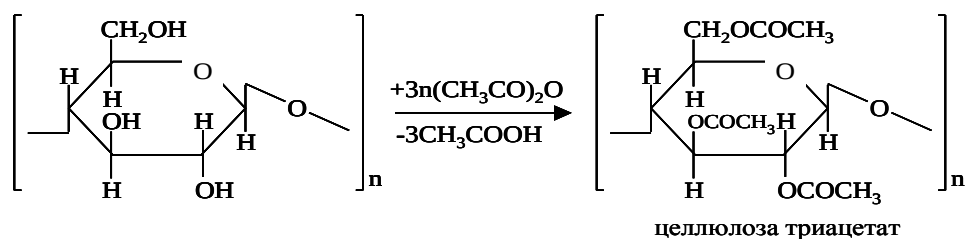
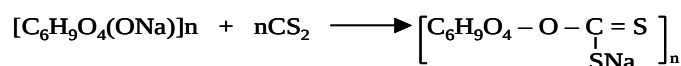
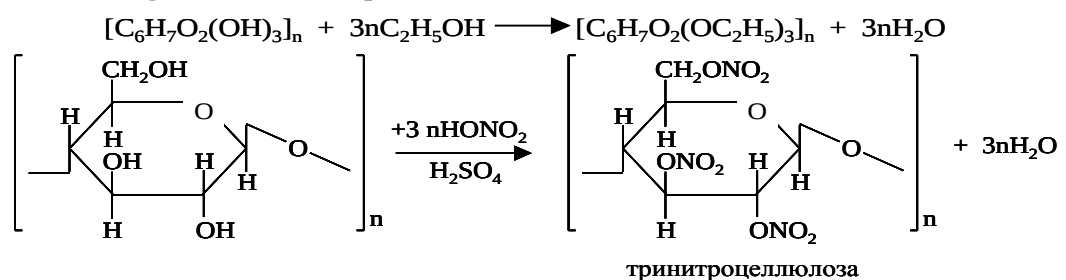
Kraxmal oziq-ovkat mahsulotlari tarkibiga kiradi. Elimlar tayyorlashda, glyukoza olishda ishlatiladi.

TSellyuloza. TSellyuloza tabiatda keng tarqalgan. O`simlik to`qimlari tsellyulozadan tashkil topgan. Paxta, fil`tr qog`oz tarkibida 96% gacha tsellyuloza bo`ladi. YOg`ochning asosiy qismini tsellyuloza va lignin tashkil etadi:



TSellyuloza gidrolizlanganda oraliq mahsulot orqali glyukoza hosil bo`ladi. TSellyuloza SHveytser reaktivi (mis oksidining ammiakdagi eritmasi)da, rux xloridning to`yinmagan eritmasida, kontsentrangan sulfat kislotada eriydi.

TSellyulozadagi bir, ikki yoki uch gidroksil guruhini turli funksional` guruhlarga almashtirib uning efirlarini, nitrotsellyuloza, atsetat tsellyuloza va tsellyuloza ksantogenatini hosil qilish mumkin:



Tirnitrotsellyuloza tutuinsiz porox tayyorlashda, dinitro- va nitro tsellyulozalar (koloksilin) esa nitrolaklar tayyorlashda, koloksilin bilan kanfora aralashmasi (1/3 nisbatda) tselluloid deb atalib, kinolentalar, qo`g`irchoqlar tayyorlashda ishlatiladi. SHuning uchun tsellyuloza xalq xo`galigida katta ahamiyatga egadir.

Nazorat savollari

1. Karbonsuvlarning tirik organizmlar hayotiy faoliyatidagi roli nimalardan iborat?
2. Ketoza va al`dozalarni qaysi Reaksiyalar yordamida farqlash mumkin?
3. Karbonsuvlarni D- va L- qatorlari bir-biridan nimalar bilan farqlanadi?
4. Fruktozaning piranoza holidagi kimyoviy formulasini yozing.
5. Disaharidlar kimyoviy xossalriga qarab qanday sinflarga bo`linadi? Misollar keltiring.
6. Polisaharidlar tarkibiga qarab qanday sinflarga bo`linadi?
7. Atsetiltsellyuloza va uni ishlab chiqarish haqida nimalar bilasiz?
8. Pektin moddalar haqida nimalar bilasiz?

