

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
NAVOIY KON-METALLURGIYA KOMBINATI
NAVOIY DAVLAT KONCHILIK INSTITUTI

«Organik kimyo» fanidan

MA'RUZALAR
TO'PLAMI
(1-qism)

5522400 – «Kimyoviy texnologiya» yo'nalishi talabalari
uchun mo'ljallangan

Navoiy-2011 y

Ushbu ma`ruza matn organik kimyo fanidan taxsil olayotgan 2- bosqich bakalavriat talabalariga mo'ljallangan bo'lib namunaviy dasturga muvofiq B5522400 – kimyoviy texnologiya yo'nalishlarida taxsil olayotgan talabalar foydalanishlari uchun tayyorlangan.

Institut o`quv-uslubiy kengashi (_____ 2011y) yig'ilishida muhokama qilingan va nashr etishga ruxsat etilgan.

Tuzuvchi: texnika fanlari nomzodi, Vapoyev H.M.

Taqrizchilar: texnika fanlari nomzodi, dotsent Nurmurodov T.I.
biologiya fanlari nomzodi, dotsent Xo`jjiyev S.O.

1-ma`ruza. Organik kimyo fani. Organik moddalarning xom ashyo manbalari. Organik birikmalarning asosiy turlari. O`zbekistonda organik moddalar kimyosi rivojlanishi va mamlakat iqtisodiyotida organik moddalar texnologiyasining ahamiyati.

REJA.

1. Kirish. Organik kimyo fani.
2. Organik moddalarni o`rganishdagi dastlabki nazariyalar.
3. Organik moddalarning xom ashyo manbalari.
4. Organik birikmalarning asosiy turlari.
5. O`zbekistonda organik moddalar kimyosi rivojlanishi va mamlakat iqtisodiyotida organik moddalar texnologiyasining ahamiyati.

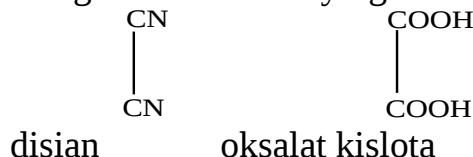
Organik ximiya fani. Organik ximiya –organik moddalarni tashkil qiluvchi uglerod birikmalarining ximiyasini o`rganuvchi fandir.

Organik moddalar kishilarga qadimdan ma`lum, ular organik bo`yoqlarni (alizarin, purpur, indigo), uzum sharbatini bijg`itib sirka hosil qilishni, o`simliklardan shakar, moy olishni, eglarni ishqorlar bilan qaynatib sovun hosil qilishni bilganlar va bu moddalardan foydalanganlar. Ammo uzoq vaqtgacha organik moddalar aralashma holda ishlatilib kelingan. XIX asrga kelib arab alximiklari sirkadan sirka kislotani, musallas ichimligidan etil spirtini sof holda ajratib olishga muvassar bo`ldilar. XVI asrda etil spirtini sul`fat kislotasi bilan ishlash natijasida etil efir olindi. Organik moddalarni sof holda olish va ularni o`rganish XVIII asrning oxiri va XIX asrning boshlariga kelib kuchaydi.

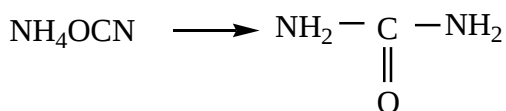
Atoqli shved ximigi I.Berselius (1779-1848) «o`simlik va hayvon organizmlarida hayot mavjud ekan, ularda moddalarning sintezi jonsiz tabiatdagiga qaraganda boshqacha bo`lib, qandaydir «hayotiy kuch» ning ta`sirida sodir bo`ladi»deydi.

Shu davrda bir guruh ximiklar Berselius izidan borib fanda vitalistik (latinchasi vita suzi «hayot» va «kuch» demakdir) oqim kelib chiqadi. Bu oqim tirik tabiatdagi moddalarni laboratoriya sharoitida sintez qilib bo`lmaydi, degan idealistik ta`limotni olg`a surib, ximiya fanining taraqqiyotiga to`sqinlik qildi.

1824 yilda Berseliusning shogirdi, nemis ximigi F.Vyoler laboratoriya sharoitida disianidan o`simlik organizmida uchraydigan oksalat kislotani oladi:



Ayniqsa F.Vyolerning 1828 yili oddiy anorganik tuz-ammoniy sianitdan hayvon organizmida hosil bo`ladigan mochevinani sintez qilishi vitalistik ta`limotga juda katta zarba berdi.



Ammoniy sianat mochevina

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

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

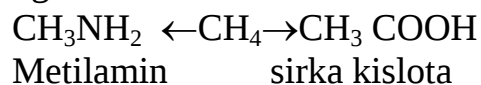
Organik moddalar tarkibida uglerod elementi albatta bo'lishi XVII asrda uzil kesil isbotlandi. Shu bilan birga ko'pchilik organik birikmalar tarkibida uglerod elementidan tashqari vodorod, kislorod, azot va boshqa elementlar borligi aniqlandi.

1861 yili Qozon universitetining professori Aleksandr Mixaylovich Butlerovning organik moddalarning ximiyaviy tuzilish nazariyasini yaratishi organik ximiyaning rivojlanish tarixida olamshumul ahamiyatga ega bo'ldi.

A. M. Butlerov o'zining «Organik ximiyaning to'liq o'rganishga kirish» degan kitobida uglerod birikmalari anorganik birikmalarga nisbatan beqaror ekanligini, uglerod boshqa elementlar bilan birikib xilma-xil birikmalar hosil qilishini, uglerodli ko'pchilik birikmalar bir xil empirik formulaga ega bo'lib, tuzulishi va xususiyatlari jihatdan farqlanishini ko'rsatib berdi va bu hodisani izomeriya deb atadi.

Uglevodorodlarda vodorod atomlari boshqa elementlarning atomlariga almashinib yangi birikmalar hosil qilishi mumkin. Shu sababli organik ximiyaning ba'zan uglevodorodlar va ularning hosilalari ximiyasi deb ham ataydilar.

Uglerod birikmalari hosilalarining ximiyaviy xususiyatlari ulardagi funksional gruppalarining xossalari bog'liq. Masalan, metanda vodorodning bitta atomi aminogruppa-NH₂ ga o'rin almashgan bo'lsa, bu birikma asos xususiyatlariga, karboksil gruppasi -COOH ga o'rin almashgan bo'lsa kislota xususiyatlariga ega bo'ladi:



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

Organik ximiya fani biologiya, medisina, agroxiimiya, o'simlik moddalar ximiyasi, o'simlikni muhofaza qilish va boshqa fanlar hamkorligida rivojlanmoqda.

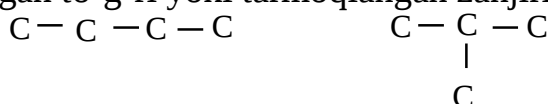
Organik ximiya fanining yutuqlaridan xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida foydalanilmokda. Ximiya sanoatida plastmassalar, organik shisha va sintetik tolalarni sintez qilish sanoatning avtomobilsozlik, samolyotsozlik, elektr, radio, to'qimachilik kabi tarmoqlarning rivojlanishiga katta hissa qo'shmoqda. Sintetik materiallar o'zining chidamliligi jihatidan metall va boshqa qurilish materiallaridan ustun va arzon turadi. Qishloq xujalik ekinlari hosildorligini

oshirishda, zararkunanda va kasalliklarga qarshi kurashishda, sanoatda olinayotgan organik preparatlardan insekticid, fungicid, gerbicide va defoliant hususiyatiga ega bo'lgan moddalar katta rol o'ynamoqda.

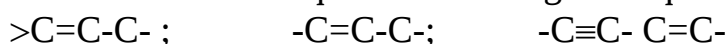
Organik himiya organik moddalarning asosiy manbalarini-toshkumir, neft, tabiiy gazlar, o'rmon va qishloq xo'jalik mahsulotlarini qayta ishlash yo'li bilan xalq xo'jaligi uchun yoqilg'ilar, bo'yoqlar, portlovchi moddalar, dori- darmonlar, sun'iy ipak tolalar, o'g'itlar va boshqa kerakli mahsulotlar etkazib beradi. Paxta tolasini qayta ishlash, sun'iy ipak tolalarini olinishi, kapron, neylon, va lavsan kabi sintetik tolalarning olinishi organik ximiyaning to'qimachilik sanoatiga ko'shgan katta hissi bo'ldi.

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

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

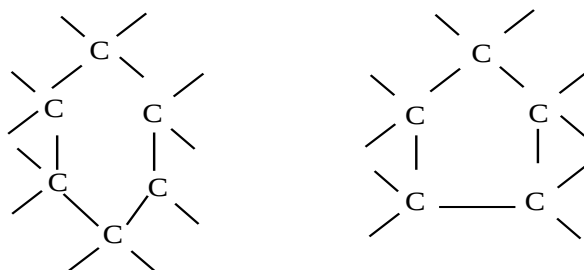


Aciklik birikmalar to'yingan va to'yinmagan birikmalarga bo'linadi. To'yinmagan birikmalarda uglerod atomlari o'zaro qo'sh va uch bog'lar orqali birikkan bo'ladi:

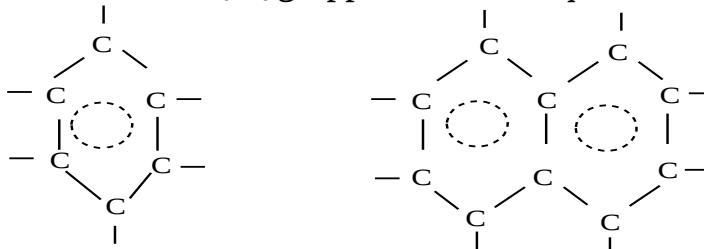


2. Karbociklik birikmalar. Bu sinfga uglerod atomlaridan tashkil topgan halqa shaklidagi zanjirli birikmalar kiradi. Ular ikkiga bo'linadi.

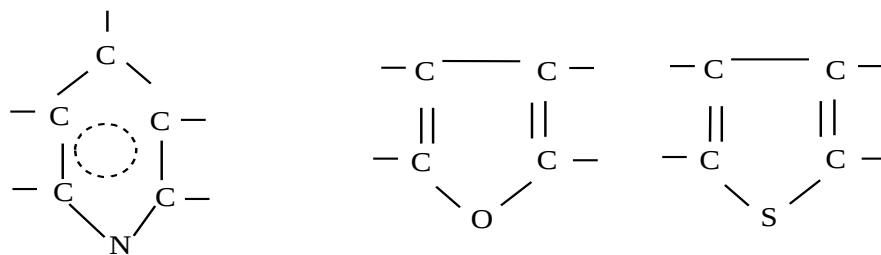
1. Aliciklik birikmalar :



2. Aromatik birikmalar tarkibida C_6H_6 gruppasi- benzol halqasi bo'ladi:



3. Geterociklik birikmalar. Bu sinfga molekulasida ugleroddan boshqa element (kislorod, azot, oltingugurt va boshqalar) atomlari ham bo'ladigan halqasimon (ciklik) birikmalar kiradi:



Organik birikmalarning ximiyaviy xususiyatlari ularning tarkibiga kiruvchi atomlardan tashkil topgan gruppalarining xususiyatlariga bog'liq. Molekuladagi bu gruppalar funktsional gruppalar deb ataladi. Masalan, molekulada karboksil-«COOH» funktsional gruppaga bo'lsa modda kislota, amino- «NH₂»- funktsional gruppaga bo'lsa asos xususiyatiga ega bo'ladi. Yuqoridagi uchta asosiy sinf birikmalarning bitta yoki bir necha vodorod atomi tegishli funktsional gruppaga almashinishi natijasida bu birikmalarning hosilalari- yangi sinf birikmalari olinadi. Masalan, galoidlar(F, Cl, Br, I) o'rin almashishidan galoid birikmalar, gidroksil-OH gruppaga almashinganda spirtlar, karbonil C=O ga almashinsa aldegid va ketonlar, karboksil-COOH da kislotalar, amino-NH₂ gruppada aminlar, nitro-NO₂ gruppada nitrobirikmalar, molekulada ham gidroksil ham karboksil gruppalar bo'lsa oksikislotalar, ham amino ham karboksil gruppalar bo'lsa aminokislotalar bo'ladi.

Shunday qilib, organik moddalarning kelib chiqishini aniqlashda ularning klassifikatsiyasini o'rganish katta ahamiyatga ega.

O'zbekistonda organik moddalar kimyosini rivojlantirishda akademik O. S. Sodiqov va akademik S. Yu.Yunusovlar katta hissa qo'shdilar.

Navoiyda «Navoiyazot» OAJ da nitron tola, sirka kislota, metanol va acetilen ishlab chiqariladi. Shurtangaz kimyo sanoatida polipropilen va gaz kondensati ishlab chiqariladi. Fargona va Qaravulbozor neftni qayta ishlash korxonalari, Toshkent lak-bo'yoq zavodi va boshqa kimyoviy korxonalar mamlakatimiz iqtisodiyotida katta ahamiyatga ega.

Nazorat savollari:

1. Organik kimyo faniga ta'rif bering.
2. Organik birikmalarning tabiiy manba'lari haqida ma'lumot bering.
3. Organik birikmalarni noorganik birikmalardan farqini ayting.

2-ma`ruza. Organik moddalarning tuzilish nazariyasi. Izomeriya hodisasi. Organik moddalar ishtirokida boruvchi reaksiyalar turlari va mexanizmlari. Organik moddalarni tadqiq etish usullari.

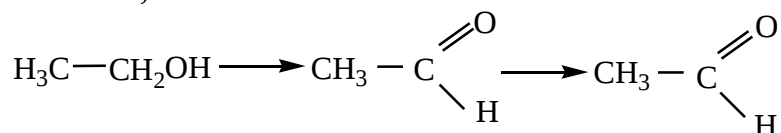
Reja:

1. Organik moddalarning tuzulish nazariyasi.
2. Izomeriya hodisasi va uning turlari.
3. Organik reaksiyalarning turlari va mexanizmi.
4. Organik moddalarni tadqiq etish usullari.

XIX asrning boshlari organik himiyada minglab yangi organik moddalarning kashf etilish va sintez qilinish davri bo`ldi, ammo ulardagi sodir bo`layotgan ximiyaviy o`zgarishlarni va qonuniyatlarni asoslab beruvchi nazariyaning yo`qligi organik ximiyaning rivojlanishiga to`squinlik qildi.

Mashhur nemis ximigi Yu. Libix o`zining shogirdlari bilan achchiq bodom mag`zidan benzoy aldegid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$, benzoy kislota $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ dan benzoil xlorid- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCl}$ olishga muvofiq bo`lib, ularning tarkibida o`zgarmaydigan gruppasi $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ borligini aniqladi. Kupchilik ximiklar organik moddalar reaksiyaga kirishib boshqa moddalarga aylanganda ularning molekulalarida atomlarning ma`lum bir gruppalari o`zgarmasligini kuzatdilar.

Masalan,



Etil spirt

Sirka aldegid

sirka kislota

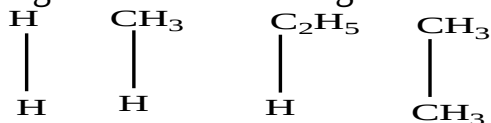
Reaksiyada « CH_3 »gruppasi o`zgarmay qoladi. Bunday atomlar gruppasi radikallar deyilib, organik moddalar radikallardan tashkil topgan degan fikr paydo bo`ldi. Shu tufayli o`z kuzatishlariga asoslangan holda 1815 yilda L. Gey-Lyussak. 1823 yilda F. Vyoler va 1832 yilda Yu. Libix organik moddalarni bir sistemaga solish maqsadida radikallar nazariyasini ko`tarib chiqdilar.

Bu nazariyaga ko`ra radikallar organik moddalarda atom vazifasini bajarib, hech qanday ximiyaviy o`zgarishlarga uchramaydi. O`sha vaqtdagi organik birikmalarning radikallariga qarab gruppalariga ajratilishi ximiyaning qisman rivojlanishiga yo`l ochib berdi. Ammo radikallar nazariyasi uzoqqa bormadi, chunki uning tarafdorlari radikallarning molekula tuzilishidagi tutgan o`rnini isbotlay olmadilar. Keyinchalik, radikallardagi vodorod atomlari reaksiyaga kirishishi mumkinligi isbotlangandan so`ng bu nazariya o`z mavqeini yo`qotdi.

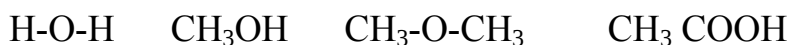
Organik ximiyaning rivojlanishi bilan 1840-1854 yillarda radikallar nazariyasi o`rniga tiplar nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning tarfdorlari J. Dyuma. Sh. Jerar, A. Loran, A.Kekule va boshqalar organik moddalarning tuzilishini tajriba yo`li bilan aniqlab bo`lmaydi, ularni faqat malekulalarning reaksiya natijasida o`zgaradigan qismiga qarab tiplarga bo`lish mumkin, degan fikrni ilgari surdilar. Tiplar nazariyasiga ko`ra organik moddalarning tuzilishi va xossalari anorganik birikmalarnikiga o`xshash bo`lib, ulardagi bir yoki bir necha vodorod atomi o`rniga radikallar almashinishidan organik moddalar hosil bo`ladi.

Bunda organik birikmalar quyidagi beshta tipga: vodorod, suv, vodorod xlorid, ammiak va metan tipiga bo'linadi:

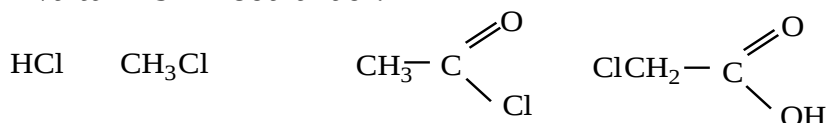
1) vodorod tipi - bunda vodorod molekulasidagi bir yoki ikki vodorod atomi o'rniga radikallar almashgan bo'ladi:



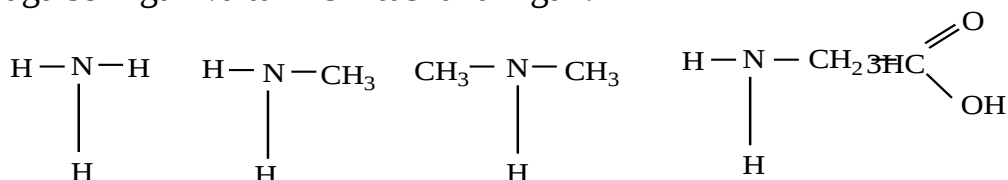
2) suv tipi - suv molekulasidagi bitta yoki ikkala vodorod atomi o'rniga har hil radikallarning almashinishi tufayli spirt, efir, kislota, kislota angidridi va boshqa kislorodli birikmalar hosil bo'ladi:



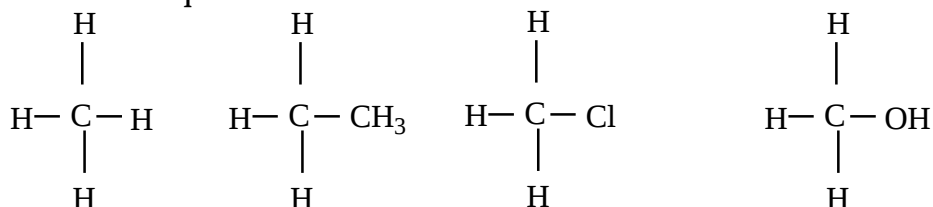
3) vodorod xlorid tipi - bu tip orqali galogenli organik birikmalarning hosil bo'lishi va tuzilishi ifodalanadi:



4) ammiak tipi- bu tip orqali aminlar, aminokislotalar va boshqa birikmalar sistemaga solingan va tuzilishi tushuntirilgan:



5) metan tipi- bu tipni 1858 yili nemis ximigi Kekule taklif qilib, metanning vodorod atomlari o'rniga atomlar gruppasi almashishidan uglevodorodlar, spirtlar, galogenli va boshqa birikmalar hosil bo'lishi ko'rsatiladi:



Tiplar nazariyasi organik ximiyaning rivojlanishiga ancha hissa ko'shdi. Ammo molekulasida har xil atomlar gruppasi bor yuqori molekulyar organik birikmalarning tuzilishini tiplar nazariyasi asosida tushuntirish ancha qiyin bo'lib qoldi.

XIX asrning 60-yillariga kelib molekulyar og'irlikni aniqlashda atom og'irlikning ishlatilishi, atomlarning molekulada o'zaro bog'langan holda bo'lishining aniqlanishi ayniqsa shotland ximigi A. Kuper va nemis ximigi A. Kekulelarning organik birikmalarda uglerod elementi doimo to'rt valentli bo'lishini kashf etganliklari yangi, tug'ri nazariyani paydo bo'lishiga zamin tayyorladi.

Organik ximiyadagi yig'ilgan faktlar va o'zining boy tajribasiga asoslangan holda rus olimi Aleksandr Mixaylovich Butlerov 1861 yilda organik birikmalarning ximiyaviy tuzilish nazariyasini yaratdi.

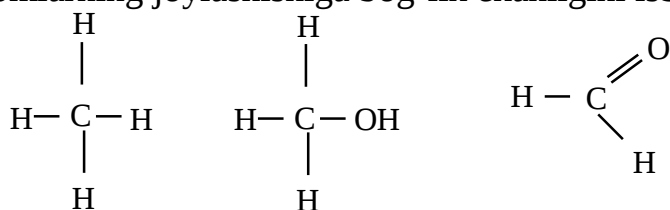
Bu nazariya atom va molekular moddalarning real mavjud bo'lgan qismidir, atomlar molekulada ma'lum tartibda birikkan va ularning birikishi

tartibini ximiyaviy usullar yordamida isbotlash mumkin, degan xulosalarga asoslanadi.

Nazariyaning asosiy g'oyasi quyidagi iboradan iborat: «Murakkab moddalarning ximiyaviy tabiati shu modda tarkibiga kiruvchi oddiy qismlarning tabiati va ximiyaviy tuzilishi bilan belgilanadi».

A. M. Butlerov moddalarning xususiyatlarini o'rganish bilan ularning tuzilishini aniqlash va ayniqsa, moddaning tuzilishiga qarab xossalarini aytib berish mumkinligini isbotladi.