Tayanch so`z va iboralar

Karbonsuvlar, monozalar, aldoza, ketoza, glyukon kislota, yarimatsetal, mutarotatsiya, antipod, furanoza, piranoza, shakar kislota, pentit, geksit, askorbin kislota, bigg`ish, epimerizatsiya, epimer, qaytaruvchan disaharidlar, qaytarmas disaharidlar, invert shakar, polisaharidlar, gomopolisaharid, pentozalar, dekstrin, ishqorli tsellyuloza, peroksilin, koloksilin, pektin moddalar, galaktan, araban.

Ma'ruza matni №18

1.**Mavzu:** Terpenlar va steroidlar. Turkumlanishi, tuzilishi va kimyoviy xossalari. Lipidlar.

2.**Davom etishi.** 2 saot

3.**Maqsad:** Terpenlar, steroidlar va lipidlar *haqida tushunchalarni talabalarda shakllantirish..*

Rega:

1. Alifatik terpenlar (geraniol, tsitral')
 2. Monosiklik terpenlar. TSimol, limonen, mentol (olinishi, oksidlanishi va eterifikatsiyalanishi) mentol konformatsiyasi.
 3. Bisiklik terpenlar. α - i β -Pinen, kamfora, stereoizomerlar kanformatsiyasi. α -pinendan olinishi. Bromkamforaning olinishi.
 4. Diterpenlar. Retinol(oksidlanishi)
 5. Triterpenlar (skvalen)
 6. Tetraterpenlar (β -karatin)
 7. Steroidlar klassifikatsiyasi va nomenklaturasi
 8. Estrogen gormonlar(estradiol, estron, estriol)
 9. Estronning kimyoviy xossalari.
 10. Anrogen gormonlar (andresteron. testosteron)
 11. Kortikosteroidlar(kortikosteron, prednizalon, gidrokortizon)
 12. O`t kislotalari(xol kislotasi)
 13. Sterinlar(xolesterin, ergosterin)
 14. Kardenidlar(digitoksigenin, strofantidin, lantozid A)
7. . **Adabiyotlar:** 1.Primuxakmedov I.M.Oganik ximiya, T., "Fan" npshiriyoti, 2006 y.

2. CHernix V.P., Ziminkovskiy B.S., Gritsenko I.S.
"Organicheskaya ximiya"
t. 1, 1993 g., t.2,1995g. t.3, 1998g., X., «Osnova».

TERPENLAR

Alisiklik birikmalar qatoriga terpenlar deb ataluvchi tabiiy birikmalarning katta guruhi mansubdir. Bu guruh uglevodorodlari $(C_5H_8)_{2n}$ umumiy formula bilan ifodalanadigan moddalarni terpenlar, $C_{15}H_{24}$ - seskviterpenlar, $C_{20}H_{32}$ - diterpenlar, $C_{30}H_{48}$ -triterpenlar, $C_{40}H_{64}$ -tetraterpenlar deb ataladi va x.k. Bu moddalarni barchasi «izopren qoidasi» bo'yicha tuzilgan bo'lib, har qaysi birikma molekulasini n ta izopren bo'lagidan tashkil topgan deb qarash mumkin.

Terpen uglevodorodlaridan ularning hosilalari – spirtlar, karbonil birikmalar va boshqalar hosil qilinishi mumkin.

Terpenlar, seskviterpenlar va diterpenlar o'simlik efiri mumlarining asosiy qismini tashkil etadilar. Triterpenlar sanoinlar tarkibida, tetraterpenlar esa tabiatda ko'p uchraydigan karatinoidlar tarkibida bo'ladi.