1823 yilda nemis ximigi Yu. Libix tomonidan aniqlangan organik moddalarda izomeriya hodisasining sabablarini Butlerovning nazariyasi tug'ri tushuntirib berdi. Butlerov molekulaning ximiyaviy xossalari molekuladagi atomlarning joylashishiga bog'lik ekanligini isbotlab berdi. Masalan:



Metanda, metil spirtida to'rttadan vodorod bor, ammo metil spirtidagi gidroksil gruppada vodorod qolgan vodorodlarga nisbatan reaksiyaga tez kirishadi. Metil spirtidagi gidroksil gruppada vodorod, chumoli kislotadagi gidroksil gruppada vodorodidan farq qiladi. Masalan, bu ikkala moddaga ishqor ta'sir ettirilsa, faqat chumoli kislotaning gidroksil gruppada vodorod reaksiyaga kirishadi. Bunga sabab shuki, chumoli kislotada gidroksil gruppada karbonil gruppada $\text{C}=\text{O}$ bilan bog'langan va u molekulaga kislotada xossalarini beradi.

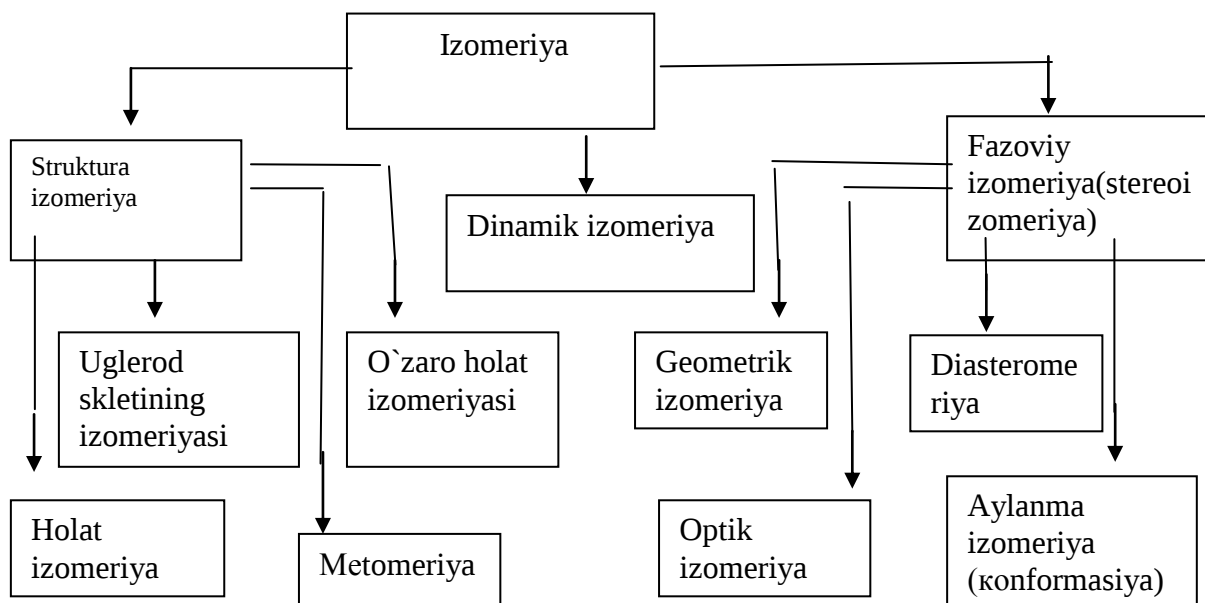
Yuqorida aytilganlarga asoslanib, Butlerovning ximiyaviy tuzulish nazariyasining asosiy qoidalarini quyidagicha ifodalash mumkin:

1. Organik modda molekulalari haqiqiy mavjud materiyaning zarrachasi bo'lib, aniq ximiyaviy tuzilishga ega, ya'ni molekulalarni tashkil qiluvchi atomlar bir-biri bilan ma'lum izchillikda bog'lanib doimo bir-biriga ta'sir qilib turadi.
2. Moddalarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari molekulalarning tarkibi hamda ularning tuzilishiga bog'lik. Molekulasining tarkibi, molekulyar og'irligi bir xil bo'lib, ammo ximiyaviy tuzilishi va xossalari har xil bo'lgan moddalar izomerlar deyiladi.
3. Ximiyaviy tuzilish – molekuladagi atomlarning birikish tartibidir. Har bir molekula o'ziga xos yagona ximiyaviy tuzulishga egadir.
4. Organik moddalarning ximiyaviy tuzilishi ularning xossalarini o'rganish va klassik ximiyaviy reaksiyalar orqali aniq tuzilishga ega bo'lgan moddalar hosil qilish orqali aniqlanadi. Molekulaning tuzilishi shu molekulani sintez qilish yo'li bilan isbotlanadi.
5. Organik moddalarda uglerod elementi doimo to'rt valentli bo'lib, boshqa elementlar bilan birikishidan tashqari, o'zaro birikib to'g'ri, tarmoqlangan va halqasimon zanjirlar hosil qila oladi.

A. M. Butlerovning tuzilish nazariyasi organik ximiya fanining rivojlanishiga katta hissa qo'shdi.

Izomeriya hodisasi va uning turlari. Organik moddalarning ko'pgina anorganik moddalardan farq qiluvchi bir qancha muhim xossalardan biri ular orasida izomeriya hodisasining juda keng uchrashidir. Organik moddalarning son jihatdan juda ko'p bo'lishi asosan izomeriya hodisasi bilan tushuntiriladi. Izomeriya (grekcha isos-teng meros- qism) termini fanga shved olimi Ya. Berzelius tomonidan kiritilgan. Organik kimyada izomeriyaning turli tiplari uchraydi. Organik birikmalarning hozirgacha ma'lum bo'lgan izomeriyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

Izomeriya klassifikatsiyasi



Izomeriyaning sxemada keltirilgan barcha tiplari bilan organik birikmalarning turli sinflari va vakillarini izchillik bilan ketma-ket o'rganish jarayonida tanisha boramiz.

Organik reaksiyalarning turlari va mexanizmi. Elektron nazariyaga ko'ra, ximiyaviy reaksiya atomlar orasida valent elektronlarning qayta taqsimlanishidir. Elektronlarning taqsimlanishiga ko'ra ximiyaviy reaksiyalar ikki tipga bo'linadi: 1. Elektronlarning ko'chishi bilan boradigan reaksiyalar bo'lib, bunga asosan, elektrovalent bog'lar hosil qiladigan atom va radikallar o'rtasidagi reaksiyalar kiradi. Bunday reaksiyalar oson va juda tez boradi. 2. Kovalent bog'larning uzilishi va hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar bo'lib, organik kimyada alohida ahamiyatga ega.

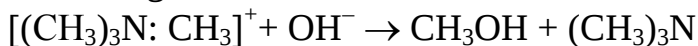
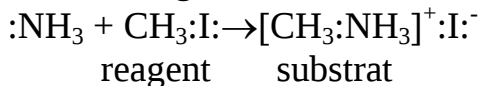
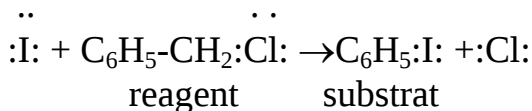
Reaksiya o'rganilganda reaksiya uchun olingan va hosil bo'lgan moddalar bilan bir qatorda oraliq moddalar ham ko'rib chiqiladi. Kovalent bog' ikki usul bilan uzilishi mumkinligidan bu tip reaksiyalar 2 xil –geterolitik va gomolitik mexanizmlarda boradi.

Geterolitik (yoki ionli) mexanizmda reaksiyaga kirishuvchi molekuladagi elektron jufti buzilmasdan reaksiya mahsuloti molekulasiga o'tadi, ya'ni reaksiyagacha bo'lgan dastlabki molekuladagi elektron hisobiga yangi kovalent bog' hosil bo'ladi:

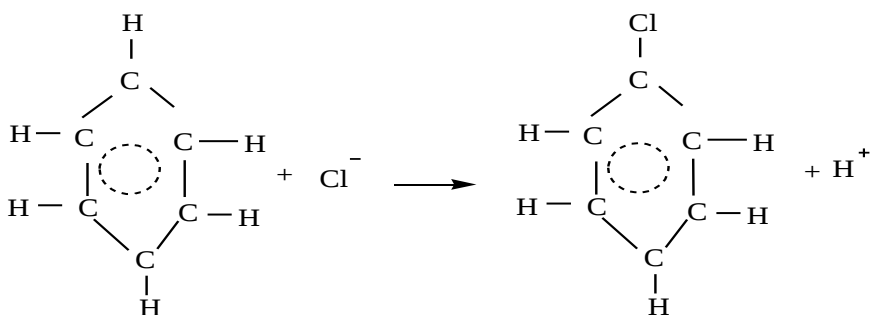




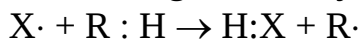
1 a holatda reagent x o'z elektron jufti yordamida uglerod atomi bilan birikadi. Bunda u o'z elektron jufti bilan ajralib chiqadi, masalan:



1b holatda reaksiya mahsuloti molekulasidagi yangi bog' substratdagi elektron jufti hisobiga hosil bo'ladi, bunda reagent (kation yoki neytral molekula bo'lishidan qat'i nazar) yangi bog' hosil qilish uchun elektron bermasdan birikadi. Bunga benzolni xlorlanishini misol keltirish mumkin:

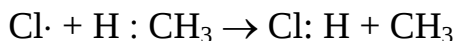
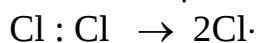


Gomolitik (yoki radikal) mexanizmda reaksiya dastlabki moddalar molekulalaridagi elektron juftlarning buzilishi bilan boradi:

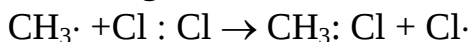


2- holatda yangi bog' hosil bo'lishida reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi. Bunda h atom yoki erkin radikal bo'ladi (radikal H da hamma vaqt juftlashmagan bitta elektron bo'ladi). Masalan:

h γ



Reagent substrat



Reaksiyalarning ionli yoki radikalli mexanizmlari faqat uglerod atomlaridagina emas, balki molekulaning boshqa atomlarida ham uchrashi mumkin.

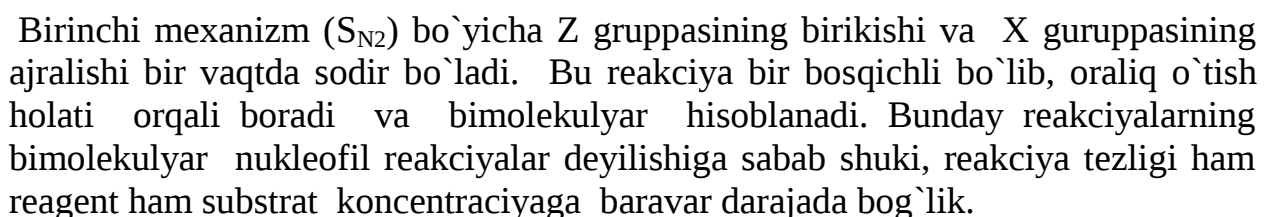
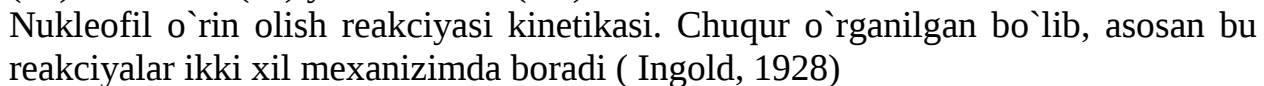
Ionli mexanizm bo'yicha boradigan jarayonlar reagentlarning harakteriga qarab 2 tipga bo'linadi. Agar reagent yangi bog' hosil qilishi uchun elektron juftini bersa, bunday reagent nukleofil reagent, reaksiya esa nukleofil reaksiya deyiladi. Bunda substrat elektrofil xossasiga ega bo'ladi. Yuqoridagi I, II, III reaksiyalar bunga misol bo'la oladi.

Agar yangi bog' uchun reagent elektron jufti bermasa, bunday reagent elektrofil reagent, reaksiya esa elektrofil reaksiya deyiladi. Bu vaqtda substrat elektrodonorlik xossasini namoyon qiladi. Masalan, aromatik moddalarni nitrolash reaksiyalari:



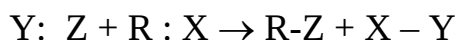
Metall kationlari, H^+ , BF_3 , $AlCl_3$, qo'shbog'li musbat zaryadga ega bo'lgan uglerod atomi $C=O$ hamda tez qutblanuvchi qutbsiz moddalar (I_2 , Br_2 va hokazo) elektrofil reagentlar jumlasiga kiradi. Ximiyaviy reaksiyalar reaksiyaga kirishuvchi va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar tabiatiga ko'ra o'rin olish, birikish, ajralish va qayta gruppalanish reaksiyalariga bo'linadi.

Odatda o`rin olish reaksiyalari deganda uglerod bilan bog`langan vodorod atomini bosh`a atom tomonidan siqib chiqarish tushuniladi. Ammo keng ma`noda qaraganda uglerod bilan bog`langan atom yoki atomlar gruppasi boshqa atom yoki atomlar gruppasi bilan almashinadi.



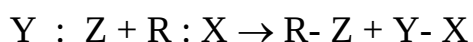
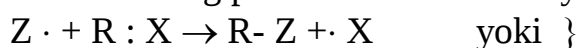
Ikkinchi mexanizm (S_{N1}) ikki bosqichlidir. Birinchi bosqich eng sekin boradigan bosqich bo'lib, bunda molekulalar ionlargacha dissocilanadi: ikkinchi bosqichda esa hosil bo'lgan ionlar tez reaksiyaga kirishib, yangi modda hosil qiladi. Demak, S_{N1} mexanizmda Z gruppining birikishi va X gruppaga ajralishi bir vaqtda sodir bo'lmaydi. S-X bog'i uzulgandan keyin C-Z bog'i hosil bo'ladi.

Elektrofil o`rin olish reaksiyalari ham nukleofil o`rin olish reaksiyalari kabi sodir bo`lib, kuchli elektrofil reagentlar ta`sirida oson boradi:



To'yingan birikmalarga elektrofil reagentlar kuchli ta'sir etmaydi, ammo aromatik birikmalar qatorida ko'pincha bunday reaksiyalar uchray turadi. Agar C-H bog'li birikmalarda shu bog' yaqinida kuchli elektronga moyil gruppalar, masalan, aldehid, keton, murakkab efirlardagi kabi C=O gruppalar bo'lsa, bu vodorod bog'i qutblanib, elektrofil reagentlar ta'siriga sezgirligi ortadi va elektrofil o'rin olish oson sodir bo'ladi.

Radikal o'rin olish reaksiyalariga metalepsiya (uglevodorodlarni yorug'likda galoidlash), sulfohlorlash, nitrolash, acilperoksidlarning ciklopoleinlar bilan va erkin radikallarning parafinlar bilan reaksiyalari kiradi.



Hozirgacha ma'lum bo'lgan to'yingan uglerod atomida boradigan radikal almashinish reaksiyalarining qariyb hammasi zanjirli reaksiyalardir.

Nazorat savollari:

1. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi ta'rifi.
2. Izomeriya hodisasi va turlari.
3. Organik reaksiyalarning turlari va mexanizmlari.
4. Organik moddalarni tadqiq etish usullar haqida tushuncha.

3- ma'ruza. To'yingan uglevodorodlar. Alkanlar. Gomologik qatori. Nomlanishi. Tuzilishi. Izomeriyasi. Tabiiy manbalari. Olinishi.

Reja

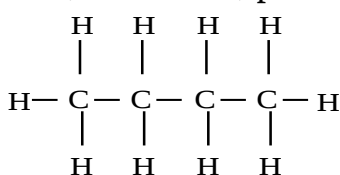
1. Alkanlar. Gomologik qatori.
2. Alkanlarning nomenklaturasi va izomeriyasi.
3. Alkanlarning tuzilishi. sp^3 – gibridlanish.
4. Tabiiy manbalari va olinishi.

Molekulalari o'zaro faqat σ - bog'lar bilan bog'langan uglerod va vodorod atomlaridan tuzilgan birikmalar to'yingan uglevodorodlar yoki alkanlar deyiladi. Alkanlarning molekulalarida uglerod molekulalari sp^3 – gibridlangan holatda (uglerod atomining birinchi valent holati) bo'lib, uglerod zanjirini hosil qilishda sarf bo'lmagan valentlik birliklari vodorod atomlari bilan batamom to'yingan. Shuning uchun ham ular to'yingan uglevodorodlar deyiladi. Bu qator uglevodorodlarning har bir a'zosi o'zidan oldingi va keyingi a'zodan CH_2 gurppa bilan farq qilib, C_nH_{2n+2} umumiy formulaga egadir. Tuzilishi o'zaro o'xshash, ximiyaviy xossalari esa yaqin bo'lib, tarkibi bir yoki bir necha CH_2 gurppa bilan farq qiluvchi moddalar qatori gomologik qator deyiladi. Gomologik qatordagi moddalar esa gomologlar deyiladi.

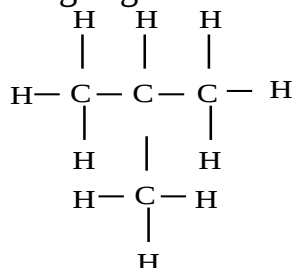
Gomologik qator a'zolarining fizika - kimyoviy xossalari biridan ikkinchisiga o'tganda asta - sekin o'zgarib boradi. Qatordagi ayrim a'zolarining

xossalarini o`rganish bilan bu qatordagi quyi va yuqori gomologlarning xossalari haqida fikr yuritish mumkin.

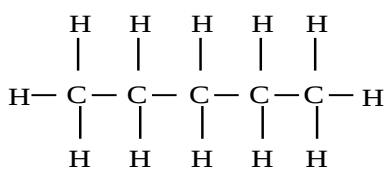
Izomeriyasi. Metan, etan va propaning izomeri yo`q. Lekin butanda uglerod atomlari o`zaro ikki xil, pentanda uch xil, tartibda birikishi mumkin. Demak, butan ikki, pentan esa uch izomerga ega.



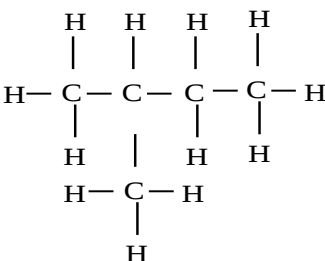
n-butan



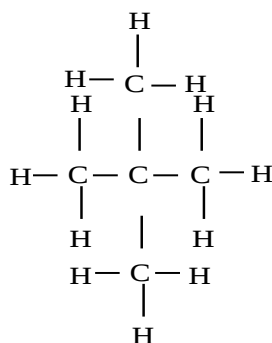
izobutan



N-pentan



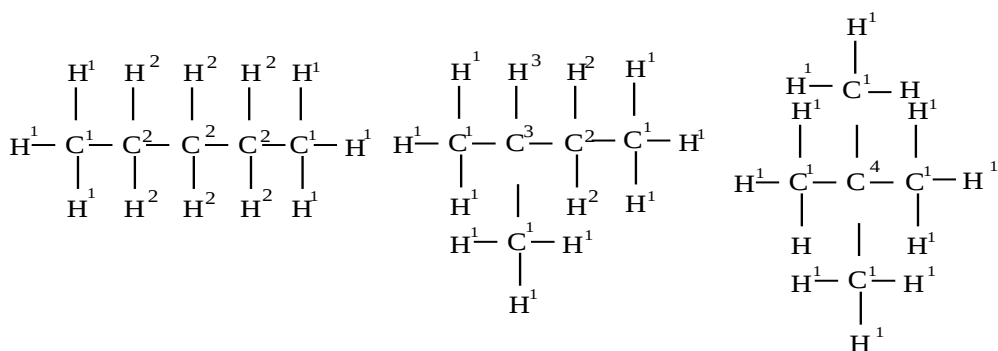
Izopentan



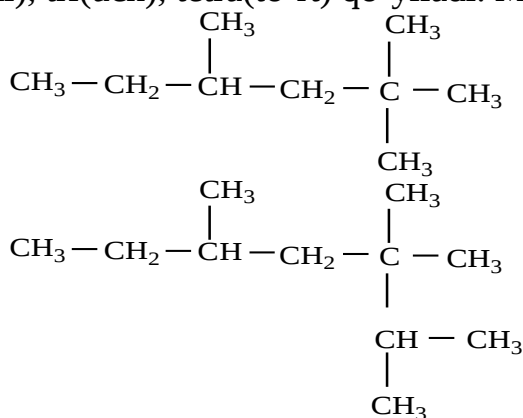
neopentan

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

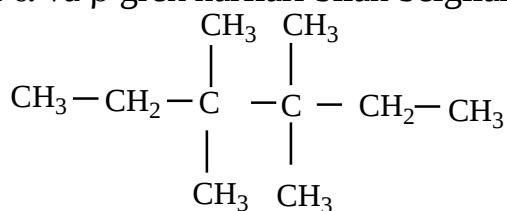
Alkanlarning molekulasidagi har bir uglerod atomi o`zi bilan bevosita bog`langan boshqa uglerod atomlarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to`rtlamchi uglerod atomlariga bo`linadi. Agar uglerod atomlari o`zidan boshqa faqat bitta uglerod atomi bilan bog`langan bo`lsa ikkilamchi, uchta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



Nomenklaturasi. Organik birikmalarning tuzilish formulalariga qarab nomlash va aksincha, nomiga qarab tuzilish formulalarini tuzish imkoniyatini bera oladigan nomenklaturagina to'g'ri va ilmiy nomenklatura bo'la oladi. Organik ximiya rivojlanishining dastlabki bosqichida yangi kashf qilingan moddalarga tasodifiy nomlar berilgan. Bu tarixiy nomlar shu moddalar birinchi marta ajratib olingan tabiiy mahsulotlar nomiga (masalan, sut kislota, vino spirti), sintez qilgan va uning xossalarini o'rgangan olimlar sharafiga (Chichibabin uglevodorodi, Dils uglevodorodi, Mixler ketoni, Iocich kompleksi) yoki moddalarning harakterli hossalarga qarab berilgan. Bu nomenklaturadan foydalanish qulay bo'lsada, u moddaning ximiyaviy tabiati va tuzilishi haqida hech qanday ma'lumot yoki tushuncha bermaydi, balki faktik materialni o'zlashtirishni qiyinlashtiradi. XIX asrning birinchi yarmidan boshlab racional (latincha «ratio» aql, idrok, fikr so'zidan olingan) nomenklatura qo'llanila boshlandi. Bu nomenklaturaga asosan barcha to'yingan uglevodorodlar metanning hosilalari, ya'ni metan moleklasidagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining uglevodorod radikallariga almashinishidan hosil bo'lgan moddalar deb qaraladi. Uglevodorodni nomlash uchun markaziy atom bilan bevosita bog'langan barcha uglevodorod radikallarining nomi oddiydan murakkabga qarab, oxiriga «metan» so'zi qo'shib aytiladi. Agar bir necha xil uglevodorod radikallari bo'lsa, ularning nomlaridan oldin tegishli grek sonlari: di(ikki), tri(uch), tetra(to'rt) qo'yiladi. Masalan:

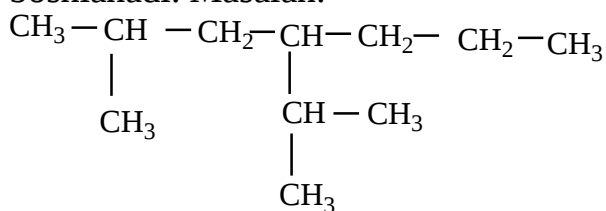


Ba`zi bir murakkab hollarda esa etan asos qilib olinadi va uning uglerod atomlari α va β grek harflari bilan belgilanadi:



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

organik birikmalarning racional nomenklaturasi modda molekulalarining tuzilishini aks ettiradi va nisbatan oddiyligi uchun juda qulaydir. Lekin murakkab birikmalarni, jumladan, juda tarmoqlangan strukturaga ega bo'lgan moddalarni bu nomenklaturaga asosan nomlab bo'lmaydi. Chunki murakkab radikallarning umumiy qabul qilingan nomi mavjud emas. Shuning uchun ham 1892 yilda Jenevada halqaro ximiklar kongressida yangi nomenklatura qabul qilindi. Jeneva nomenklaturasiga asosan barcha to'yinmagan uglevodorodlarning nomlari - an qo'shimchasi bilan tamomlanadi. Gomologik qatorning birinchi to'rt vakili (metan, etan, propan va butan) trivial nomga ega bo'lib, pentandan boshlab uglevodorod nomi molekulalari tarkibidagi uglerod atomlari sonining grekcha nomiga -an qo'shimchasini qo'shib hosil qilinadi. Eng uzun uglerod zanjiri asosiy zanjir deb qabul qilinadi va bu zanjirning nomerlanishi yon zanjir yaqin turgan tomondan boshlanadi. Masalan:



2-metil -4- metoetilgeptan

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

sp^3 - gibrilalanish. Metan molekulasida hosil bo'lganda energiyasi va bulutlarining shakli turlicha bo'lgan uglerodning s va p elektronlaridan hosillari aynan bir xil bog'lar hosil bo'lar ekan. Bu hodisani L. Poling qo'yidagicha tushuntiradi: turli atom orbitallari bir-biri bilan qo'shib, ulardan "o'rtacha" yoki "oraliq" orbitallar yuzaga keladi. Masalan, uglerod atomining bitta s hamda uchta p orbitallari qo'shib, to'rtta oraliq orbital hosil bo'ladi va u gibril orbital deb ataladi.