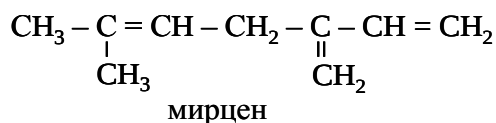
Tuzilishiga ko'ra hamda molekulasidagi sikllarning soniga ko'ra terpenlar to'rt guruhga bo'linadilar:

- 1) ochiq zanjirli terpenlar (molekulasida ikkita yoki uchta qo'shbog' bo'ladi);
- 2) bir halqali terpenlar (molekulasida bitta halqa va ikkita qo'shbog' bo'ladi);
- 3) ikki halqali terpenlar (molekulasida ikkita halqa va bitta qo'shbog' bo'ladi);
- 4) uch halqali terpenlar (molekulasida uchta halqa bo'ladi)

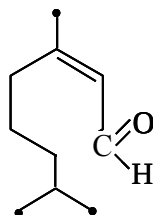
Terpenlar tabiatda ignabargli daraxtlarning sharbati va qatronida, shuningdek, qator o'simliklarning efir moylarida uchraydi. Efir moylari kimyoviy gihatidan bir xil emas. Efir moylari tarkibida terpenlar bilan bir qatorda spirtlar, aldegid, keton va boshqa organik birikmalar ham mavjud bo'ladi.

Ochiq zanjirli terpenlar

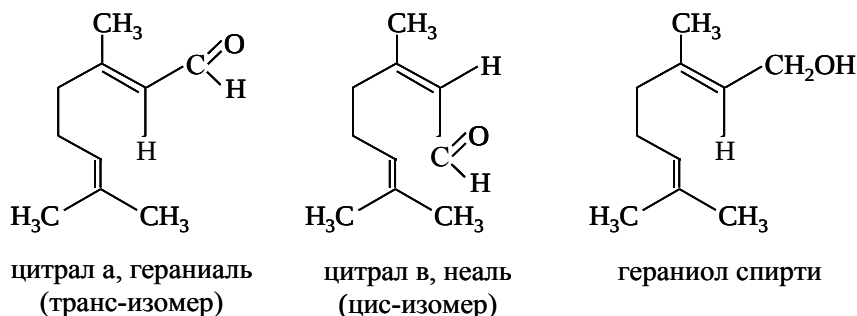
Ochiq zanjirli terpenlarga xmel moyida uchraydigan mirtsen, atirgul moyida uchraydigan geraniol spirt, marvaridgul hidini eslatadigan linalool spirt, evkalipt moyida bo'ladigan tsital' va boshqalar misol bo'ladi:



TSital' $C_{10}H_{16}O$ – asiklik monoterpen bo'lib, uning uglerod skleti «boshi», «dumiga» tipi bo'yicha birikkan ikkita izopren qoldig'idan tuzilgan:



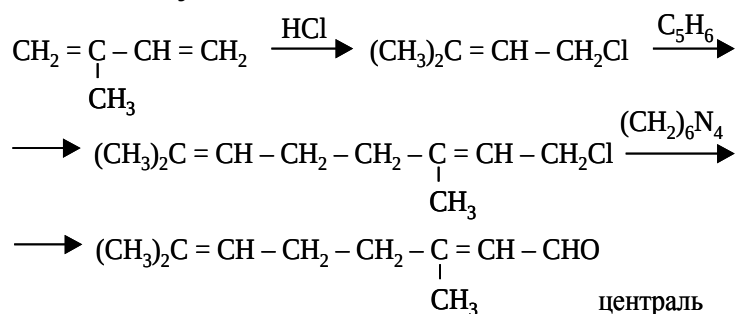
TSitral' ko'pchilik efir moylarida uchraydi. U, ayniqsa, limon moyida ko'p miqdorda bo'ladi. TSitral' uchun geometrik izomeriya mavjud bo'lib, uning ikkita π -diastereoizomeri – tsital' va vitral' ma'lumdir.