Uglerod atomidagi bitta s va p orbitalning qo'shilishidan hosil bo'lgan to'rtta gibril orbital har bir shakl va bir xil energiyaga ega. Bu gibril orbitallar energiyasi s va p orbitallar energiyalari oraliq idagi qiymatga ega. Gibril orbitalda uni hosil qilgan dastlabki orbitallarning shakli ma'lum darajada saklanib qoladi. A chizmadan ko'rinib turibdiki, gibril orbitallarning bir tomonida elektron buluti ko'p, ikkinchi tomonda esa kam. Gibril orbital boshqa orbitalni ana shu elektron buluti ko'p tomoni bilan qoplaydi. Natijada qoplanish maksimal bo'ladi, yadrolar o'rtasida elektron bulutining zichligi ortadi, demak, yuzaga keladigan bog' ham barqaror bo'ladi. B chizmadagi uglerodning s va p orbitalaridan to'rtta gibril orbitalning hosil bo'lish sxemasi keltirilgan. To'rtala gibril orbital tetraedr markazidan uning uchlariga tomon joylashganda ularning o'zaro ta'sirlashishi kam bo'ladi. Ikkinchidan gibril orbitallar va 1 s orbitallardan metan hosil bo'lganda gibril orbitallarning tetraedrik joylashishi metan molekulasidagi vodorod

atomlarining bir-biridan baravar uzoqlikda turishini ham ta'minlaydi. Demak, ularning o'zaro itarilish energiyasi ham eng kam bo'ladi. Gibril orbitallarning yo'nalishlari orasidagi burchaklar metanda $109^{\circ}28'$ ga teng.

Metan hosil bo'lganda gibril orbitallar vodorod atomlarining 1 s orbitallari bilan gibril orbitallarning o'qlari yo'nalishlarida qoplangani uchun metanda to'rtala C - H bog' ham σ - bog'lardir.

Gibril danish yuzaga kelishi uchun gibril orbital hosil qilishi kerak bo'lgan orbitallar energiyasi bir-biriga yaqin bo'lishi lozim. Ana shu shartga ko'ra, 1s va 2p-orbitallar keyin gibril danadi. Shuni unutmaslik kerakki, gibril orbitallar soni gibril danayotgan dastlabki orbitallar soniga teng bo'ladi. Masalan, uglerodning bitta s va uchta p (jami to'rtta) orbitallardan to'rtta gibril orbital hosil bo'ladi. Uglerod atomining bunday gibril danishi sp yoki tetraedrik gibril danish deb ataladi. Tetraedrik gibril danishga ega bo'lgan uglerod «uglerod atomi birinchi valentlik holatida» deyiladi. Tetraedrik gibril danish kremniy, germaniy, qalay atomlari uchun ham xos.

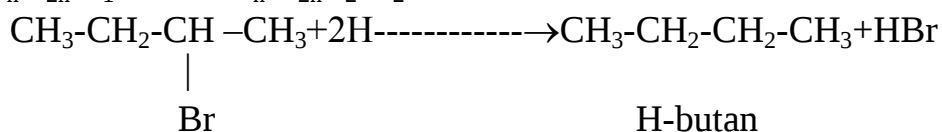
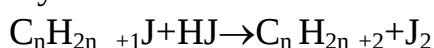
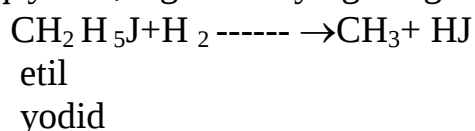
Tabiatda uchrashi va olinishi. Alkanlar tabiatda keng tarqalgan moddalar bo'lib, ularning quyi vakillari er qobig'idan chiqadigan tabiiy gazlarning asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Neft ham to'yingan uglevodorodlar aralashmasining asosiy tabiiy manbai hisoblanadi. Tog' mumi, ya'ni ozokerit qattiq parafirinlar aralashmasidir. Bundan tashqari, to'yingan uglevodorodlarning ba'zi vakillari o'simliklardan ham ajratib olingan. Lekin individual uglerodlarni tabiiy manbalardan, jumladan, neft va uning kreking mahsulotlaridan sof holda ajratib olish ko'p mehnat talab qiladigan qiyin ishdur. Shuning uchun ularni olishning ko'pgina sintetik usullari ham ishlab chiqilgan. Qulaylik uchun alkanlarning sintetik olinish usullarini 3 gruppaga bo'lib o'rganamiz.

1. Uglerod skeletining o'zgartirmay turib alkanlar sintez qilish:

1) to'yinmagan uglevodorodlarni katalizatorlar (Ni, Pt, Pd) ishtirokida molekulyar vodorod bilan gedrogenlash:

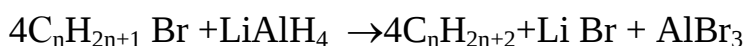


2) galogenli hosilalarni katalizator ishtirokida atomar yoki molekulyar vodorod bilan (qaytaruvchilar sifatida $\text{Zn}+\text{HCl}$, Na^+ spirt, HI , Li AlH_4 ishlatiladi) qaytarib, tegishli to'yingan uglevodorodlar hosil qilish:



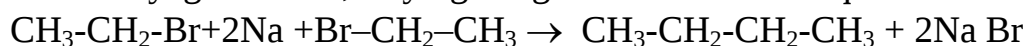
Ikkilamchi butil bromid

H-butan

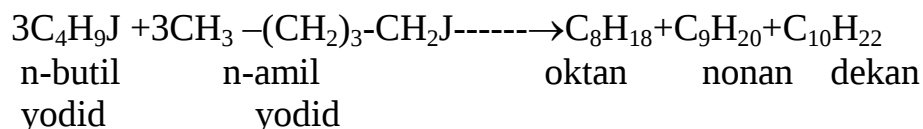


2. Uglerod skeleti kattalashgan alkanlarni sintez qilish:

1) Francuz olimi A. Vyurc (1855 y.) alkanlarning galogenli hosilalari natriy metali bilan reakciyaga kirishib, to'yingan uglevodorodlar hosil qilishini aniqladi:

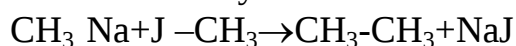
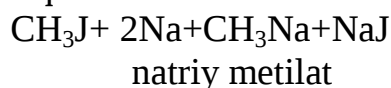


Agar reaksiya uchun ikki xil galogenli hosila olinsa, reaksiya natijasida uch xil alkan aralashmasi hosil bo'ladi:

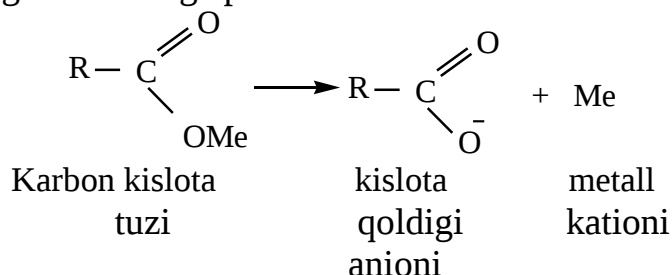


Bunday aralashmadan individual uglevodorodlarni reaksiyaga ajratish qiyin va ajratilgan moddalarning miqdori juda oz bo'ladi. Shuning uchun R-R tipdagi simmetrik uglevodorodlarni sintez qilishdagina Vyurc reaksiyasidan foydalaniladi. R-R tipdagi nosimmetrik alkanlarni sintez qilishda esa bu usul deyarli qullanilmaydi. Vyurc reaksiyasining mexanizmini 1907 yilda P. P. Shorigin aniqladi. Galoid alkilning bir molekulasini natriy metali bilan reakciyaga kirishib, natriy organik birikmani (1-reaksiya) hosil qiladi.

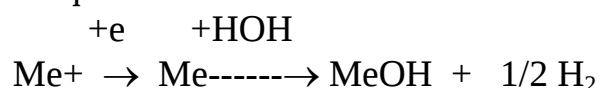
U galoidi alkilning ikkinchi molekulasini bilan reakciyaga kirishib to'yingan uglevodorod (2-reaksiya) hosil qiladi.



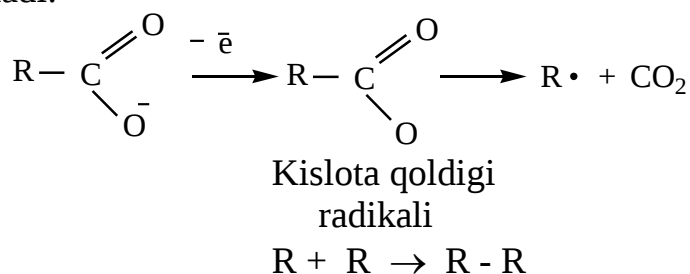
2) 1849 yilda nemis olimi Kolbe karbon kislotalar tuzlarni elektroliz qilish bilan to'yingan uglevodorod olish usulini kashf qildi. Organik kislotalarning tuzlari eritmada quyidagicha ionlarga parchalanadi.



Elektroliz vaqtida metall kationi qatodga borib o'ziga elektron biriktiradi va neytral atomga aylanadi. Bu atom suv bilan reakciyaga kirishib, ishqor hosil qiladi va vodorod ajralib chiqadi:

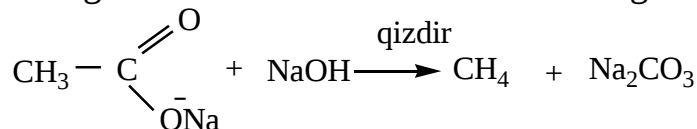


Kislota qoldigi anioni anodga borib o'zidan elektron beradi va radikalga aylanadi. Bu radikal beqaror bo'lgani uchun tezda CO va boshqa uglevodorod radikaliga parchalanadi. Bu radikalning ikkitasi o'zaro birikib, uglevodorod molekulasini hosil qiladi:



3. Uglerod skeleti kichrayib boradigan alkanlar sintez qilish:

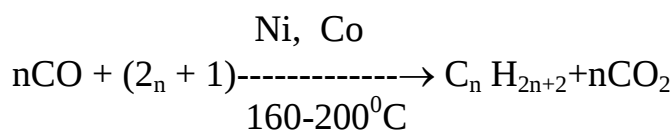
Bir asosli to'yingan karbon kislotalarning tuzlari o'yuvchi ishqorlar, natron ohak yoki bariy gidroksid bilan aralashtirib qizdirilsa, dastlabki olingan karbon kislota tuziga nisbatan tarkibida bir atom kam uglerod bo'lgan alkan hosil bo'ladi:



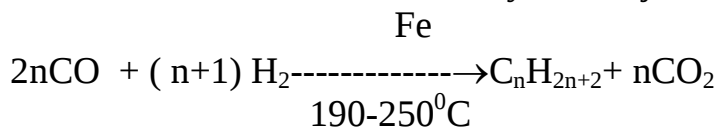
Yuqorida bayon qilingan laboratoriya usullaridan tashqari, alkanlar sanoatda quyidagi yo'llar bilan ham olinadi:

1. Alkanlarning dodekan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) gacha bo'lgan quyi vakillari tabiiy gaz yoki neftning benzin frakciyasini haydab olinadi.

2. Uglerod (II)-oksid nikel yoki kobalt katalizatori ishtirokida vodorod bilan qaytarilsa, uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi:



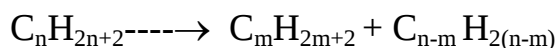
Agar katalizator sifatida temir ishlatilsa, reaksiya CO_2 ajralishi bilan boradi:



Hosil bo'lgan uglevodorodlar aralashmasi asosan normal parafinlardan iborat bo'lib, ozgina miqdorda tarmoqlangan uglevodorodlar aralashgan bo'ladi.

Bu aralashma «sintin» deb atalib, organik sintez uchun xom ashyodir. Uni qayta ishlab, motor yoqilg'isiga aylantiriladi.

3. Neft krekinglansa, uning tarkibidagi yuqori alkanlar parchalanib, quyi alkanlar va olefinlar aralashmasi hosil bo'ladi:



Bu usul bilan olinadigan alkanlardan propan, butan, izobutan va izopentan ximiya sanoati uchun katta ahamiyatga ega.

Nazorat savollari:

1. Quyidagi uglevodorodlarni qaysi biri alkanlar: C_5H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{18} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}$, C_8H_6
2. 8, 10, 13 uglerod atomi tutgan alkanlarni formulalarini yozing.
3. Butan, pentan, geksan izomerlarining tuzilish formulalarini yozing va nomlang.
4. Geptan izomerlarini yozing va nomlang. Birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomlarini belgilang.
5. Tarkibi C_8H_{18} bo'lgan alkanni uzun zanjirida 6 ta uglerod atomi tutgan izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va IYuPAK bo'yicha nomlang.

4-ma`ruza. Alkanlarning xossalari. Almashinish va parchalanish reaksiyalari mexanizmi. Oksidlanish reaksiyasi. Ishlatilishi.

Reja

1. Alkanlarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari.
2. Alkanlarning almashinish va parchalanish reaksiyalari va mexanizmi.
3. Oksidlanish reaksiyasi.
4. Alkanlarning sanoatda va xalq xo`jaligida ishlatilishi.

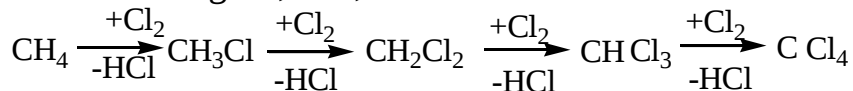
Organik birikmalarning har bir sinfi ma`lum fizikaviy xossalar bilan xarakterlanadi. Bu xossalar molekulalarning tarkibi va tuzilishiga bog`liq bo`lib, gomologik qatorda ma`lum qonuniyat asosida o`zgaradi.

Normal alkanlarning dastlabki to`rttasi odatdagi sharoitda gaz, keyingi 13 tasi suyuqlik,  $C_{18}$  dan boshlab esa qattiq moddalardir. Moddalarning qaynashiga molekulalarning atomlari o`rtasidagi o`zaro ta`sirlashuv kuchlari to`squinlik qiladi. Molekuladagi atomlarning soni qancha ko`p bo`lsa, molekulalararo kuch shuncha katta bo`ladi va ularni engish uchun shuncha ko`proq energiya talab qilinadi. Demak, gomologik qatordagi molekulalar yiriklashib borgan sari ularning qaynash temperaturasi uzviy o`sib borishi kerak. Haqiqatdan ham quyi alkanlarning uglerod zanjiridagi uglerod atomining soni bitta ortishi bilan qaynash temperaturasi 10-30⁰C ga oshadi.

Alkanlar benzol, efir va xloroform singari qutbsiz erituvchilarda yahshi eriydi, kuchli qutbli erituvchilarda erimaydi. Ularning o`zi ham qutbsiz va qutbligi kichik bo`lgan moddalarni eritib, kuchli qutbli moddalarni erita olmaydi. Alkanlarning solishtirma og`irligi gomologik qator bo`ylab ortib borib, eng yuqorisi 0,8 ga teng bo`ladi. Gazsimon va qattiq alkanlar hidsiz, suyuq alkanlar esa o`ziga xos benzin va kerosin hidiga ega.

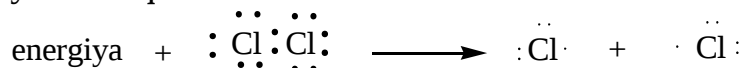
Ximiyaviy xossalari. Alkanlar ximiyaviy jihatdan nisbatan inert moddalardir. Shuning uchun ham ular, boshqacha, parafinlar (latincha parum affinis- Aktivmas) deb ataladi. Kislota, ishqor, kuchli oksidlovchi va qaytaruvchilar odatdagi sharoitda parafinlarga ta`sir qilmaydi. Parafin uglevodorodlardagi C-C va C-H bog`lar juda kuchsiz qutblangan bo`lib, ularning energiyasi yuqoridir. Shuning uchun ham alkanlar katta energiya talab qiladigan karbokation va karbanionlarning hosil bo`lishi bilan boradigan geterolitik reaksiyalarga faqat maxsus sharoitda, ya`ni kuchli katalizatorlar ishtirokidagina kirishadi. Alkanlardagi C-H bog`larning gomologik uzilishi uchun esa energiya kam talab qilinadi. Shuning uchun ham ular radikal o`rin olish reaksiyalarga kirishadi. O`rin olish reaksiyalardan galogenlash, nitrolash, sulfolash va

sulfohlorlash reaksiyalari bilan batafsil tanishamiz. Metan va xlor ultrabinafsha nur ta'sirida yoki 250°C dan yuqori temperaturada shiddatli reaksiyaga kirishib, metan molekulasidagi vodorod atomlarining birin-ketin xlor atomlariga almashinishi natijasida metanning bir, ikki, uch va to'rt xlorli hosilalari hosil bo'ladi.

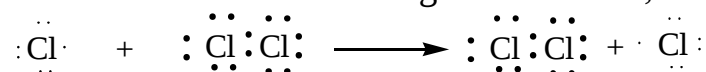


metil xlorid metilen xlorid xloroform tetraxloroglerod

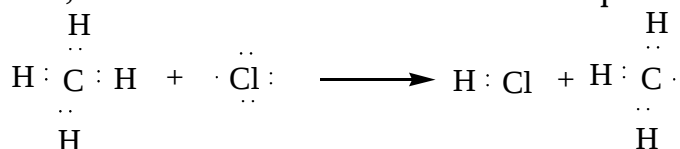
Bu reaksiyalarning mexanizmi ancha murakkab bo'lib, birinchi bosqichda xlor molekulasini gomolitik parchalanadi. Cl-Cl bog'larning uzilishi uchun 58kkal/mol energiya talab qilinadi.



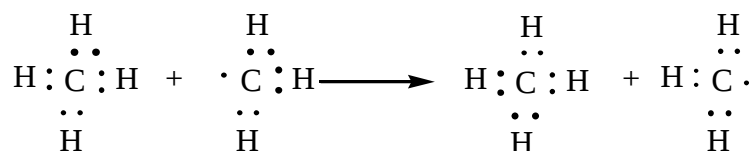
Juflashmagan elektron tutgan atom yoki gruppasi erkin radikal deyiladi. Hosil bo'lgan xlor atomi har toq elektron tutgani uchun uni xlorning erkin radikali deb ham atash mumkin. Xlor radikali ham boshqa erkin radikallardek reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqori bo'lgan zarrachadir, chunki u o'zining toq elektronini juftlashtirishga intiladi. Yangi ximiyaviy bog` hosil qilish uchun, boshqacha aytganda, reaksiyaga kirishish uchun xlor radiakli boshqa atom va molekular bilan to'qnashishi kerak. Aralashmada esa xlor va metan molekulari hamda yangi hosil bo'lgan ikkinchi xlor atomi bor. Lekin bu atomning aralashmadagi koncentraciyasi nihoyatda oz bo'lganidan xlor radikallarining o'zaro to'qnashish ehtimoli juda kamdir. Xlor radiakli xlor molekulasini bilan to'qnashib reaksiyaga kirishishi mumkin, lekin bu to'qnashish natijasiz bo'ladi, chunki bir xlor radikali ikkinchisiga almashinadi, xolos:



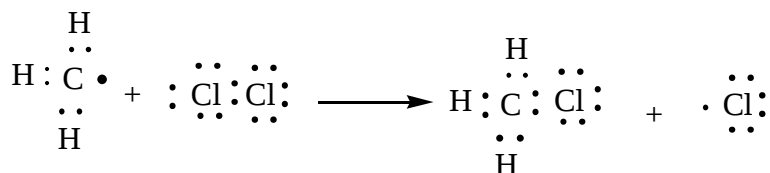
Xlor radikali metan molekulasini bilan to'qnashganda yangi radikal hosil bo'ladi. Xlor atomi metan molekulasidan bir atom vodorodni elektroni bilan tortib olib, vodorod xorid molekulasini hosil qiladi:



Demak, bitta erkin radikal xlor atomi o'rnida yangi metil radikali hosil bo'ldi, bu reaksiyaning ikkinchi bosqichidir. Metil radikali ham xuddi xlor radikalidek toq elektron saqlagani energiyaga boy bo'lgani uchun uning reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yuqoridir. U bitta elektronni biriktirib, oktetni to'ldirishga va yangi ximiyaviy bog` hosil qilib, ortiqcha energiyani yo'qotishga intiladi. Aralashmada xlor, metan molekulari va xlor, metil erkin radikallari bor. Erkin radikallarining koncentraciyasi juda kichik bo'lgani uchun ularning o'zaro to'qnashish ehtimoli kichikdir. Metil radikali metan molekulasini bilan to'qnashishi mumkin. Lekin bu to'qnashuv ham natijasiz bo'ladi. Chunki bitta metil radikali ikkinchisining o'rnini oladi, xolos:



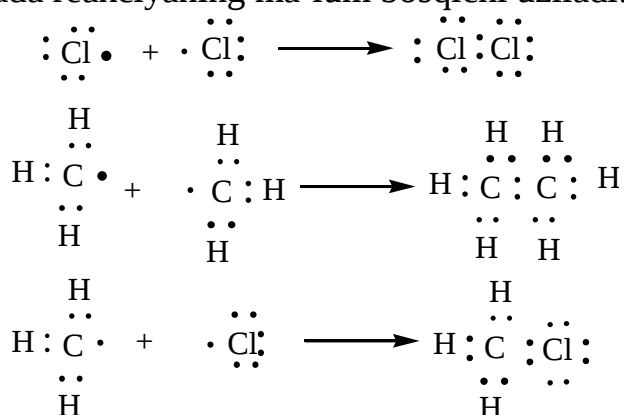
Metil radikalining xlor bilan to'qnashuvi juda muhimdir. Bunda metil radikali molekulyar holatdagi xlor bilan birikib, metil xlorid va atomar xlor hosil qiladi:



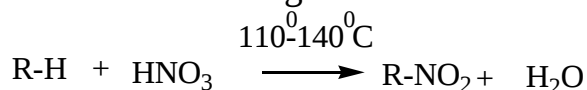
Metil hlorig

Atomar xlor o'z navbatida metan molekulasiga bilan reaksiyaga kirishib, metil radikalini hosil qiladi. Metil radikali esa yana xlor molekulasiga birikib, yangi xlor radikalini hosil qiladi. Shu tartibda process takrorlanaveradi va natijada CH_2Cl_2 – metilen xlorid, CHCl_3 – xloroform, CCl_4 – uglerod (IV)-xlorid hosil bo'ladi.

Yuqorida qayt qilingandek, metil va xlor radikallarining bir-biri bilan yoki o'zaro to'qnashish ehtimoli juda kam bo'lsa ham to'qnashish sodir bo'ladi. Natijada reaksiyaning ma'lum bosqichi uziladi:



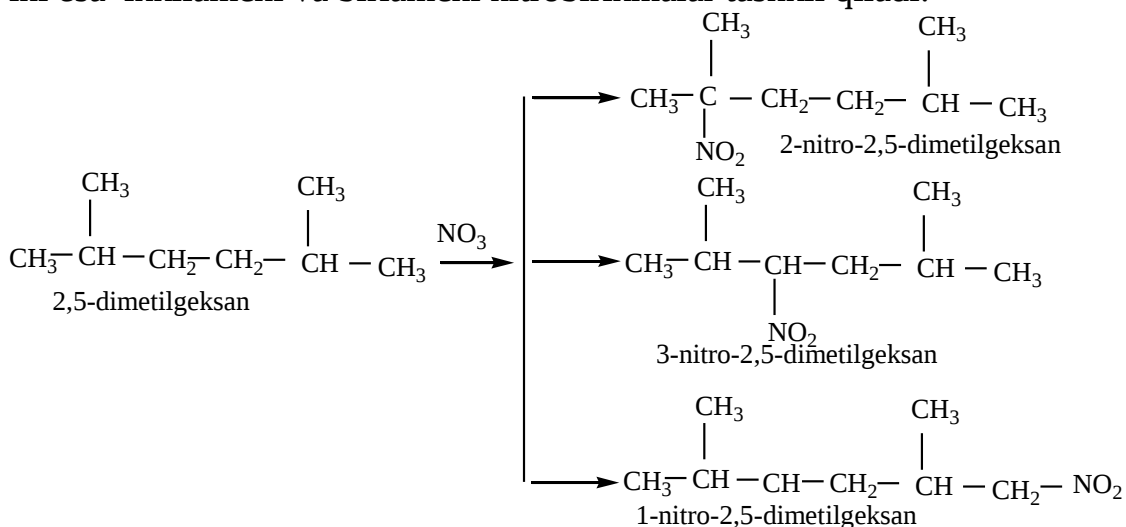
Nitrolash. Organik modda molekulasiga nitrogrupp (-NO₂) ni kiritish bilan C-H bog'ni hosil qilish processiga nitrolash deyiladi. Koncentrlagan nitrat kislota odatdagi temperaturada to'yingan uglevodorodlar bilan reaksiyaga kirishmaydi, yuqori temperaturada esa C - C bog'larni uzib, ularni oksidlaydi. Oksidlashning oraliq mahsulotlari sifatida spirt, aldegid va ketonlar, nitrat hamda nitrat kislotaning efirlari, asosiy mahsulotlar sifatida esa karbon kislotalar hosil bo'ladi. Agar reaksiya yuqori teperatura va bosimda suyultirilgan nitrat kislota bilan olib borilsa, alkanlar nitrolanib tegishli nitrobirikmalar hosil bo'ladi:



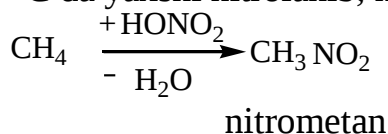
Bu reaksiya 1888-1894 yillarda rus olimi M. I. Kononov tomonidan ochilgan va shuning uchun ham Kononov reaksiyasi deb yuritiladi. Reaksiya 12,5 % li nitrat kislota bilan kavsharlangan nayda 110-140⁰ C da olib borilsa, ancha toza nitrobirikma hosil bo'ladi. Reaksiyaning unimi 50% bo'ladi.

Bu reaksiyada to'yingan uglevodorodlardagi uchlamchi ugleroddagi vodorodlar nitrogruppaga eng oson, ikkilamchi uglerodlardagilari qiyinroq va

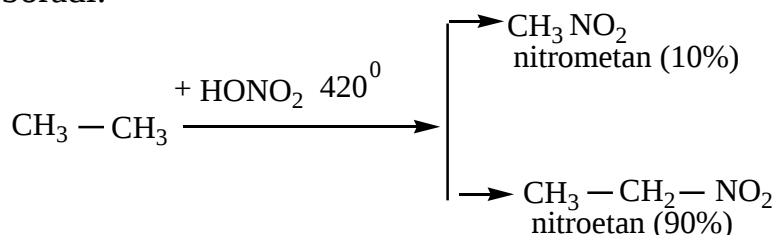
birlamchi ugleroddagi vodorodlar esa qiyin almashadi. Masalan, 2,5-dimetilgeksan nitrolanganda mononitrobirikmalarning aralashmasi hosil boʻladi. Aralashmaning 83 % ini uchlamchi nitrobirikma (2-nitro-2,5-dimetilgeksan), 17% ini esa ikkilamchi va birlamchi nitrobirikmalar tashkil qiladi:



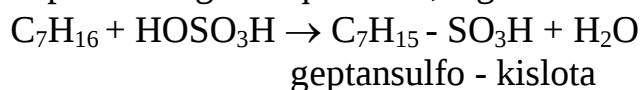
Sanoatda toʻyingan uglevodorodlar nitrat kislotaning bugʻi bilan nitrolanadi (Hass 1906 y.) va tegishli nitroalkanlar olinadi. 2 mol uglevodorod va 1mol nitrat kislota bugʻlarinig aralashmasi 420⁰C da reaktordan oʻtkazilsa, etan, propan va n-butan reakciyaga tez kirishadi. Metan bu temperaturada juda sekin reakciyaga kirishadi. Lekin 475⁰ C da yaxshi nitrolanib, nitrometanni hosil qiladi:



Etan va yuqori gomologlar bugʻ fazada nitrolansa, nitroalkanlarning aralashmalari hosil boʻladi, chunki reakciya uglevodorodlarning krekninglanishi bilan boradi:



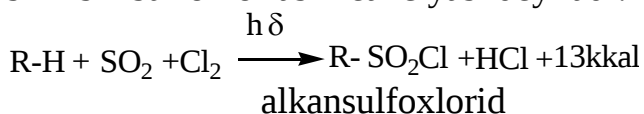
Sulfolash. Organik modda molekulasiga - SO₃ H sulfogruppani kiritish bilan C – S bogʻni hosil qilish processi sulfolash deb ataladi. Parafinlar odatdagi sharoitda koncentrlangan sulfat kislota bilan reakciyaga kirishmaydi, ular yuqori temperaturada oksidlanadi. Oleum parafinlarning metandan boshqa gomologlariga taʼsir qiladi. Geksan, pentan va oktan oleum ishtirokida qaynash temperaturasigacha qizdirilsa, tegishli sulfoalkanlar hosil boʻladi:



Alkanlarning C₁₈H₃₈ gacha boʻlgan boshqa vakillarini ham oleum taʼsirida sirkaetil efir muhitida sulfolash mumkin.

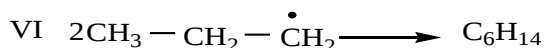
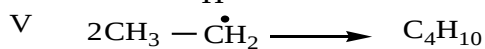
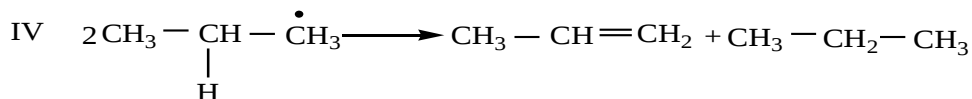
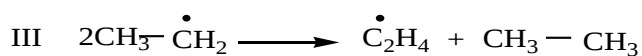
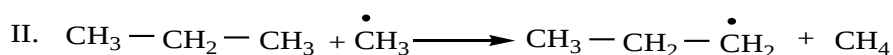
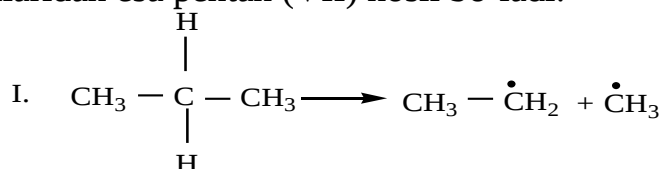
Sulfoxlorlash. Parafin uglevodorodlar uy temperaturasida ultrabinafsha nurlar yoki inisiatorlar taʼsirida sulfid angidrid va xlor aralashmasi bilan

reakciyaga kirishib, alkan sulfokislotalarning xlorangidridlarini (alkansulfoxloridlarni) hosil qiladi. Vodorodning sulfoxlorid gruppasiga (-SO₂Cl) almashinishi sulfoxlorlash reaksiyasi deyiladi:



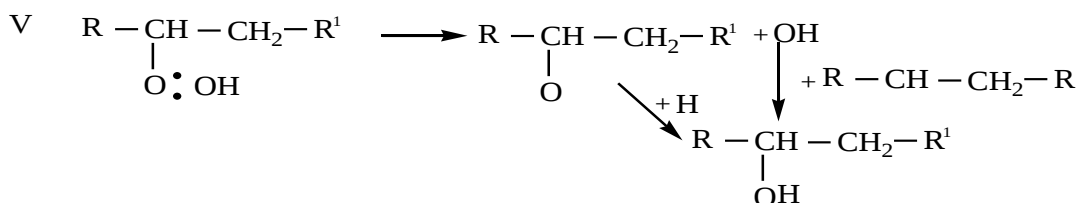
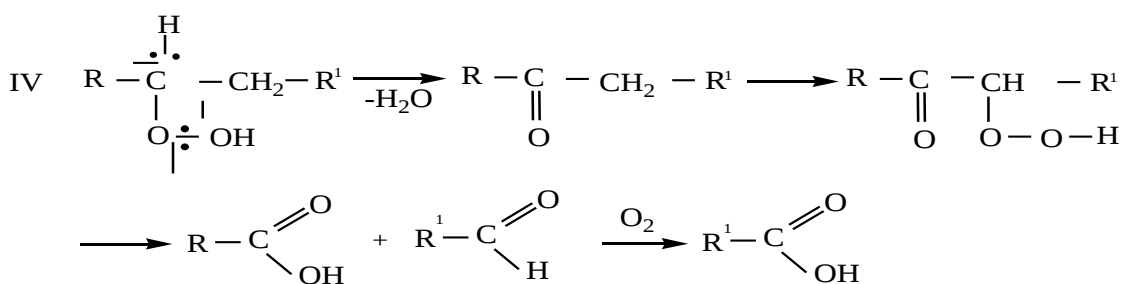
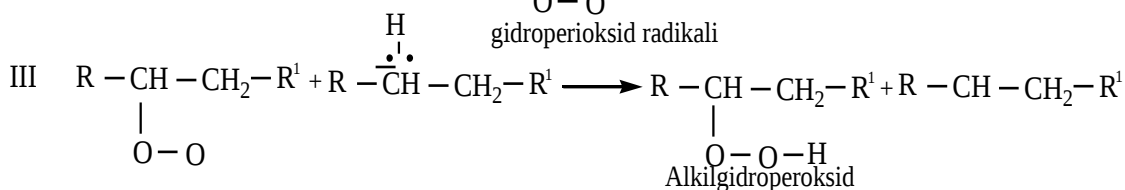
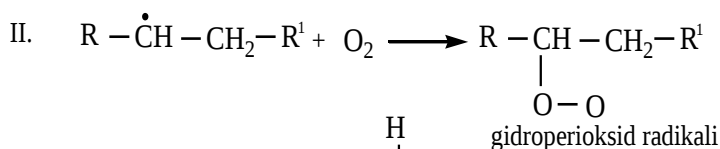
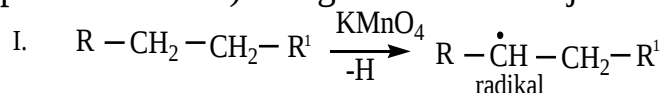
Alkanlarning barchasi sulfoxlorlanish reaksiyasiga oson kirishadi. Ikkilamchi ugleroddagi vodorodlar birlamchidagiga nisbatan oson almashadi. Uchlamchi ugleroddagi vodorod esa sulfogruppaga almashmaydi.

Alkanlarning pirolizi. Qizdirilganda birikmalarning parchalanish processi piroliz deyiladi (grekcha «Pyr»-olov va «lysis» parchalanish demakdir). Metan alkanlar gomologik qatorida termik jihatdan eng barqorori bo`lib, 1400<sup>0</sup> C dan yuqori temperaturada parchalanadi. To`yingan uglevodorodlarning molekulyar massasi qanchalik katta bo`lsa, ularning termik parchalanishi shunchalik oson bo`ladi. Uglevodorodlar pirolizga uchraganda uglerod zanjirining uzilishi, uglevodorodlarning degidrogenlanishi, izomerlanishi, ciklizaciya va sintez processlari sodir bo`ladi. Bunda vodorod, to`yingan, to`yinmagan va aromatik uglevodorodlardan iborat murakkab aralashma hosil bo`ladi. Pirolizda erkin alifatik radikallar hosil bo`ladi, ya`ni u radikalli mexanizm bo`yicha boradi (Rays, 1931). Masalan, propan pirolizga uchraganda metil va etil radikallari hosil bo`ladi (I). Metil radikali propan molekulasidan vodorodni tortib olib, yangi propil radikallarini va metanni hosil qiladi (II). Etil va propil radikallarining disproporciyalanishidan etilen, etan, propilen hamda propan (III, IV), ikkita etil radikalidan butan (V), ikkita propil radikalidan geksan (VI), etil va propil radikallaridan esa pentan (VII) hosil bo`ladi:

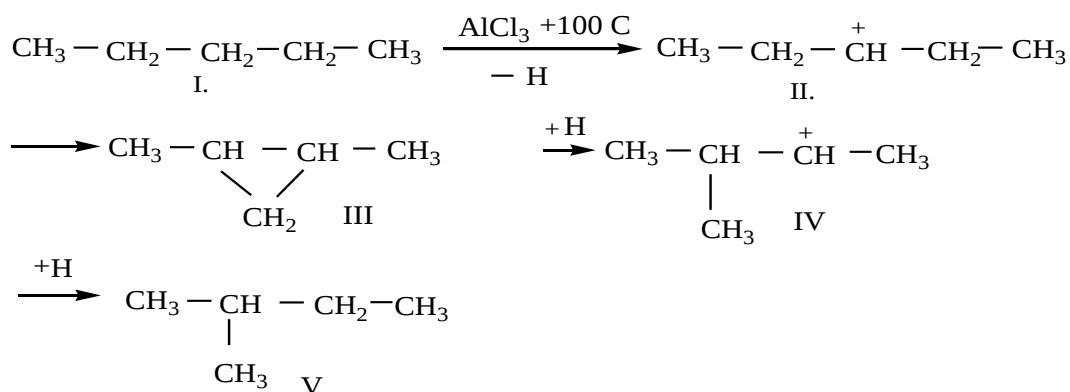


Oksidlanish reaksiyalari. Parafinlar oksidlovchilar ta`sirigacha chidamli bo`lib, odatdagi sharoitda havo kislorodi, hatto KMnO₄, K₂Cr₂O₇ ta`sirida ham deyarli oksidlanmaydi. Yuqori temperaturada esa kuchli oksidlovchilar ta`sirida uglerod zanjiri uzilib, asosan karbon kislotalar va oksidlanishning oxirgi mahsuloti – CO₂ hosil bo`ladi. Quyi alkanlar juda qiyin oksidlanadi. Shuning uchun ham oksidlanish processi, odatda, molekulyar kislorod ta`sirida turli katalizatorlar

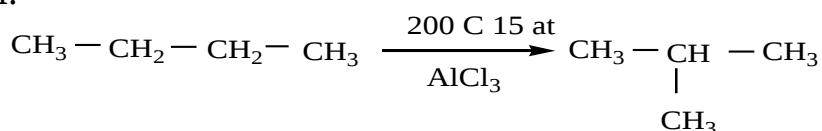
(kobalt, manganec va xrom tuzlari) ishtirokida amalga oshiriladi. Katalizator ta'sirida uglevodorod molekulasi dan vodorod atomi ajralib chiqadi va natijada radikal hosil bo'ladi (I). Bu radikal kislorod molekulasini biriktirib olib, alkilgidroperoksid radikali hosil bo'ladi (II). U esa uglevodorodning ikkinchi molekulasi dan vodorod atomini tortib olib (zanjirning o'sishi), alkil gidroperoksidni hosil qiladi (III). Hosil bo'lgan alkil gidroperoksid ikki xil usulda parchalanadi: 1) uning tarkibidan suv jaralib chiqib, keton



hosil bo'ladi, ketondan esa karbon kislotalar hosil bo'ladi (IV). U ikkita radikalga parchalanib, ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi (V). Izomerlanish. Molekulasida 4 ta va undan ortiq uglerod atomlarini tutgan normal uglevodorodlar katalizatorlar ishtirokida qizdirilganda izomerlanib, tarmoqlangan zanjirli uglevodorodlar hosil bo'ladi. Masalan, n-pentanning izopentanga izomerlanishi AlCl_3 ishtirokida 100°C ga yaqin tempereturada boradi. Katalizator n-pentan (I) molekulasi dan gidrid -ionni tortib oladi, natijada ikkilamchi karboniy ion (II) hosil bo'ladi. Bu ion oraliq mahsulot (III) orqali qayta guruhlanadi (IV) va gidril -ionni biriktirib, izopentanga (V) aylanadi:



Kreking gazlari tarkibidagi n-butanning katalitik izomerlanishidan izobutan olinadi:



Izobutan «oktan soni» katta bo'lgan yuqori sifatli motor yoqilgilari–izooktan va neogeksan olishda, ihopentan esa kauchuk ishlab chiqarish uchun xom ashyo hisoblangan izopren olishda ishlatiladi.

Ishlatilishi. To'yingan uglevodorodlar ekilgi sifatida, sanoat miqyesida acitilen, metil spirt, chumoli aldegid, xlorli hosilalar, plastmassalar, nitron, sintetik kauchuk, mineral o'g'itlar, etilen glikol, etilbenzol, aceton, izopropil spirt, xloroform va boshqa organik sintezda ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. n-Dekan, 2,5-dimetilgeksanlarni sintez qilish reaksiya tenglamalarini yozing.
2. Neftdan qanday alkanlarni olish mumkin.
3. Izoamilbromid va etilbromiddan Vyurs reaksiyasi bo'yicha alkan sintez qiling.
4. Tarkibi C_8H_{18} bo'lgan alkan birlamchi galoid alkildan Vyurs reaksiyasi bo'yicha bitta modda sifatida hosil bo'ladi, uni mononitrolansa, uchlamchi nitrobirikma hosil bo'ladi C_8H_{18} ni tuzilishini aniqlang.
5. Geksanni xlorlash va nitrolash reaksiya tenglamalarini yozing.

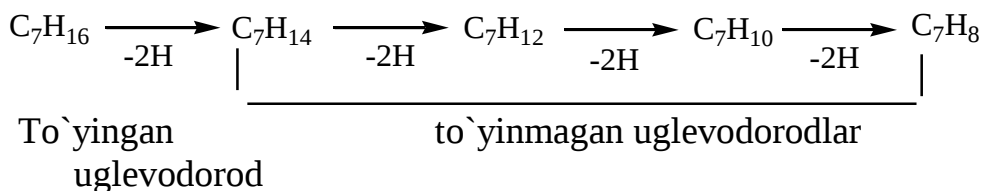
5- ma'ruza. Alkenlar gomologik qatori. Nomlanishi. Tuzilishi. Izomeriyasi. π -bog'lanish va geometrik izomeriya tug'risida tushuncha. Olinishi.

Reja:

1. Alkenlarning gomologik qatori, tuzilishi.
2. Alkenlarning nomlanishi va izomeriyasi.
3. Alkenlarning olinishi.

Molekulalarida δ - bog'lardan tashqari π - bog'lar (qo'sh yoki uchbog') hosil bo'ladigan uglevodorodlar to'yinmagan uglevodorodlar deyiladi.