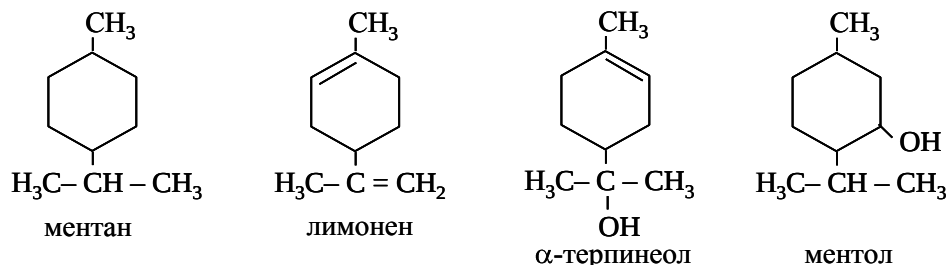
TSitral' geraniol spirting oksidlanish mahsuloti hisoblanadi. TSitral' o'tkir limon xidli moy bo'lib, tibbiyotda ko'z kasalliklarini davolashda, og'riqni qoldiruvchi va yallig'lanishni davolovchi vosita sifatida qo'llaniladi. Undan tashqari, u parfyumeriyada keng ishlatiladi. U darmondorini olishda dastlabki modda bo'lib xizmat qiladi.

Keyingi yillarda tsitralni sintetik usulda olish yo'llari yaratildi. Bu usullardan seskvi va, umuman, politerpenlar olishning eng oddiysi izoprenni uning gidroxloridi bilan telomerlash Reaksiyasi hisoblanadi.

Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



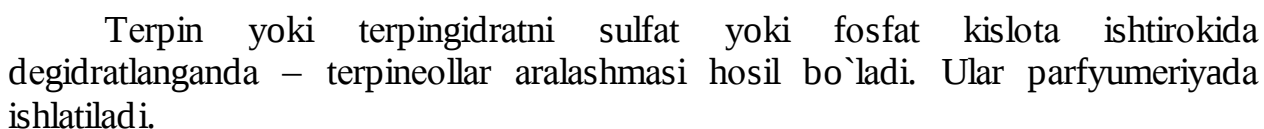
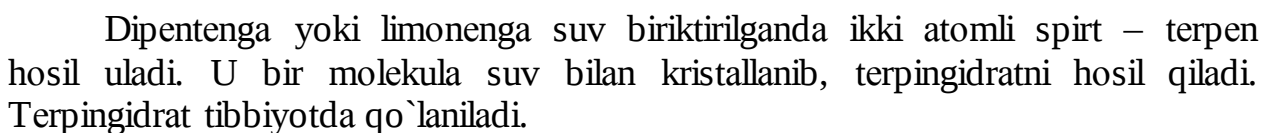
Bir halqali terpenlarni mentanning hosilasi deb qarash mumkin. SHuning uchun ularni mentan qator terpenlari deb ataladi:



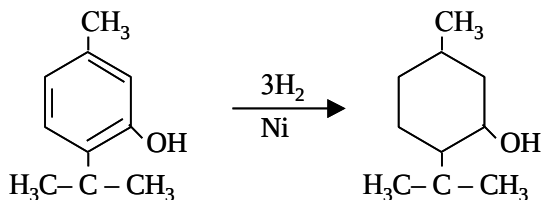
Bu guruh terpenlaridan tabiatda limonon uglevodorodi, terpionel va mentol spirtlari keng tarqalgan.

Linonen molekulasida ikkita qo'sh bog' bo'lib, ulardan biri halqadir. Birinchi qo'sh bog' birinchi va ikkinchi uglerod atomlari orasida, ikkinchisi esa yon zanjirda goylashgan.