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

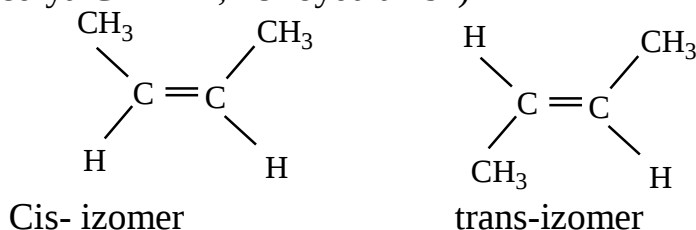


Vodorodlar soni $(2H)n$ ga $(n - \text{molekulasidagi } \sigma\text{-bog'larning soni})$ farq qiladi uglevodorodlar qatori izologik qator deyiladi. Bu qatorda chapdan o'nga o'tgan sari to'yinmaganlik darajasi ortib boradi. Molekulalarida bitta qo'sh bog' bor uglevodorodlar etilen uglevodorodlar deyiladi. Bu uglevodorodlar C_nH_{2n} umumiy formulaga ega. Ular ximiyaviy xossalari o'xshash va tarkibi bir –biridan bir yoki bir necha CH_2 gruppaga farq qiladigan gomologik qatorni hosil qiladi. Bular gomologik qatorning birinchi a'zosi etilendir. Etilen xlor bilan reaksiyaga kirishib, moysimon suyuqlik (etilen xlorid) hosil qilganligi uchun unga lotincha gaz olefinat (moy hosil qiluvchi gaz) deb nom berilgan. Shuning uchun ham bu gomologik qatorning barcha a'zolari olefinlar deb ataladi. Bundan tashqari etilen uglevodorodlar alkenlar deb ham yuritiladi. Ularning tuzilishi sp^2 -gibridlangan(multimediya dan foydalanish $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$)

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

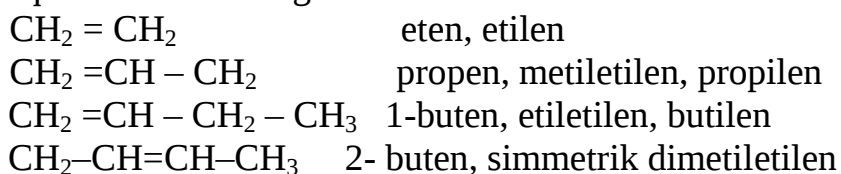
To'yinmagan uglevodorodlarning stereoizomeriyasi ikki xil: cis- hamda trans- izomeriya bo'ladi. Olefinlarning cis- izomerlarida atomlar yoki atom gruppalari molekuladagi qo'sh bog'ning bir tomonida, trans- izomerlarda esa ikki tomonida joylashgan bo'ladi:

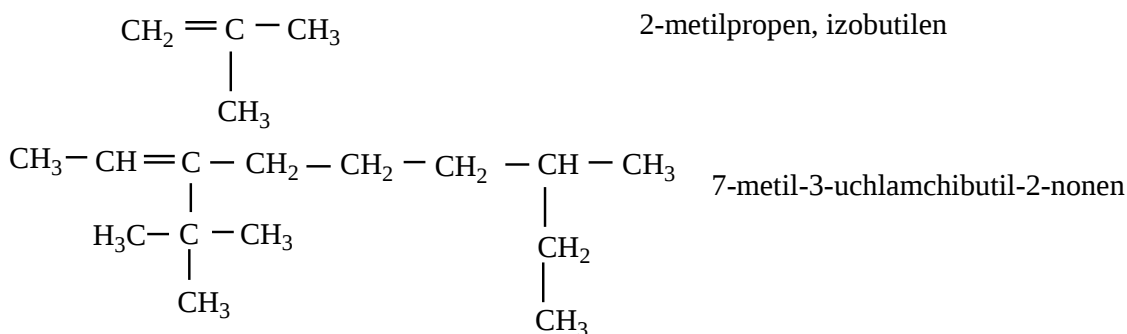
(Multimediya Ch f-1-7, 18 foydalanish)



Ko'pgina olefinlarda cis-trans izomerlar mavjudligining sababi shuki, ikki uglerod atomi orasidagi (C-C) σ -bog' o'z o'qi atrofida erkin holda aylanmaydi, chunki bunday aylanishga π -bog' ($\text{C}=\text{C}$) doimo qarshilik ko'rsatadi. Olefinlarning bir xil stereoizomeri yuqori temperaturada ikkinchi xil izomerga aylanishi mumkin. Temperatura yuqori bo'lganda molekuladagi qo'sh bog'ning (π -bog') energiyasi zaiflashadi. Uglevodorod molekulasida uglerod atomlarining soni ortishi bilan izomerlar soni ham orta boradi.

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



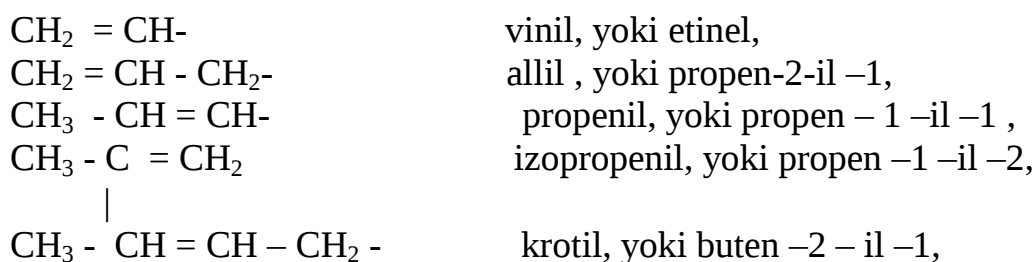


Olefinlarning nomini yozishda qo'shbog' yonidagi uglerodning nomerini ko'rsatuvchi raqamni «en» qo'shimchadan keyin yoki oldin, yohud zanjirdagi uglerodning umumiy sonini ifodalovchi so'zdan oldin qo'yish mumkin.

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

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

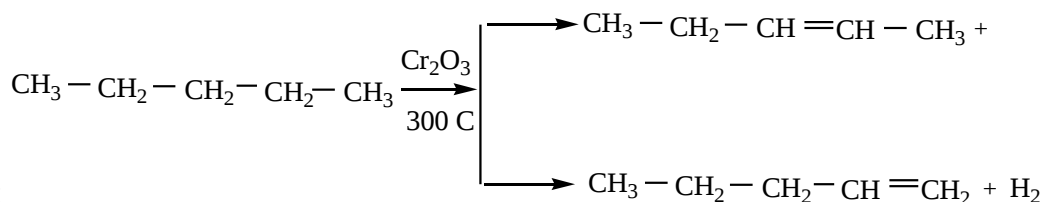
Masalan:



Olinish usullari. Olefinlar tabiiy va yo'lovchi gaz, neft hamda neftni qayta ishlash vaqtida chiqadigan gaz tarkibida bo'ladi. Ayniqsa Kanada nefti tarkibida olefinlarning miqdori ko'p.

Olefinlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Olefinlarning quyi molekulyar gomologlari neftni krekinglash processida hosil bo'ladi. Shuningdek ular yog'och va toshko'mir quruq haydalganda chiqadigan gazlarni bosim ostida haydash usuli bilan olinadi. Ammo, bunday usullar bilan olefinlar olish texnika ehtiyojlarini qondira olmaydi. Shu sababli olefinlar texnikada to'yingan uglevodorodlarni yuqori temperaturada ($300-600^\circ\text{C}$) katalizator ishtirokida degidrogenlab olinadi.



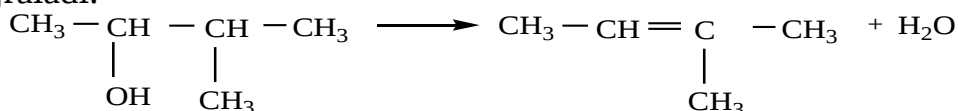
Masalan:

2. Sanoatda olefinlar to'yingan spirtlardan suv ajratib olish (degidratlash) usuli bilan ham sintez qilinadi. Masalan, etilen etil spirtni alyuminiy oksid

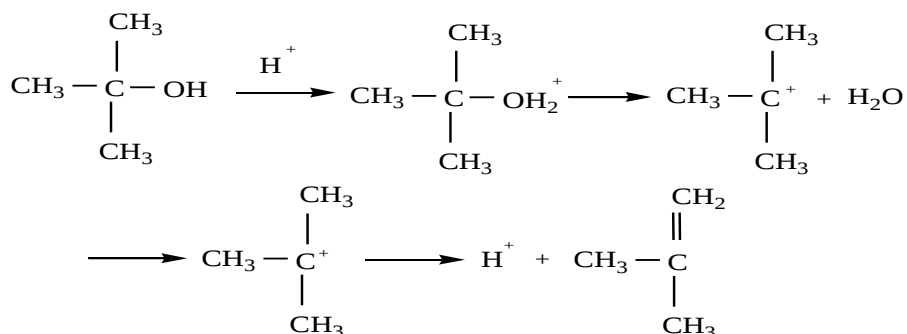
katalizatorligida va sulfat kislota ishtirokida 160-180⁰C temperaturada degidratlanish yo`li bilan olinadi.



Spirtlardan suvning ajralishi spirtlarning tabiatiga bog`lik bo`lib, uchlamchi spirtlar osonlik bilan degidratlanadi. Spirtlardan suvning ajralishi, ko`pincha, Zaycev qoidasiga bo`ysunadi. Bu qoidaga ko`ra, suv gidroksil gruppasi hamda vodoroddan hosil bo`ladi, vodorod atomi esa kam gidrogenlangan ugleroddan ajraladi:

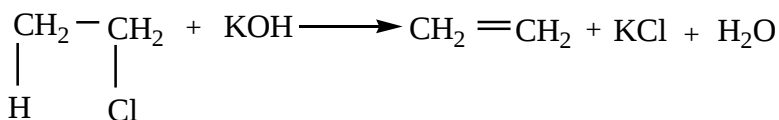


Kislota ishtirokida spirtlardan suvning ajralishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Kislota protoni spirt bilan oksoniy birikma beradi, u esa darhol suv ajratib chiqarib karboniy ioniga aylanadi. Karboniy ionini beqaror bo`lganligidan tezda protonini yo`qotadi, natijada olefin hosil bo`ladi:



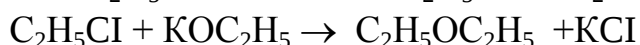
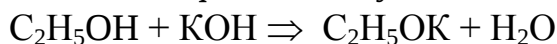
3. Olefinlar to`yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalaridan galogenlarni yoki vodorod galogenidlarni chiqarib yuborish yo`li bilan hosil qilinadi.

a) Monogalogenli hosilalarga o`yuvchi ishqor kukuni ta`sir ettirilganda olefin olinadi:



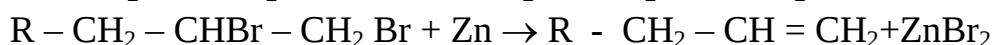
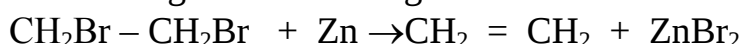
(multimediya A-17 – 18fa)

Bu reaksiyada o`yuvchi ishqorning spirtidagi eritmasini ishlatish ham mumkin, ammo bunda olefin bilan bir qatorda oddiy efir ham hosil bo`ladi:

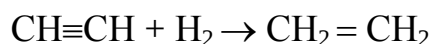


Shu sababli o`yuvchi ishqor kukunini ishlatish qulaydir.

b) Vicinal (yonma-yon uglerod atomlariga birikkan) digalogenli birikmalarga rux kukuni ta`sir ettirilganda sof holdagi olefinlar olinadi:

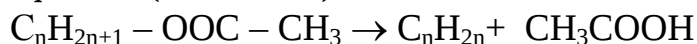


4. Acetilen qatori uglevodorodlarini katalizator ishtirokida gidrogenlab olefinlar olinadi. Masalan, acetilen palladiy katalizatorligida 180-200⁰C temperaturada gidrogenlanganda etilen hosil bo`ladi:



Germaniyada etilen sanoat miqiyosida ana shu usulda olinadi.

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



Nazorat savollari:

1. Quyidagi alkenlarni tuzilish formulalarini yozing: 3-metilpenten-1, 2,3,5-trimetilgeksen-2, simm-metiletiletlen, nosimm-dipropiletlen.
2. C_4H_8 , C_5H_{10} va C_6H_{12} larning izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va sis-tematik nomenklaturada nomlang.
3. 3-brom-2,2-dimetilpentan va 3,4-dibrom-2,2-dimetilpentandan qanday reagentlar ta'sir ettirib alken olish mumkin.
4. Galoidalkil va bir atomlik spirtlardan nosimmetrik- dimetiletlen, trimetiletlen va 3-metilgeksen-1 larni sintez qilish reaksiya tenglamalarini yozing.
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ning sis- va trans- izomerlarini tuzilish formulalarini yozing va nomlang.

6-ma`ruza. Alkenlarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari.

Ishlatilishi.

Reja

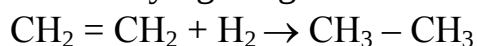
1. Alkenlarning fizikaviy xossalari.
2. Alkenlarning ximiyaviy xossalari.
3. Oksidlanish va polimerlanish reaksiyalari.
4. Alkenlarning ishlatilishi.

Fizikaviy xossalari. Olefinlarning dastlabki uch vakili (C_4 gacha) gaz, C_5 dan C_{17} gacha suyuqlik, C_{18} dan yuqorisi esa qattiq holatda bo'ladi. Ularning solishtirma ogirliqi, qaynash temperaturasi tegishli to'yingan uglevodorodlarning solishtirma og'irligidan yuqoridir. Olefinlarning tarmoqlanmagan zanjirli birikmalari tarmoqlanganiga nisbatan yuqori temperaturada qaynaydi. Ularning izomerlaridan cis-izomerlari trans izomerlariga qaraganda yuqori temperaturada qaynaydi. Olefinlar suvda kam eriydi, ba'zi og'ir metallar tuzlarining eritmalari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

Kimyoviy xossalari. Olefinlar molekulasida qo'sh bog' borligi uchun ular to'yingan uglevodorodlarga nisbatan ximiyaviy reaksiyaga oson kirishadi. Ma'lumki, qo'sh bog' bilan birikkan uglerod atomlari σ -bog' ($\text{C}-\text{C}$) hamda π -bog' oson uziladi va tezlikda boshqa atom hamda atom gruppalarini biriktiradi, natijada uglerodlar to'yinib σ bog' π bog'ga aylanadi.

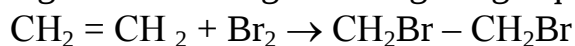
Demak, birikish reaksiyasi olefinlarga xos reaksiya hisoblanadi. Undan tashqari, olefinlar almashinish va boshqa reaksiyalarga ham kirishishi mumkin.

I. Birikish reaksiyalari. 1. Vodorodni biriktirish- gidrogenlanish reaksiyasi olefinlardan to'yingan uglevodorodlar olishga imkon beradi.

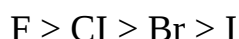


Gidrogenlanish reaksiyasi katalizatorlar ishtirokida boradi. Katalizator sifatida platina va palladiy ishlatilganda reaksiya xona temperaturasida boradi, maydalangan nikel ishlatilganda esa qizdirish lozim bo'ladi.

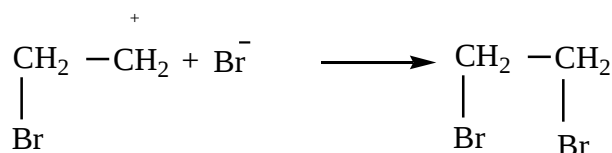
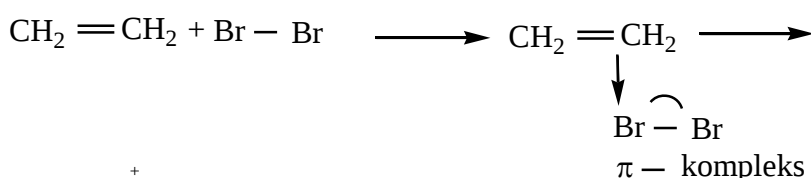
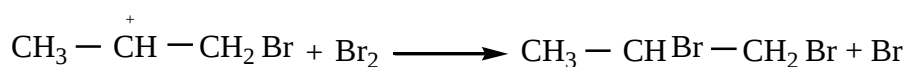
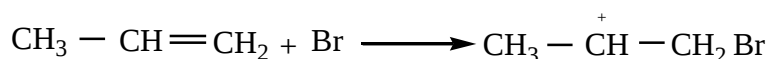
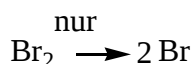
2. Galogenlarni biriktirishi. Olefinlar galogenlarni oson biriktiradi. Reaksiyaning tezligi galogenning turiga va olefinning tuzilishiga bog'liq:



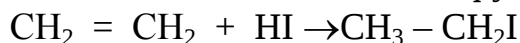
Ftor olefinlar bilan juda tez, ba'zan alangalanib birikadi. Iod boshqa galogenlarga nisbatan ohistalik bilan birikadi. Galogenlarning olefinlarga birikish xususiyatini quyidagicha ifodalash mumkin.:



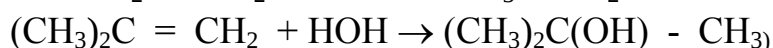
Qo'sh bog' bilan bog'langan uglerod atomlarida o'rinbosarlar soni ortib borgan sari ularga galogenning birikishi osonlasha boradi. Chunki bunda qo'sh bog' ko'proq qutblangan bo'ldi. To'yinmagan uglevodorodlarga galogen radikal yoki ionli mexanizmga binoan birikadi.



3. Galogenid kislotalarni biriktirishi. Olefinlar galogenid kislotalarni biriktirib oladi, bunda to'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari paydo bo'ladi. Olefinlarga yodid kislota oson, xlorid kislota esa qiyinroq birikadi:

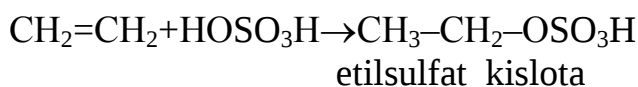


4. Suvni biriktirib olishi. Olefinlarga turli xil katalizatorlar (sulfat kislota, fosfat kislota, rux xlorid va h. k.) ishtirokida suv biriktirilganda spirt hosil bo'ladi. Suvning birikishi Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi:



Bu reaksiya spirtlardan olefinlar olish reaksiyasining teskarisi bo'lib, qayta hosil bo'lgan spirda gidroksil holatini oldindan aytishga imkon beradi.

Olefinlarga suv sulfat kislota ishtirokida biriktirilganda, avvalo alkilsulfat kislota hosil bo`ladi. Masalan:

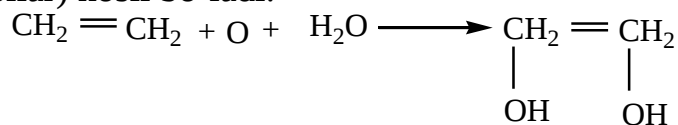


Hosil bo`lgan alkilsulfat kislota gidrolizga uchratilganda spirt olinadi. Bu usul bilan birlamchi spirtlardan ikkilamchi yoki uchlamchi spirtlar olish mumkin. Masalan, birlamchi propil spirtidan suv chiqarib yuborilganda propilen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ olinadi; unga qaytadan suv biriktirilganda esa ikkilamchi (-izopropil) spirt hosil qiladi.

II. Oksidlanish reaksiyalari. Olefinlar to`yingan uglevodorodlarga nisbatan oson oksidlanadi. Ular turli xil oksidlovchilar hatto havo kislorodi ta`sirida ham oksidlana beradi. Alkenlarning oksidlanishi asosan to`yinmagan bog (qo`sh bog`) hisobiga sodir bo`lib, reaksiyaning yo`nalishi reaksiya sharoitiga va qanday oksidlovchilar olinganligiga bog`liq.

Olefinlarning oson oksidlanishi texnika ehtiyojlari uchun ishlatiladigan muhim organik birikmalar sintez qilishga imkoniyat tug`diradi.

Olefinlarga kaliy permanganatning suvdagi yoki ishqordagi eritmasi hatto sovuqda ta`sir ettirilganda ham ularning qo`sh bog`i uziladi va ozod bo`lgan ikkita valentlikka ikkita gidroksil gruppasi birikishi natijasida ikki atomli spirtlar (glikollar) hosil bo`ladi.

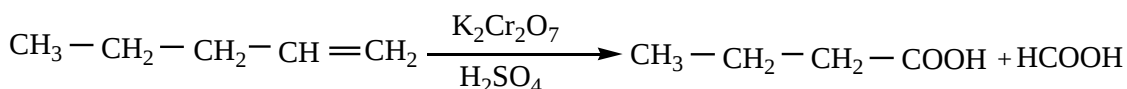
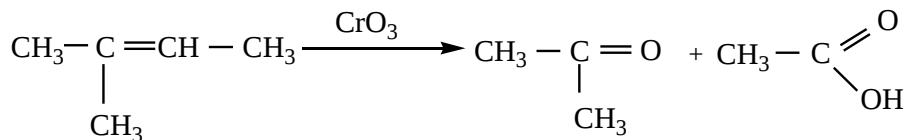


Bu reaksiyani E.E.Vagner o`rgangani uchun Vagner reaksiyasi deyiladi.

Reaksiyada olefin oksidlanishi natijasida kaliy permanganat avval rangsizlanadi ($\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ ga aylanadi), so`ngra eritma qo`ng`ir rangga aylanib qoladi, ya`ni MnO_2 hosil bo`ladi. Shusababli ushbu reaksiyadan to`yinmagan uglevodorodlarni sifat analiz qilishda foydalaniladi. Reaksiya kislotali muhitda qizdirish bilan olib borilganda olefinlarning uglerod zanjiri qo`sh bog`li joyidan batamom uziladi va kislorodli organik birikmalar (kislota, keton kabilar) hosil bo`ladi.

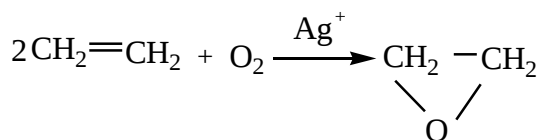
2. Olefinlar shiddatli oksidlanganda, ya`ni ularga kuchli oksidlovchilar (kaliy bixromat, xromat kislota, nitrat kislota kabilar ta`sir ettirilganda ularning qo`sh bog`i darhol uziladi va keton hamda kislotalar hosil bo`ladi.

Masalan:

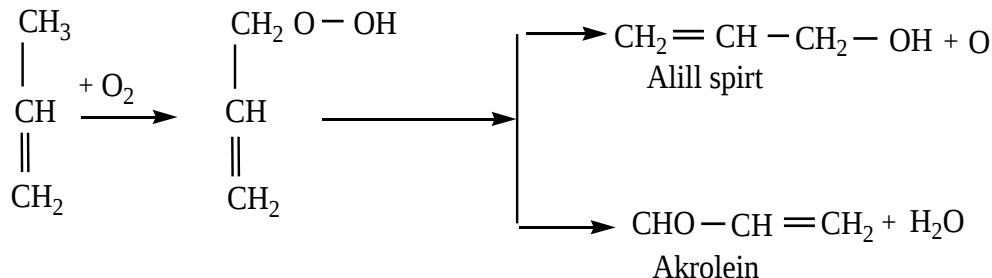


Bunday reaksiyalardan olefinlarning tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

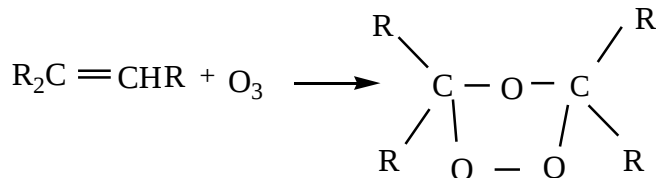
3. Olefinlar kumush tuzi katalizatorligida havo kislorodi ta`sirida oksidlanib organik oksidlar hosil qiladi.