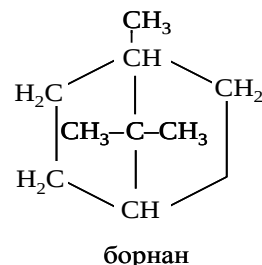
Dipenten platina yoki palladiy katalizatorligida disproportsiyalanganda aroiatik uglevodород – tsinolin, shu katalizatorlar ishtirokida gidrogenlanganda esa mentanni hosil qiladi.



Yalpiz moyi tibbiyot va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladigan mentolni saqlaydi. U 42⁰S da suyuqlanadi va yalpiz xidiga ega. Mentolni timolni gidrogenlab olish mumkin:



Ikki halqali terpenlar uch guruhga – karan, pinan va bornan qator terpenlarga bo`linadilar:



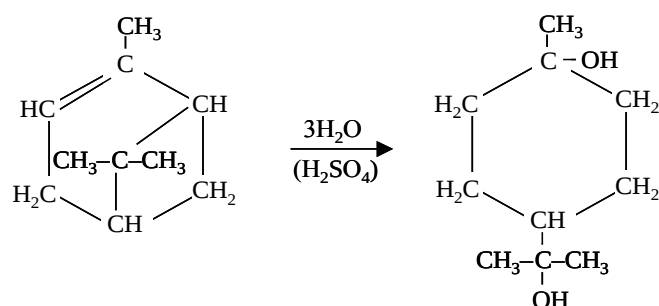
Ikki halqali terpenlarning eng ahamiyatlisi – pinan guruhiga kiradigan pinenlardir.

Pinen – qo'shbog'ning goylashuviga ko'ra α - va β -pinenlar mavjud bo'lib, ular terpentin moyining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Pinen skipidarlarning asosiy qismini tashkil etadi. U 156°S qaynaydi.

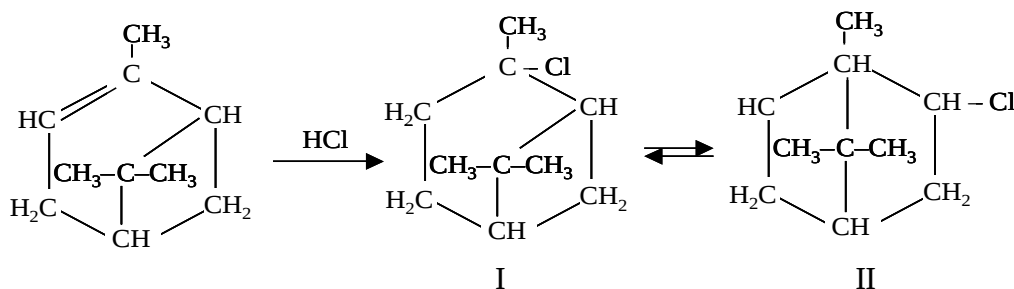
Skipidar igna bargli daraxtlar qatronidan haydash orqali olinadi. Skipidar erituvchi sifatida terpingidrat va kanforani olishda ishlatiladi.

Pinen Reaksiyalar vaqtida izomerlanib ketadi yoki uning haqasi ochiladi.

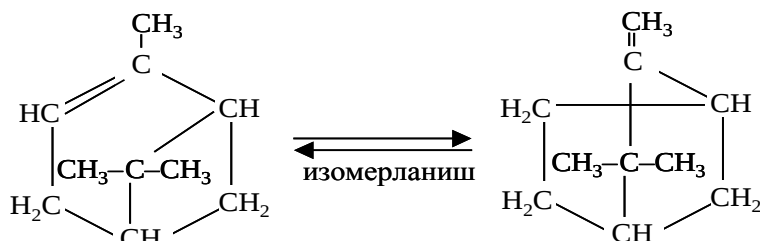
1. Pinenga sulfat kislota ishtirokida suv biriktirilganda terpingidratni hosil qiladi.