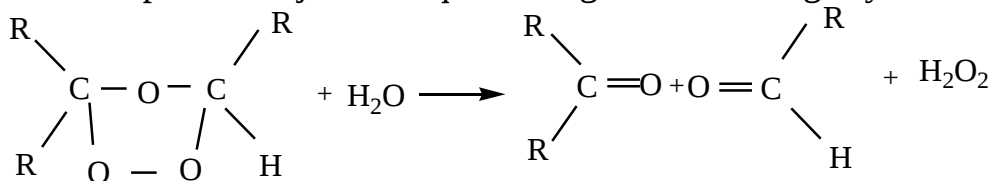
4. Olefinlar katalizatorsiz havo kislorodi bilan oksidlanganda peroksid va gidroperoksidlar hosil qiladi. Ular esa tezlikda parchalanib kislorodli birnikmalarga aylanadi.



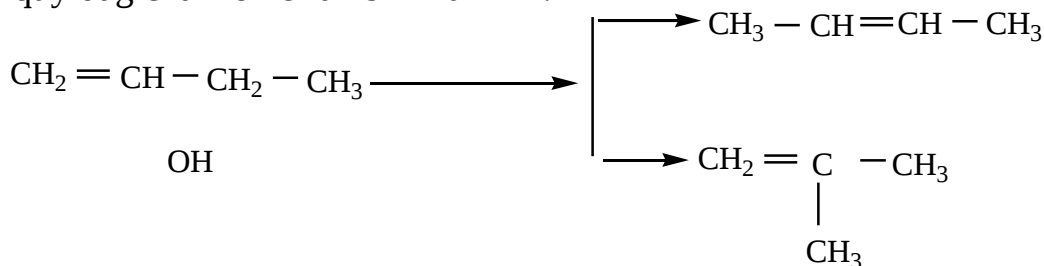
5. Olefinlar ozon ta'sirida ozonidlar hosil kiladi.:



Ozonidlar kuchli portlovchi xosaga ega. Ularga suv ta'sir ettirilganda vodorod peroksid ajratib chiqarib aldegid va ketonlarga aylanadi:



III. Izomerlanish reakciyalari. Olefinlar turli xil katalizatorlar (kislotalar, rux tuzlari va hokazo) ishtirokida qizdirilganda ularning molekuladagi qo'sh bog` bir uglerod atomidan boshqa uglerod atomiga o'tib qoladi, ya'ni ko'chadi. Ba`zan faqatgina qo'sh bog` emas, balki radikallar ham ko'chishi mumkin. Bunday ko'chish hodisalari, ya'ni bir shakldan ikkinchi shaklga o'tib qolishi izomerlanish reakciyasi deyiladi. Masalan, izopropiletilen $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$ 530°C temperaturagacha qizdirilgan alyuminiy oksiddan o'tkazilganda, uning taxminan 80 prosenti trimetiletilenga $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ aylanadi, ya'ni izomerlanadi. Butilen quyidagicha izomerlanishi mumkin:



Nazorat savollari:

1. 7 gram qo'sh boqli uglevodorodga 16 gram brom birikadi. Uglevodorodning molekulyar massasini aniqlang.
2. Quyidagi izomer birikmalarni-2-metilhepten-3 va 2-metilhepten-2 qanday reak-siyalar orqali farqlash mumkin.
3. Tarkibi $C_8H_{18}O$ bo'lgan spirtning ikkita izomeri degidratlash reaksiyasiga uchra-tilsa bir xil alken hosil bo'ladi. Alkenni oksidlansa atseton va valerian kislota $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ hosil bo'ladi. Dastlabki spirtlarning tuzilish formu-lalarini yozing.
4. Triflorpropenga $CF_3-CH=CH_2$ bromid kislolaning birikishi Markovnikov qoidasiga teskari boradi. Buning sababini tushuntiring.
5. Etilenning brom bilan reaksiyasini metil spirtida olib borilsa CH_2Br-CH_2Br bilan birga $CH_2Br-CH_2-OCH_3$ hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini yozing va tushuntiring.
6. Tarkibi C_4H_8 alkenning izomerlarini ozonlashdan hosil bo'lgan birikmalarni suv bilan parchalansa qanday moddalar hosil bo'ladi.
7. Alkenlarni ishlatish sohalariga misollar keltiring.

7- ma`ruza. Alkinlar. Gamologik qatori. Nomlanishi. Tuzilish izomeriyasi. Olinishi. Xossalari. Kimyoviy texnologiyada atsetilen uglevodorodlarining ishlatilishi.

Reja

1. Alkinlarning gamologik qatori va nomlanishi.
2. Alkinlarning tuzilishi va izomeriyasi.
3. Olinish usullari.
4. Fizikaviy va ximiyaviy xossalari
5. Atsetilen uglevodorodlarning ishlatilishi.

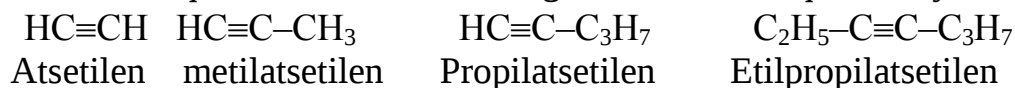
Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar molekulasida uchlamchi bog` bo'ladi. Ularda metan qatorining ayni uglevodorodlariga nisbatan 4 ta vodorod atomi, etilen qatoridagiga nisbatan 2 ta vodorod atomi kam. Ushbu qator uglevodorodlarning birinchi vakili atsetilen bo'lib, uning tuzilishi $HC \equiv CH$ dir. Atsetilendagi vodorod boshqa alkil radikallar bilan almashtirilganda molekulasida

uchlamchi bog` bor gomologik qator hosil bo`ladi. Uning birinchi gomologi $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{CH}$; ikkinchisi $\text{CH}\equiv\text{C--CH}_2\text{--CH}_3$ va hokazo.

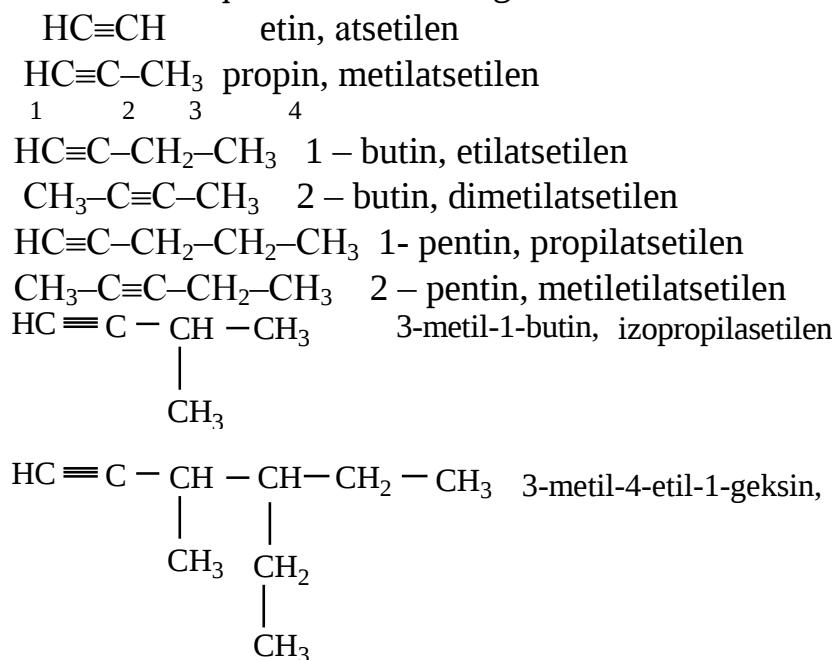
Izomeriyasi va nomenklaturasi. Atsetilen qatoridagi uglevodorodlar zanjirni tarmoqlanishga hamda uchlamchi bog`ning joylashuviga nisbatan izomerlanadi. Ularning izomerlari  $\text{C}_4\text{H}_6$  dan boshlanadi, ya`ni:



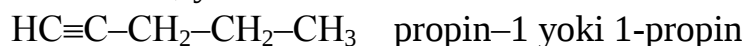
Acetilen qatoridagi uglevodorodlar racional nomenklaturaga muvofiq atalganda, ularni acetilenning bir yoki ikki vodorod atomi boshqa radikalga almashingan hosilasi deb qaraladi va radikal nomiga acetilen so`zi qo`shib aytiladi:



Jeneva nomenklaturasiga muvofiq acetilen qatoridagi uglevodorodlarning nomi ularga mos keladigan to`yingan uglevodorodlar nomidan olinadi, ammo «an»qo`shimcha o`rniga «in» ishlatiladi. Uchlamchi bog` o`rni raqam bilan ko`rsatiladi. Uzun zanjirni nomerlashda, zanjirning tarmoqlangan qismini belgilashda va boshqalarda olefinlardagi kabi ish tutiladi. Masalan:

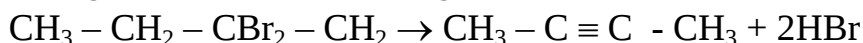
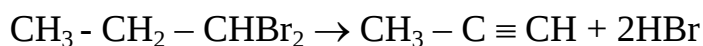
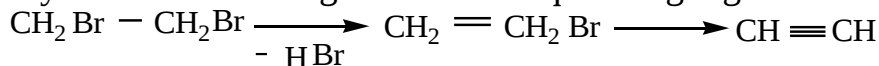


Bunda uchlamchi bog`ni ifodalovchi raqam so`z oxirida yoki so`z boshida ko`rsatilishi mumkin, ya`ni:

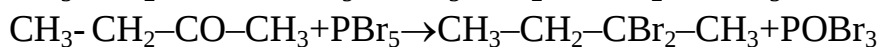
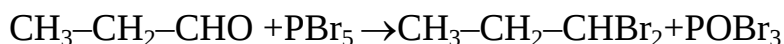
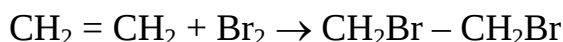


Olinish usullari

1. To`yingan uglevodorodlarning digalogenli hosilalariga, ya`ni vicinal (galogen atomlari ikki qo`shni uglerod ) va geminal (ikkala galogen atomlari bir uglerod atomiga birikkan ) galogenli hosilalariga o`yuvchi ishqorlarning spirtidagi eritmasi yoki natriy amid ta`sir ettirilganda acetilen qatoridagi uglevodorodlar olinadi:

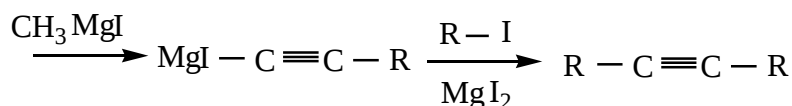
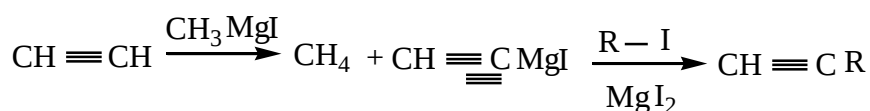
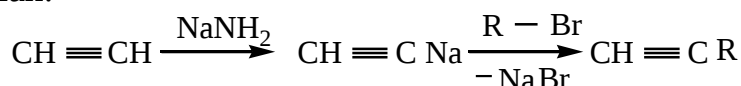


Vicinal digalogenli hosilalar o'z navbatida olefinlarga galogenlar ta'sir ettirib, geminal digalogenli hosilalar esa aldegid va ketonlarga fosfor galogenidlarini biriktirib olinadi.

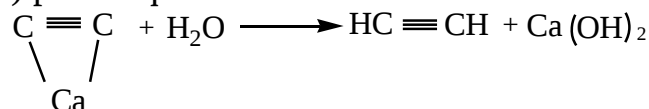


2. Atsetilen alkillash reaksiyasiga uchratilganda, avvalo, atsetilenning metal-organik birikmasi hosil bo'ladi, so'ngra unga galogenalkil ta'sir ettiriladi.

Masalan:



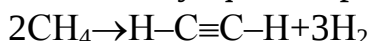
3. Atsetilen sanoatda kaltsiy karbidga suv ta'sir ettirib yoki tabiiy gazlarni (masalan, metanni) piroliz qilib olindi:



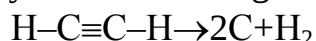
Kaltsiy karbid
Atsetilen
Kalsiy

gidroksid

4. Hozirgi vaqtda atsetilen metanni yuqori temperaturada kreking qilib olinadi:



lekin bu jarayonda hosil bo'lgan acetilen ham tez parchalanadi:



Shuning uchun ham metan yuqori temperatura zonasidan juda tez o'tkaziladi. Gaz issiq zonadan chiqishi bilan tez sovitiladi. Metanni elektrokreking orqali atsetilen olish elektr yoyi reaktorida olib boriladi. Bu usulda olingan har tonna atsetilen bilan birga 100 kg gacha qurum ajralib chiqadi. Termik va elektr krekingdan tashqari termooksidlash krekingi ham keng tarqalgan. Bunda zaruriy issiqlik metanning bir qismini yoqish hisobiga hosil qilinadi.



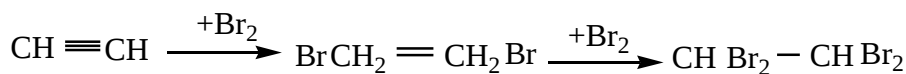
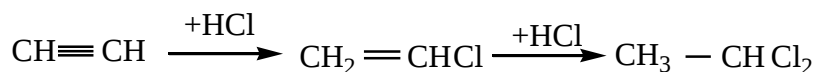
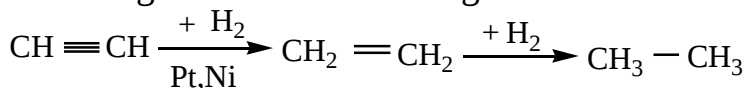
Tarkibida metan va kislorod ko'p bo'lgan va 550–600°C gacha qizdirilgan tabiiy gaz 1400–1500°C gacha qizdirilgan kamera orqali katta tezlikda o'tkaziladi. Gaz kamerada taxminan 0,003–0,006 sekund turadi. Kreking natijasida acetilen bilan vodorodan tashqari turli miqdorda etilen, metan, uglerod (II)-oksid, uglerod (IV)-oksid va boshqa gazlar ham hosil bo'ladi, acetilen bu gazlardan suv, aceton, dimetilformamid kabi selektiv erituvchilar yordamida ajratib olinadi

Fizikaviy xossalari. Atsetilen qatoridagi uglevodorodlardan molekulasida uglerod atomlari ikkitadan to'rttagacha bo'lganlari gaz, C₅ dan C₁₅ gacha suyuqlik, C₁₆ dan yuqorisi esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash temperaturasi, suyuqlanish temperaturasi va zichligi to'yingan hamda to'yinmagan

uglevodorodlarning gomologik qatoridagi kabi o'zgaradi. Ammo molekuladagi uchlamchi bog'ning holati qaynash temperaturasiga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Masalan, 1–butin, 8,50 da qaynasa, 2–butin 270 da qaynaydi. Bularga tug'ri keladigan butan va butilenlar esa oddiy sharoitda gaz holatda bo'ladi.

Ximiyaviy xossalari. Ma'lumki, π bog'lanishlar hosil qilish uchun sarflangan energiya δ bog' hosil qilishi uchun sarflangan energiyadan anchagina kamdir. Shu sababli acetilen qatoridagi uglevodorodlarda bitta π bog' olefinlardagiga nisbatan ham to'yinmagandir, chunki uchlamchi bog'da bitta δ bog'lanish va ikkita π bog'lanish bo'ladi. Olefinlar uchun xarakterli bo'lgan biriktirib olish reaksiyalari acetilen qatoridagi uglevodorodlar uchun ham xosdir. Biriktirib olish reaksiyalari ikki bosqichda borib, avvalo etilen qatoridagi uglevodorodlar so'ngra to'yingan uglevodorod va ularning hosilalari olinadi. Bundan tashqari, acetilen uglevodorodlar almashinish, izomerlanish va hokazo reaksiyalarga ham kirishadi.

1. Birtirib olish reaksiyalari. 1. vodorod, galogen va galogenvodorodlarning birikishi. Atsetilen qatoridagi uglevodorodlarga shu moddalar birikkanda, avvalo, uchlamchi bog' uzilib birlamchi bog' hosil bo'ladi:

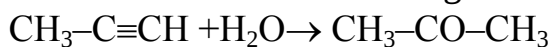


Galogenvodorodlarning birikishi Markovnikov qoidasiga bo'ysunadi.

2. Suvning birikishi. Atsetilen qatoridagi uglevodorodlarga suv oson birikadi. Birikish reaksiyasi katalizatorlar ishtirokida, ayniqsa simob oksidi yoki simob tuzlari ishtirokida oson sodir bo'ladi. Reaksiya natijasida atsetilendan–sirka aldegid, acetilen gomologlaridan –keton hosil bo'ladi:



Sirka aldegid



aseton

Acetilenga suvning birikishni birinchi marta M.G. Kucherov o'rgangan, shuning uchun Kucherov reaksiyasi deyiladi.

Kucherov reaksiyasi texnikada acetilendan sirka aldegid, sirka kislota, etil spirt va boshqalarni olishda asosiy usul hisoblanadi.

3. Spirlarning birikishi. Acetilen qatoridagi uglevodorodlar kislota yoki ishqorlar katalizatorligida spirlarni biriktirib, vinil efirlar hamda acetallar hosil qiladi:

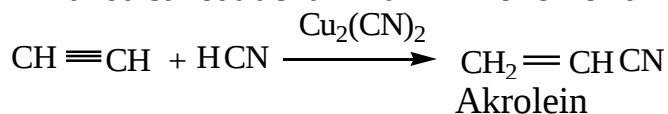


atsetilen spirt vinilefir

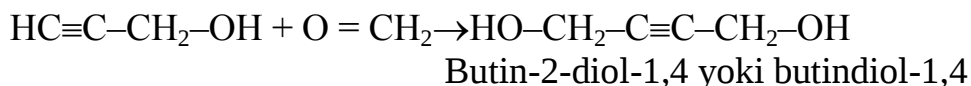
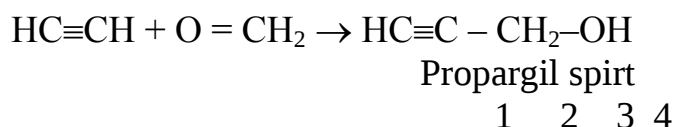


Asetal

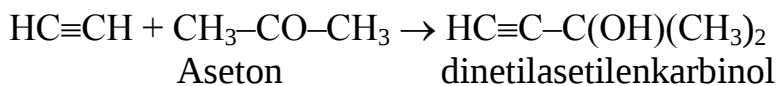
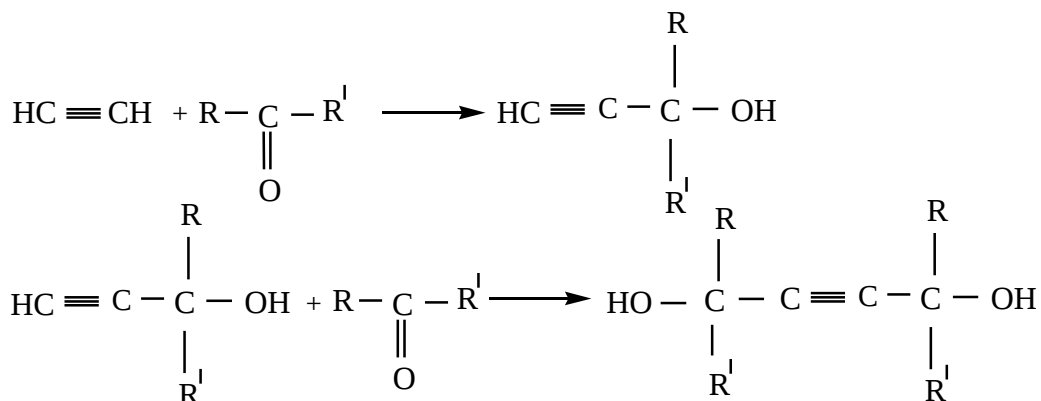
4. Cianid kislotaning birikishi. Acetilen qatoridagi uglevodorodlar kislotalarni oson biriktirib oladi. Masalan, acetilenga mis tuzlari katalizatorligida cianid kislota birikkanda sanoat uchun muhim monomer-akrilonitril olinadi:



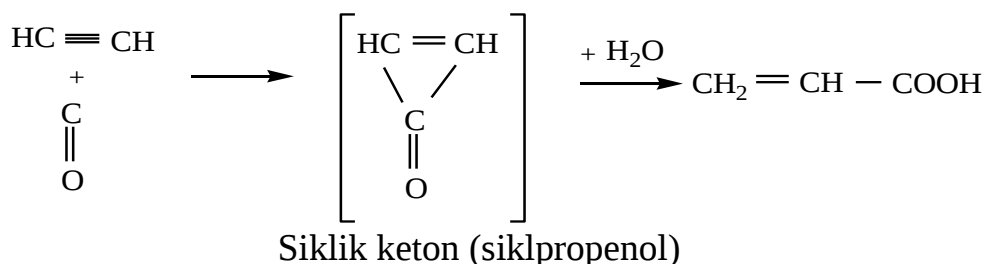
5. Aldegid va ketonlarning birikishi. Acetilen qatoridagi ugdevodorodlar ba'zi aralash katalizatorlar ishtirokida aldegid va ketonlarni oson biriktirib oladi, natijada acetilen qatorining spirtlari hosil bo'ladi. Shuning uchun ham bunday sintezlar ko'pincha alkinol sintez deyiladi. Masalan, acetilenga katalizator ishtirokida formaldegidning suvdagi eritmasi ta'sir ettirilganda acetilen qatorining spirti hosil bo'ladi. Bu usul bilan sanoatda propargil spirt va butindiol olinadi hamda Reppe usuli deb ataladi.