2. Pinenga past haroratda vodorod xlorid bilan ta'sir etilganda juda ham beqaror bo'lgan pinengidroxlorid (I) hosil bo'ladi. U oddiy haroratda borxilxloridga (II) o'tadi:

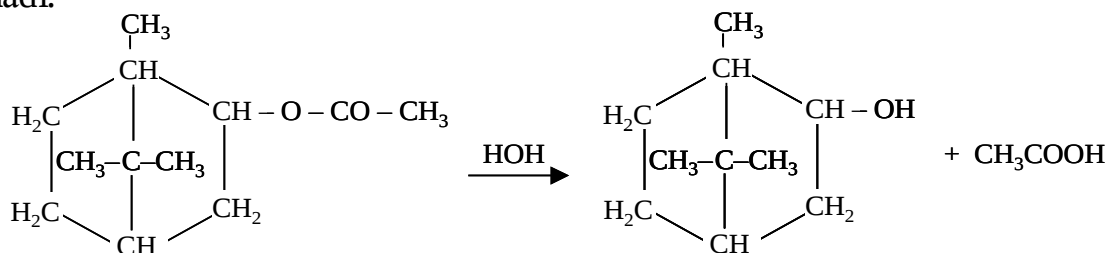


3. Pinen bug'i katalizator ustidan o'tkazilganda kamfen hosil qilib izomerlanadi:

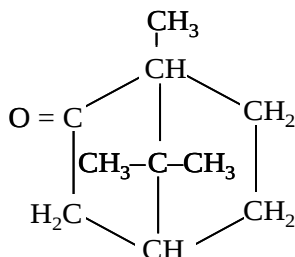


Kamfan guruhiga kiruschi ikki halqali terpenlarning muhim vakili borneol spirti hisoblanadi. Borneolni kamfora daraxti efiri moyidan olinadi.

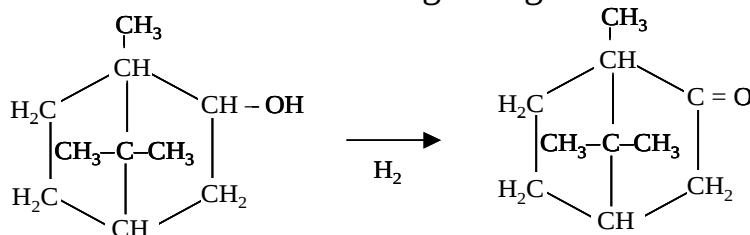
Paxta daraxti moyida bornilatsetat (I) bo'ladi. Uni gidrolizlab borneol (II) olinadi.



Kanfora. Kimyoviy gihatdan kamforaning kislorodli hosilasi – ikki halqali ketondir:



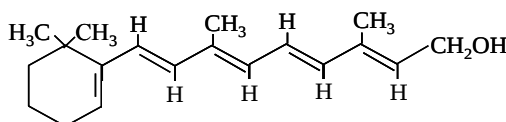
Kanfora – 179⁰S da suyuqlanadigan kristall modda. O`ziga xos xidga ega. Skipidarlardan olinishi mumkin. Borneolni degidririlaganda ham hosil bo`ladi:



Kanforani kamfenni oksidlab ham olish mumkin.

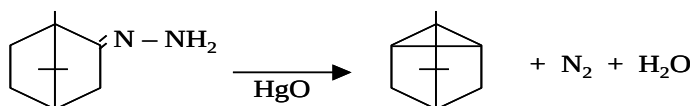
Kimyoviy o`zgarishlar vaqtida Kanfora ketonlar xossalarini takrorlaydi. Kanfora tselluloid ishlab chiqarishda, poroxlarga barqarorlovchi qo`shimcha sifatida va tibbiyotda ishlatiladi.

4. Diterpenlar. Diterpenlarga A₁ darmondori yoki retinol misol bo`ladi. A<sub>1</sub> darmondori o`sinh, rivoglanish darmondorisi hisoblanadi. Tabiiy A₁ darmondorining yon zanjiri boshidan oxirigacha transkonfiguratsiyaga ega:



A₁ darmondori o`simliklarda tayyor holda saqlanmaydi. U sutda, saryog`da, tuxim sarig`ida, ayniqsa baliq moyida va hayvonlar gigarida ko`p miqdorda bo`ladi. Toza A<sub>1</sub> darmondori moylarda oson eriydigan, sariq rangli kristall modda. Ovqatda A<sub>1</sub> darmondori etishmaganda organizmning o`sishi, rivoglanishi to`xtaydi, kishi vazni kamayib ketadi, ko`zning muguz pardasi – eng ustki tiniq pardasi qovgirab qoladi, kasalliklarga qarshilik ko`rsatish qobiliyati susayadi. A<sub>1</sub> darmondori etishmaganda shabko`rlik boshalanadi.

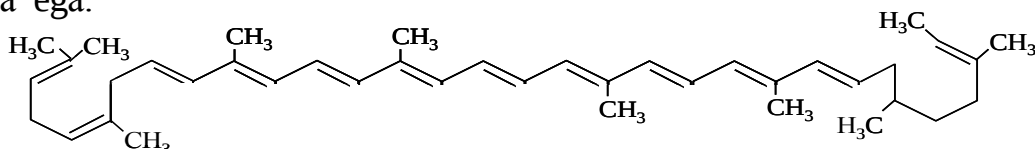
5. Triterpenlar. Triterpenlarga trisiklen misol bo`ladi. Trisiklen kamfora gidrozonini oksidlash orqali hosil qilinadi:



Tetraterpenlar (karatinoidlar). Tetraterpenlar guruhiga tabiiy birikmalar – karatinlar mansubdir. Ularga sterinlar, ayrim darmondorilar va gormonlar ham yaqin turadilar.

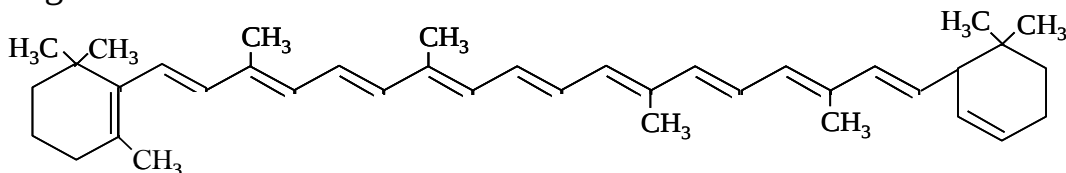
Karotinoidlar – tabiiy pigmentlar –boʻlgan moddalar boʻlib, tuzilishi gixatdan sabzi va boshqa oʻsimliklarda, shuningdek karotinoidlar odatda murakkab aralashmalar xolida uchraydi. Karotinoidlar molekulasida qator oralatma qoʻsh bogʻlar boʻlishi sababli ular polienlar turkumiga kiritiladi. Karotinoidlarga uglevodorodlar, ularning oksi- va okso hosilalari, oksi hosilalarining efirlari hamda kislotalar sinfiga kiradigan 60 dan ortiq moddalar kiradi.

Karitinlar $C_{40}H_{55}$ formula bilan ifodalanadilar. Masalan, dikroin quyidagi tuzilishga ega:



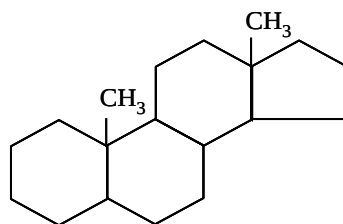
Likolin pomidorning rangini hosil qiladigan pigmentdir.