Formaldegidning o'rniga boshqa aldegidlar olinganda ham reaksiya sodir bo'ladi. Ketonlar natriy amidi yoki o'yuvchi kaliy kukuni katalizatorligida acetilenni biriktirib spirtlar hosil qiladi. Acetilenning ketonlarga o'yuvchi kaliy ishtirokida birikishini A.E. Favorskiy topganligi sababli, bu reaksiya ba'zan uning nomi bilan yuritiladi.

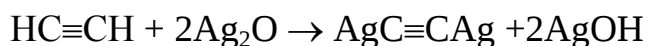


. Uglerod (II) – oksidining birikishi. Acetilen uglevodorodlarga uglerod (II)-oksid biriktirilganda to'ynmagan karbon kislota hosil bo'ladi.



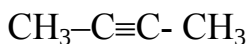
II. Almashinish reaksiyalari. Atsetilen uglevodorodlar birikish reaksiyalari jihatdan olefinlardan farq qilmaydi. Ammo ularni olefinlardan keskin farqlantiruvchi reaksiyalari ham mavjud. Uchlamchi bog` bilan bog`langan uglerod atomlaridagi vodorod atomlarining boshqa atom va radikallarga (masalan metall magniy-organik birikmalarga) o`rin almashinishi ana shunday reaksiyalar jumlasiga kiradi.

1. Atsetilen uglevodorodlarning vodorodlari metallar bilan o`rin almashinib acetilenidlar hosil qiladi. Ba`zan ular karbidlar ham deyiladi:



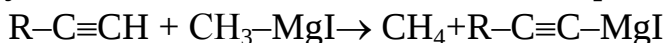
Ogir metallardan hosil bo`lgan atsetilenidlar portlovchi xossaga egadir. Mis atsetilenid  $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$  va  $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$  kumush atsetilenid bunga misol bo`la oladi.

Atsetilen gomologlarida aktiv (qo`zgaluvchan) vodorod atomlari bo`lmasa, u holda, ular acetilenidlar hosil qila olmaydi. Masalan, 2-butin



Metallar bilan reaksiyaga kirisha olmaydi.

2. Atsetilen uglevodorodlarda qo`zgaluvchan vodorod atomlari bo`lsa, u holda ular Grinyar reaktivi bilan birikib J.I. Ionits kompleksini hosil qiladi:



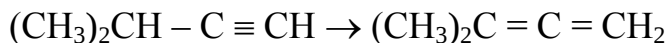
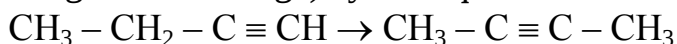
Hosil bo`lgan magniy-organik birikmalar turli xil ximiyaviy reaksiyalarga oson kirishadi. Shu sababli, ulardan laboratoriyalarda uchlamchi bog`li organik birikmalar sintez qilishda foydalaniladi.

3. Atsetilen uglevodorodlarning qo`zgaluvchan vodorod atomlari galogenlar bilan o`rin almashinadi. Buning uchun ularga gipogalogenidlar ta`sir ettiriladi.



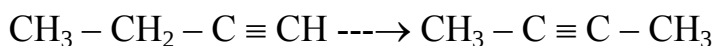
Atsetilenning galogenli hosilalari o`z-o`zidan alangalanib ketuvchi birikmalardir.

III. Izomerlanish reaksiyalari. Acetilen uglevodorodlar izomerlanish reaksiyalariga uchraydi, bunda molekuladagi uchlamchi bog` siljiydi yoki ikkita ikkilamchi bog`ga (dien uglevodorodlarga) aylanib qoladi: masalan:

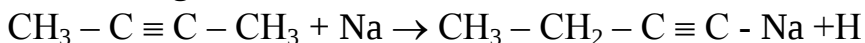


Izomerlanish processini A.E. Favorskiy kashf etgan bo`lib, bu process asosan, uglevodorodlar katalizator ishtirokida qizdirilganda sodir bo`ladi.

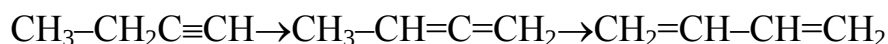
Reaksiya o`yuvchi natriyning spirtidagi eritmasi ishtirokida olib borilganda molekuladagi uchlamchi bog` zanjirning uchidan o`rtasiga o`tadi.



Katalizator sifatida natriy metalli ishlatilganda uchlamchi bog` zanjirning urtasidan uchiga utadi va acetilenid hosil buladi:



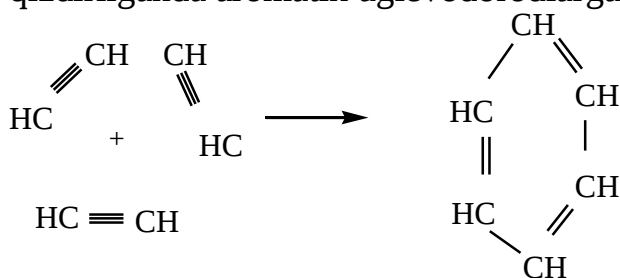
Acetilen uglevodorodlar ba`zi maxsus katalizatorlar ishtirokida qizdirilganda, avvalo kumuliyaciyalangan bog`li uglevodorodlar hosil qilib, so`ngra ular konyugirlangan qo`sh bog`li uglevodorodlarga:



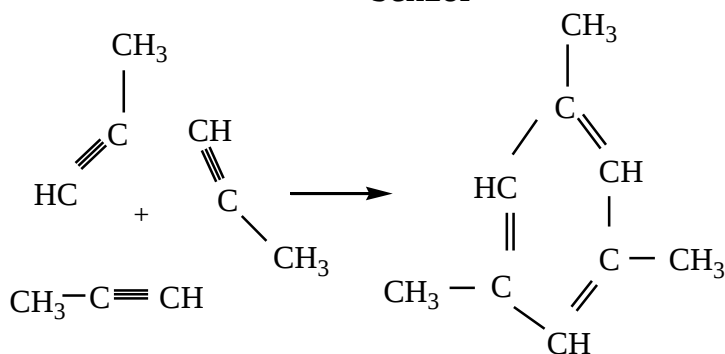
IV. Oksidlanishi. Acetilen uglevodorodlar etilen qatori uglevodorodlar kabi oson oksidlanadi. Ular kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlanganida zanjir uchlamchi bog` bor joydan uziladi va kislorodli organik birikmalar hosil bo`ladi.

V. Polimerlanish. Acetilen uglevodorodlar polimerlanish reaksiyalariga uchraydi va turli xil birikmalar hosil qiladi:

a) N.D. Zelinskiy va B.A. Kazanskiylarning ko`rsatishicha, acetilen hamda uning gomologlari (masalan, metil acetilen) aktivlangan ko`mir katalizatorligida qizdirilganda aromatik uglevodorodlarga aylanadi:

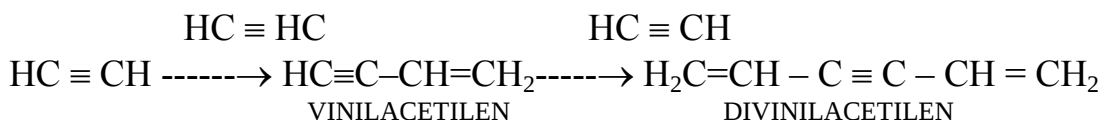


benzol

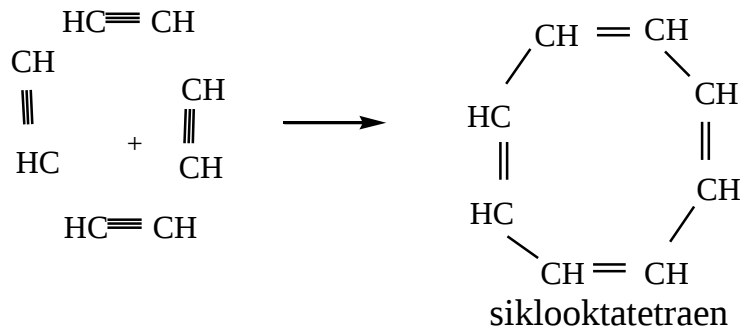


Mezitelin(trimetilbenzol)

b) Acetilen kumush tuzi katalizatorligida polimerlanganda sintetik kauchuk uchun muhim hom ashyo – vinilacetilen hosil bo`ladi. Reaksiya sharoitiga qarab divinilacetilen ham hosil bo`lishi mumkin:



v) Reaksiya nikel komplekslari ishtirokida olib borilganda ciklooktatetraen va boshqa birikmalar hosil bo`ladi:



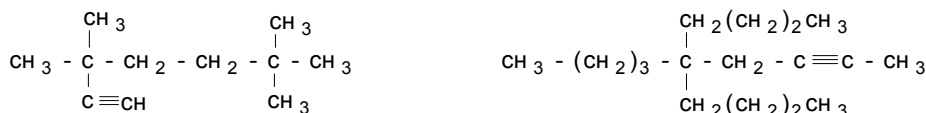
siklooktatetraen

Ayrim vakillari. Acetilen uglevodorodlar orasida acetilen eng muhim ahamiyatga ega.

Acetilen rangsiz gaz, qaynash temperaturasi – 83,60, suyuqlanish temperaturasi – 81,80. Sof holdagi acetilen hidsiz, texnik usulda olinadigan acetilen qoʻlansa hidli boʻladi. Acetilen tutab yonadi. yonganda juda yuqori temperatura (3000⁰gacha) beradi. Shuning uchun acetilen texnikada avtogen payvandlash va metall qirqish ishlarida keng ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. Quyidagi alkinlarning tuzilish formulalarini yozing: izopropilatsetilen, etil-tret-butilatsetilen, 2,6-dimetil-5-etil-3-propilnonin-1.
2. Quyidagi birikmalarni nomlang:



3. Tarkibi C_7H_{12} alkinning asosiy zanjirida 5 ta uglerod atomi tutgan izomerlari-ni tuzilish formulalarini yozing va nomlang.
4. Butin-1 natriy amid va etil yodiddan qanday alkin olish mumkin.
5. 3,3-dixlorpentan, 2,2-dibrom-3,3-dimetilbutandan ishqorning spirtidagi eritma-sini ta'sir ettirib, qanday alkinlar olish mumkin.

Nazorat savollari:

1. Nima uchun atsetilen va metilatsetilen kislotali xossaga ega.
2. Dimetilatsetilen bromlansa asosan qanday birikma hosil boʻladi.
3. Dimetilatsetilen va butin-1 larni bir-biridan qanday reaksiyalar yordamida ajratish mumkin.
4. Atsetilendan foydalanib, metilatsetilen, 4-metilpentin-1 va 5-metilgeksin-2 lar-ni sintez qiling.
5. Etilatsetilenning vodorod bromid bilan bilan reaksiyasi benzoil peroksidi ishtirokida olib borilsa, qanday monobromalken hosil boʻladi.
6. Tarkibi C_4H_6 boʻlgan uglevodorod ikki molekula bromni biriktiradi, mis oksidi-ning ammiakli eritmasi bilan reaksiyaga kirishmaydi. Bu uglevodorod suv bilan sul'fat kislotali ishtirokida qaynatilsa, metiletilketon hosil boʻladi. C_4H_6 ning tuzilish formulasini aniqlang.

8 – ma`ruza. Dien uglevodorodlar (diolefinlar, ya`ni alkadienlar) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ Gomologik qatori, nomenklaturasi, tuzilishi, izomeriyasi, olinishi, xossalari. Tabiiy va sintetik kauchuklar. Sopolimerlanish reaksiyalari.

Reja

1. Dien uglevodorodlarning gomologik qatori, nomenklaturasi, tuzilishi.
2. Alkadienlarning olinishi.
3. Alkadienlarning xossalari.
4. Tabiiy va sintetik kauchuklar. Sopolimerlanish reaksiyalari.

Molekulasida ikkita qo'sh bog' to'yinmagan qator uglevodorodlari dien uglevodorodlar (diolefinlar, ya'ni alkadienlar) deyiladi. Dien uglevodorodlar molekulasida vodorod atomlarining umumiy soni tegishli to'yingan uglevodorodlardagidan 4 ta kam bo'ladi. Shu sababli diolefinlarning tarkibi umumiy C_nH_{2n-2} formula bilan ifodalanadi.

Izomeriyasi va nomenklaturasi. Dien uglevodorodlar molekulasidagi qo'sh bog'larning joylashgan o'rniga qarab uch gruppaga bo'linadi:

1. Agar ikkala qo'sh bog' bitta uglerod atomiga tutashgan, ya'ni molekulada $C = C = C <$ gruppaga bo'lsa, u holda ular kumulyatsiyalangan qo'sh bog'li uglevodorodlar deyiladi.
2. Agar ikkala qo'sh bog' uglerod atomlariga bitta oddiy bog' orqali birikkan, ya'ni molekulada $> C = C = C = C <$ gruppaga bo'lsa u holda ular konjugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlar deyiladi.
3. Agar ikkala qo'sh bog' uglerod atomlariga ikki va undan ortiq oddiy bog'lar orqali birikkan, ya'ni molekulada $> C = C - (CH_2)_n - C = C <$ gruppaga bo'lsa, bunday diolefinlar ajratilgan qo'sh bog'li uglevodorodlar deyiladi. Jeneva nomenklaturasiga muvofiq olefinlar nomida «en» qo'shimcha aytidganligi sababli diolefinlar dienlar (d i grekcha – ikki demakdir) ham deyiladi. Dienlar racional hamda Jeneva nomenklaturasiga ko'ra nomlanadi. Jeneva nomenklaturasiga muvofiq qo'sh bog'lar o'ni shu qo'sh bog'lar tutashgan uglerod atomlarining nomlari bilan belgilanadi va tegishli to'yingan uglevodorod nomiga «dien» suzi qo'shib aytiladi.

Birinchi gruppada dien uglevodorodlarga allen ($CH_2 = C = CH_2$) va uning hosilalari misol bo'ladi. Allen Jeneva nomenklaturasiga muvofiq propadien deyiladi. Allenning gomologi C_4H_6 ikki xil izomer shaklda bo'lib, ularning birinchisi

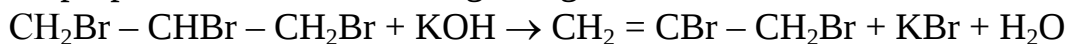


Ikkinchi izomeri $CH_2 = CH - CH = CH_2$ esa divinil, eritren yoki butadien – 1,3 deyiladi. Butadien–1,3 yuqorida kursatilgan ikkinchi gruppada dien uglevodorodlarga misol bo'ladi. Uchinchi gruppada dien uglevodorodlarga misol qilib geksadien – 1,5

$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2, \end{array}$ ya'ni diallilni kursatish mumkin. Dien uglevodorodlarning olinish usullari va ximiyaviy xossalari olefinlarnikiga o'xshaydi, ammo diolefinlarda qo'sh bog'lar hosil bo'lishi, ximiyaviy reaksiyaga kirishishi birin-ketin yoki birdaniga sodir bo'lishi mumkin. Ayniqsa uchinchi gruppada uglevodorodlar, ya'ni ajratilgan qo'sh bog'li uglevodorodlar xossalari va olinish usullari jihatidan olefinlardan deyarli farqlanmaydi. Birinchi va ikkinchi gruppada dien uglevodorodlar o'ziga xos ba'zi xossalari jihatidan olefinlardan tubdan farqlanadi. Shuning uchun ularni mukammalroq o'rganib chiqamiz. 1, 3 – Dienlar sanoatda sintetik kauchuk olish uchun boshlang'ich mahsulot sifatida ishlatiladi.

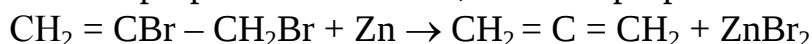
Kumulyaciyalanagn qo'sh bog'li uglevodorodlar. 1, 2 – dienlar, ya'ni allenlar boshqa dien uglevodorodlarga qaraganda qiyin sintez qilinadi, shu sababli ular kam o'rganilgan .

Allen, ya`ni propadien  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  glicirining galogenli hosilasiga – 1, 2, 3 – dibrompropanga o`yuvchi kaliy kukuni ta`sir ettirib olinadi. Bunda avvalo dibrompropilen hosil bo`ladi, so`ngra unga rux kukuni ta`sir ettirib allen olinadi.

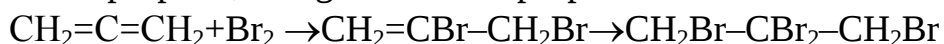


1,2,3- tribromopropan

2,3-dibromopropan-1



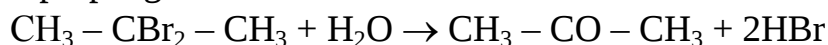
Allen gaz, - 136,10 da suyuqlikka aylanadi, - 34,50 da qaynaydi. Allen ximiyaviy xossalari jihatidan olefinlarga o'xshash bo'lib, asosan birikish reaksiyasiga oson kirishadi. Ammo allenda ikkala qo'sh bog' birdaniga yoki birin-ketin uzilishi mumkin. Masalan, allenga brom ta'sir ettirilganda avvalo dibrompropilen, so'ngra tetrabrompropan hosil bo'ladi:



Allenga ikki molekula vodorod bromid biriktirilsa 2,2–dibrompropan hosil bo`ladi:

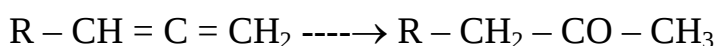


2,2 – dibrompropanga suv ta'sir ettirilsa aceton olinadi.

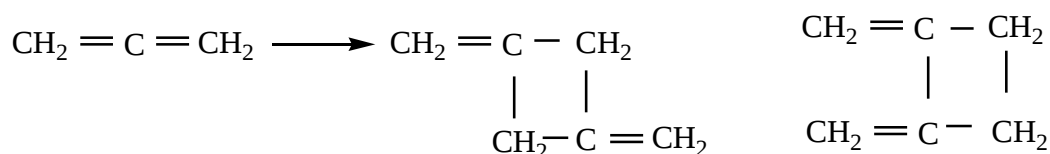


Allen va uning gomologlari kislotali muhitda gidratlanib keton hosil qiladi:

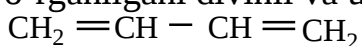
HOH



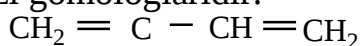
Allen bosim ostida 140° temperaturada qizdirilganda to'rt a'zoli cikl hosil qilib polimerlanadi. Polimerlanish darajasi unchalik katta bo'lmay, ko'pincha, di, tri va tetramerlar olinadi. Allenning polimerlanishini S.V. Lebedev o'rgangan va uning tuzilish formulasini tahminan quyidagicha ifodalagan:



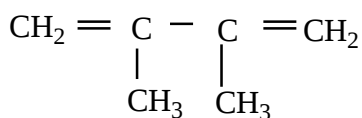
Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlar, 1,3–dienlar. 1,3–Dienlar orasida nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lgani hamda shu sababli eng ko'p o'rganilgani divinil va uning ba'zi gomologlaridir:



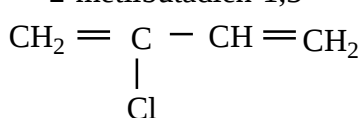
butadien -1,3, (divinil)


$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

CH₃
2-metilbutadien-1,3



2,3-dimetilbutadien-1,3



2-xlorbutadien-1,3

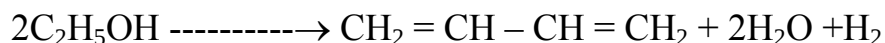
(xlorpren)

Olinish usullari. 1,3 – Butadien, ya'ni divinil $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ Divinil sanoatda sintetik kauchuk olish uchun muhim hom ash bo'lganligi sababli, uning

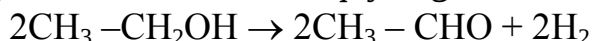
turli xil olinish usullari ishlab chiqilgan. Neft mahsulotlari va toshkumir piroliz qilinganda ham oz miqdorda divinil hosil bo`ladi.

Sanoat miqiyosida divinil olish usulini S.V. Lebedev ishlab chiqqan bo`lib bu usulga ko`ra etil spirt yuqori temperaturada ($400 - 500^0$) bug`ga aylantiriladi va qizdirilgan katalizator ustidan o`tkaziladi. Reaksiya natijasida divinil, suv va vodorod hosil bo`ladi:

katalizator



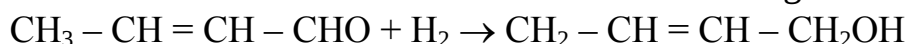
Etil spirtidan S.V. Lebedev usuliga ko`ra divinil hosil qilish reaksiyasi mexanizmini M.Ya. Kagan va Yu.A. Gorinlar quyidagicha tushuntiradilar:



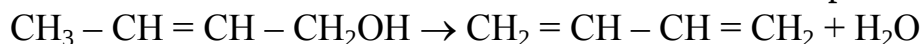
Sirka aldegid



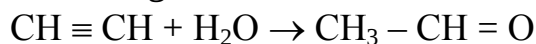
Kraton aldegid



Krotil spirt



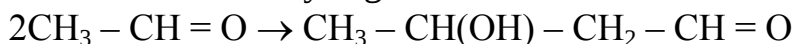
Divinilni acetilendan ham olishi mumkin. Buning uchun acetilenga avvalo simob tuzi katalizatorligida suv biriktiriladi. Bu reaksiya Kucherov reaksiyasi deyiladi:



ACETILEN

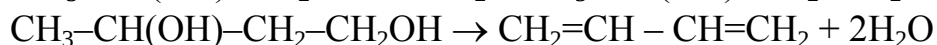
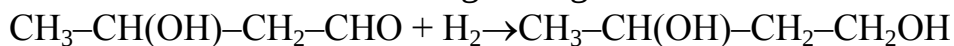
SIRKA ALDEGID

Hosil bo`lgan sirka aldegid o`yuvchi ishqor ishtirokida aldol kondensatlanish reaksiyasiga uchratiladi:



ALDOL

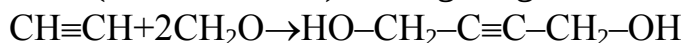
Aldol qaytarilganda ikki atomli spirt – 1,3 – butandiol hosil bo`ladi, so`ngra bu modda fosfat kislota katalizatorligida dehidratlanadi va divinil olinadi:



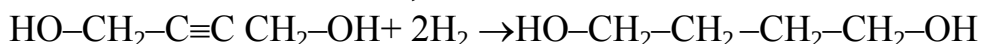
1, 3 – BUTANDIOL

DIVINIL

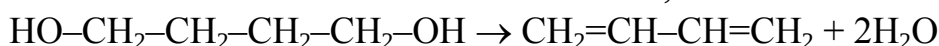
Qeyinrok acetilendan divinil olishning boshqa usuli ham topildi. Bu usulga binoan acetilen formaldegid bilan kondensatlash reaksiyasiga uchratiladi. Hosil bo`lgan birikma (1,4 – butindiol) avval gidrogenlanadi va so`ngra dehidratlanadi.