Karotin birinchi marta 1831 yilda qizil kristall holida sabzidan agratib olingan. U koʻpchilik mevalarda, sutda, sariyogʻ tarkibida uchraydi. Sabzidan agratib olingan sof modda boʻlmay α -, β - va γ -karotinlar aralashmasidan iborat boʻladi. Aralashmada β -karotinning miqdori 85% ni tashkil etadi. U quyidagi tuzilishga ega:



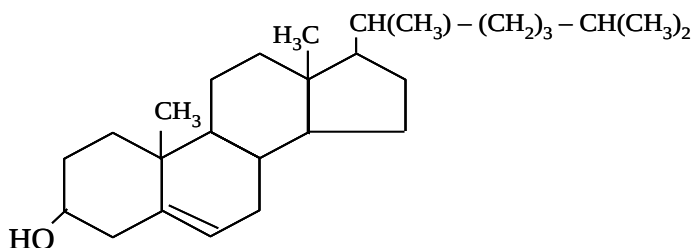
Karotinning ahamiyati juda katta boʻlib, ular organizmda karotinaza fermentlari taʼsirida A_1 darmondorini hosil qiladilar.

6. Steroidlar. Steroidlar quyidagi keltirilgan polisiklik sistemaning hosilalari boʻlib, ularga xolesterin, oʻt kislotalari, xinriy gormonlari, adenokortinoid gormonlar, D darmondori va ayrim yurak zaharlari misol boʻladi.



Steroidlarni nomlash uchun maʼlum qoidalar ishlab chiqarilgan boʻlib, ular biokimyo kursida oʻrganiladi.

Xolesterin barcha xonzotlarning toʻqimalarida, ayniqsa nerv toʻqimalarida koʻp miqdorda uchraydi. Xolesterin biologik membranalar tarkibiga kiradi. U birinchi marta oʻt toshidan agratib olingan (grekcha chole – oʻt degan maʼnoni anglatadi). U quyidagi tuzilishga ega:



O't toshi xolesteringa ayniqsa boy bo'ladi. Xolesterin molekulasida 8 ta xirallik markazi bo'lib, uning $2^8=256$ ta stereoizomerlari bo'lishi mumkin. Ulardan faqat bittasi tabiiy xolesterindir. Xolesterin o't kislotalari va ginsiy gormonlar biosintezida oraliq modda bo'lib xizmat qiladi. Qonnig tarkibida xolesterinmiqdori ko'payishi arterosklerozning boshlanayotganligidan dalolat beradi.

D darmondori. Raxmit kasalligining rivoglanishi oldini oladigan, tuzilishi gihatdan bir-biriga yaqin bo'lgan bir necha moddalar bo'lib, ular D_2 darmondori guruhiga biriktirilgan. D_2 darmondori eng ahamiyatli bo'lib, tibbiyotda keng qo'laniladi. D_2 darmondori sutda, saryog'da, tuxum sarig'ida, ayniqsa baliq moyida eng ko'p bo'ladi. Uni ergosteriyaga ul'trabinafsha nurlar ta'siri ettirib olish mumkin. SHuning uchun inson terisi ul'trabinafsha nurlar bilan nurlanganda ham undagi ergosterin D_2 darmondoriga yoki unga yaqin moddalarga aylanadi deb faraz qilinadi.

Tayanch so'z va iboralar

Terpenlar, seskviterpenlar, diterpenlar, triterpenlar, politerpenlar, atirgul moyi, alifatik, monosiklik, bisiklik terpenlar, mirtsen, atsimen, geraniol spirt, linalool spirt, tsitral, ionon, limonen, tsimol, mentan, terpin, mentol, karan, pinan, kamfan, kanifol, borneol spirt, karotinoidlar, likopin, vitamin A.

Nazorat savollari

1. Qanday birikmalar terpenlar deyiladi?
2. Alifatik terpenlarga qanday birikmalar kiradi va ular qaerlarda ishlatiladi?
3. Monosiklik terpenlar asosan qanday birikma hosilasi deb qaraladi?
4. Monosiklik terpenlarga qanday birikmalar kiradi?
5. Bisiklik terpenlar qanday guruhlarga bo'linadi?
6. Karotinoidlar nima? Ularning oddiy vakillariga qanday birikmalar kiradi va qaerlarda uchraydi?
7. Karotinlarning likopin molekulasidan farqi nima?