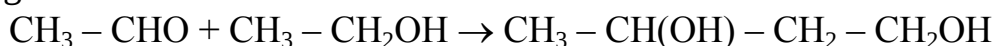
1,4 – butindiol



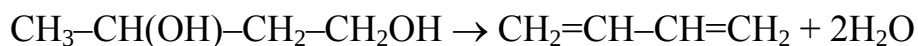
1,4 – butandiol



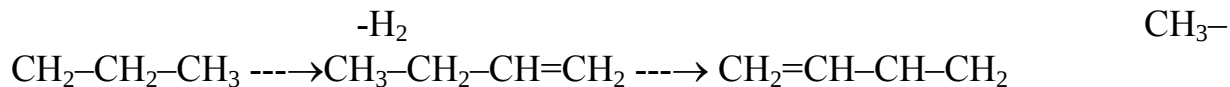
Demak, acetilendan divinil sintez qilish uchun ikki atomli spirt hosil qilish shart. Ammo, acetilendan foydalanmasdan ikki atomli spirt hosil qilib, so`ngra undan divinil olish usuli ham mavjud. Bu usulni I.I. Ostromislenskiy ishlab chiqqan bo`lib, sirka aldegid etil spirt bilan glinozem katalizatorligida kondensatlanadi va dehidratlanadi:



1,3 – butandiol

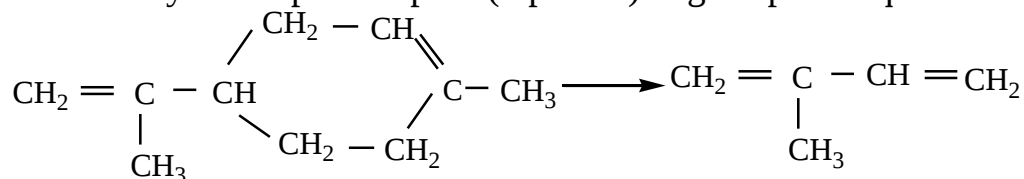


Hozirgi vaqtda divinal sanoat miqiyosida butandioldan yoki neftni qayta ishlash jarayonida hosil bo'ladigan butan-butilen aralashmasini katalitik degidrogenlash yo'li bilan olinadi:



2 –Metil- 1,3- butadien, ya'ni izopren $\text{CH}_2\text{=C (CH}_3\text{)--CH =CH}_2$ turli usullar bilan olinishi mumkin. U birinchi marta tabiiy kauchukni quruq haydab olingan. Hozir izopren quyidagi usullar bilan olinadi:

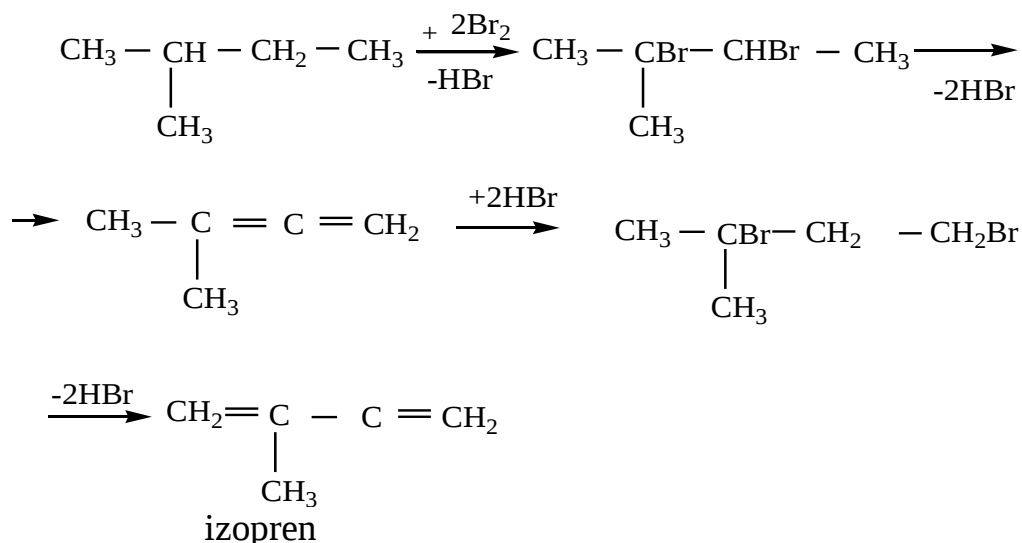
1. Laboratoriyada izopren skipidar(dipenten) bug'ini piroliz qilib olinadi:



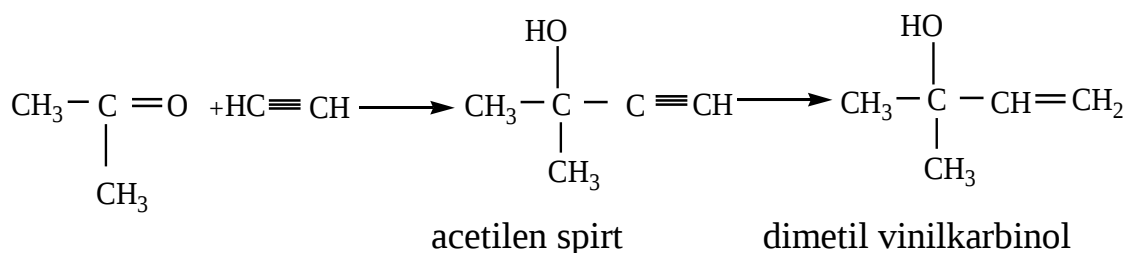
Skipidar (dipenten)

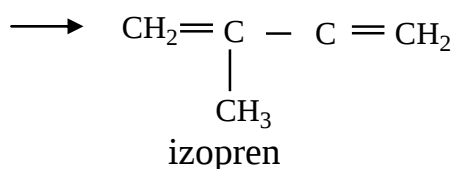
izopren

2. Izopentan yoki izopentenga galogen (masalan, brom) ta'sir ettirib, 2,3–dibrom–2–metilbutan hosil qilinadi. Undan bromid kislota ajratib olinadi va yana qaytadan biriktiriladi. Hosil bo'lgan dibrom– 2 – metilbutandan bariy xlorid vositasida yana bromid kislota ajratib olinsa izopren hosil bo'ladi.



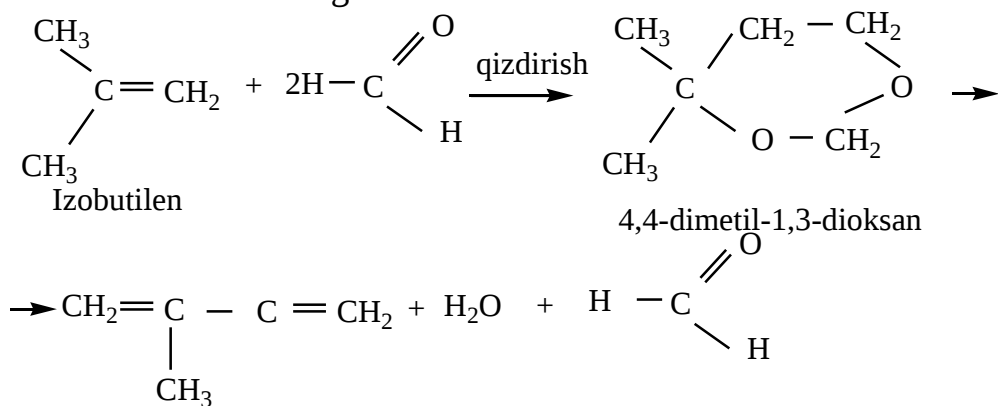
3. A.E. Favorskiy kashf etgan usulga muvofiq aceton, acetilen va o'yuvchi natriy yoki natriy amid aralashmasi qizdirilib karbinol (metil-butinol) hosil qilinadi. So'ngra bu karbinolni degidratlash processiga uchratib, quyidagi reaksiyaga binoan izopren olinadi:



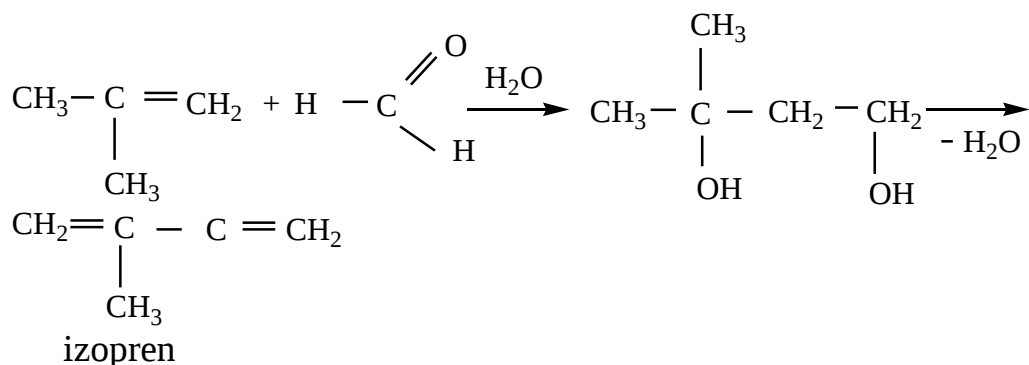


Sanoatda izopren, asosan, quyidagi ikki usul bilan olinadi.

1. Izobutilen bilan formaldegid sulfat kislota katalizatorligida kondensatlanadi va hosil bo'lgan mahsulot degidratlanadi. Degidratlanish 200-220° da fosfat kislota hosilalari katalizatorligida sodir bo'ladi:

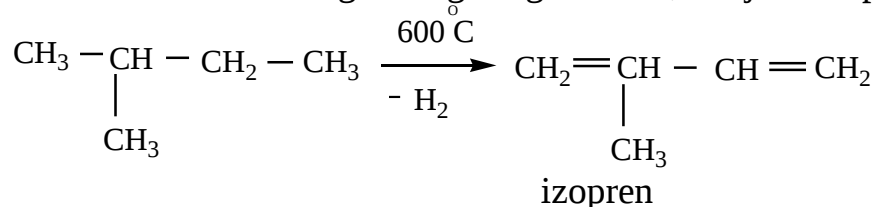


Reaksiyada suv va formaldegid ajralib chiqqanligi sababli kondensaciya quyidagicha sodir bo'lishi ham mumkin:



Yuqorida ko'rsatilgan ikki xil yo'nalishdagi reaksiya ham birdaniga sodir bo'ladi

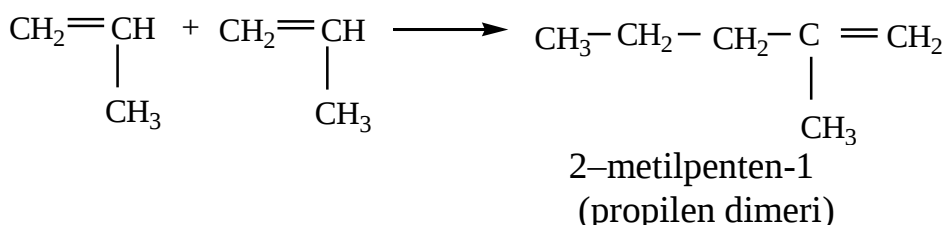
2. Izopentan (neftni qayta ishlashda hosil bo'ladigan pentan – amilen frakciyasi tajribadagi n-pentan izomerlanganda olinadigan mahsulot) yuqori temperaturada xrom oksid katalizatorligida degidrogenlanadi, natijada izopren hosil bo'ladi:



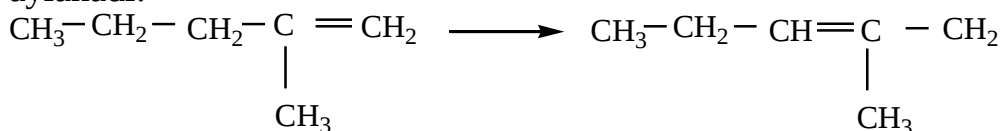
Degidrogenlash processi bir yoki ikki bosqichda sodir bo'lishi mumkin.

Hozirgi vaqtda izopren sintez qilishning uchinchi xil usuli ishlab chiqildi. Bu usul uch bosqichdan iboratdir.

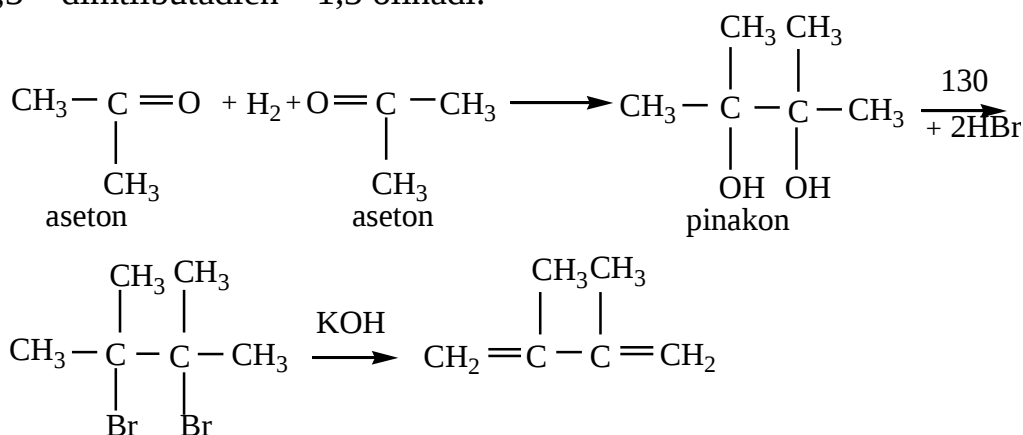
Birinchi bosqichda propilenning ikki molekulasini tripropilalyuminiy katalizatorligida, 200° temperatura va 200 atm basimda birikib dimer hosil qiladi:



Ikkinchi bosqichda 2-metilpenten-1 kislota katalizatorligida 2-metilpenten-2 ga aylanadi:



2,3-Dimetilbutadien-1,3 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ asosan acetondan olinadi. Buning uchun acetondan pinakon (ikki atomli spirt) hosil qilinadi va unga bromid kislota ta'sir ettiriladi. Hosil bo'lgan dibrom hosila degidrobromlanganda 2,3 - dimetilbutadien - 1,3 olinadi.

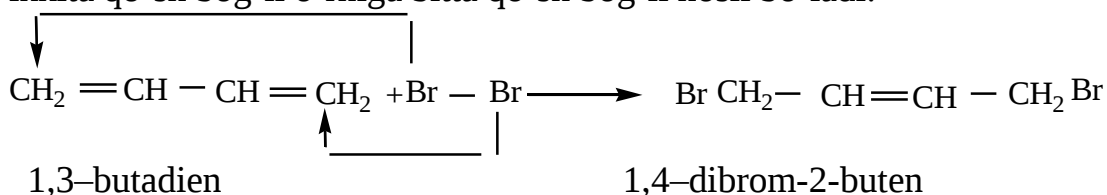


2,3-dimetilbutadien-1,3

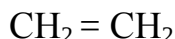
Fizikaviy xossalari. Divinil oddiy sharoitda gaz, qaynash temperaturasi -45^0 , suyuqlanish temperaturasi $-108,9^0$. Izopren, dimetilbutadien, xloropren va boshqa dien uglevodorodlar normal sharoitda suyuqlik. Dien uglevodorodlarda ham fizik xossalar to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlarning gomologik qatoridagi kabi ma'lum tartibda o'zgaradi.

Izopren suyuqlik, qaynash temperaturasi $34,1^0$, suyuqlanish temperaturasi esa $-146,0^0$. Dimetilbutadien ham suyuqlik, qaynash temperaturasi $68,8^0$, suyuqlanish temperaturasi -76^0 .

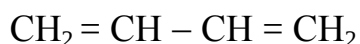
Ximiyaviy xossalari. Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlar boshqa dien uglevodorodlarga (kumulyaciyalangan va ajratilgan) qaraganda reaksiyaga birmuncha oson kirishadi. Undan tashqari, ular birikish reaksiyasiga uchratilganda o'ziga hos xususiyatlarini namoyon qiladi. Masalan, divinilga brom ta'sir ettirilsa brom olefinlar yoki kumulyaciyalangan va ajratilgan qo'sh bogli dienlar jagidan farqli o'larok zanjir uchlaridagi uglerodlarga birikadi (1,4- birikish). Natijada ikkita qo'sh bog'li o'rniga bitta qo'sh bog'li hosil bo'ladi:



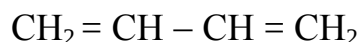
Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarga bir valentli ikkita atom yoki radikal, asosan, 1,4 holatdagi uglerod atomlarlariga birikishini Tile tushuntirgan va shuning uchun Tile nazariyasi deyiladi. Bu nazariyaga ko'ra, qo'sh bog'li vositasida bog'langan har qanday uglerod atomlarida biriktirib olish qobiliyati bo'lib, ularning ximiyaviy reaksiyaga moyilligi saqlanib qoladi, ya'ni ularda parcial (koldik) valentlik bo'ladi. Parcial valentlik punktir chiziq bilan ko'rsatilgan.



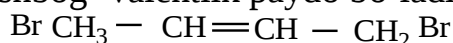
Olefinlarga brom molekulasi biriktirilganda ugleroddagi parcial valentliklar bittadan brom atomini tortadi, natijada ugleroddagi qo'sh bog'ning bittasi uzilib, to'yingan birikma hosil bo'ladi. Etilenning brom molekulasini biriktirib dibrometan hosil qilishi bunga misol bo'la oladi. Konyugtrlangan qo'sh bog'li uglevodorodlardagi, masalan divinil molekulasidagi uglerod atomlarining hammasida ham parcial valentlik bor.



Ammo, ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarining parcial valentliklari o'zaro bir-birni to'yintirib qo'yadi, birinchi va to'rtinchi uglerod atomlariniki esa to'yinmagan holda qoladi. Ularga brom biriktirilganda to'yinmay qolgan parcial



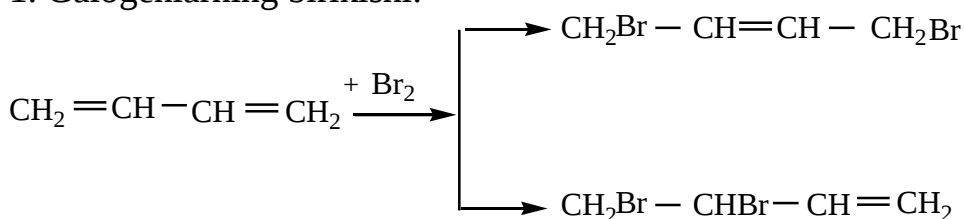
Valentlar o'zigabromni tortadi, ya'ni brom 1,4 holatdagi uglerod atomlariga yo'naladi. Natijada 1 va 2 hamda 3 va 4 uglerodlar orasidagi qo'sh bog uziladi, 2 va 3-holatdagi uglerodlarning bo'sh qolgan valentliklari o'zaro birikib yangi qo'sh bog' hosil qiladi. Bu qo'shbog' valentlik paydo bo'ladi:



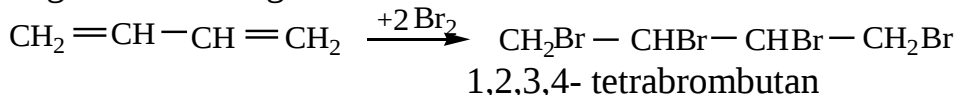
1,4 – dibrombuten – 2

Shuni ham aytish kerakki, konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarda boshqa atomlar faqatgina 1,4-holatidagi uglerod atomlariga emas, balki boshqa holatdagi uglerod atomlariga ham birikadi. Shuning uchun ham Tile nazariyasini umumiy nazariya deb bo'lmaydi.

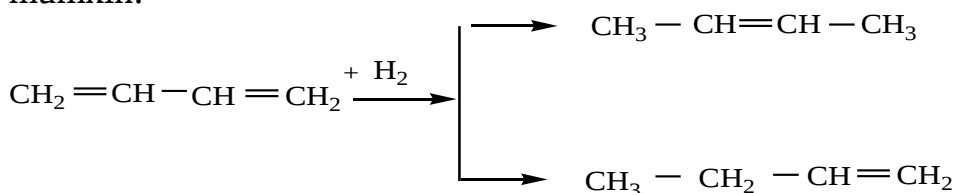
1. Galogenlarning birikishi:



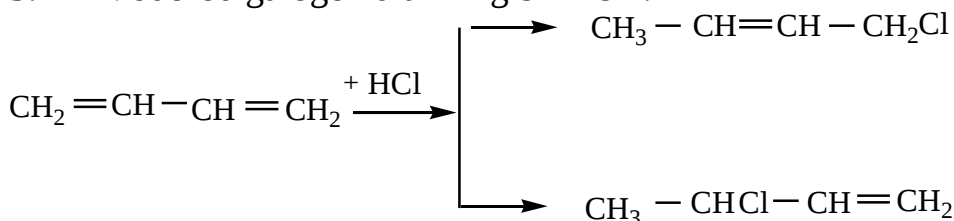
Ba'zan brom juda ko'p miqdorda berilganda, divinil molekulasidagi ikkala qo'sh bog' ham birdaniga uzilib tetrabromli birikma hosil bo'ladi.



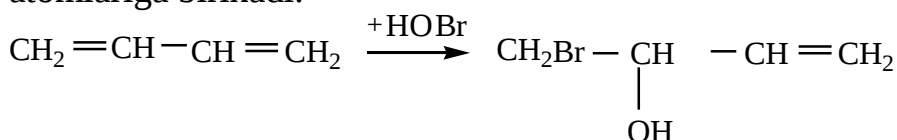
2. Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarga vodorod biriktirilganda ham u 1,4 uglerod atomlarigagina emas, balki bosh'a uglerod atomlariga birikishi mumkin:



3. Vodorod galogenidlarining birikishi:



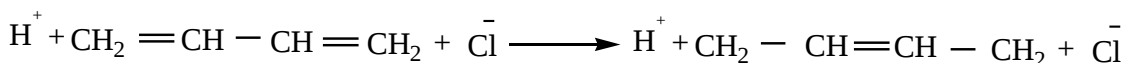
4. Gipogalogenid kislotalar va ularning efirlari, asosan, 1,2 holatdagi uglerod atomlariga birikadi.



Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarga boshqa o'rinbosarlarning birikishi hozirgi vaqtda elektron nazariya asosida tushuntiriladi. Ma'lumki, konyugirlangan qo'sh bog'lar δ (C - C) va π (C = C) boglar bilan bog'langan bo'lib, ular atrofida s hamda p elektronlar aylanib yuradi. Ammo, s elektron bulutlar qo'sh bog' atrofida ko'proq va oddiy bog' atrofida kamroq to'planadi.

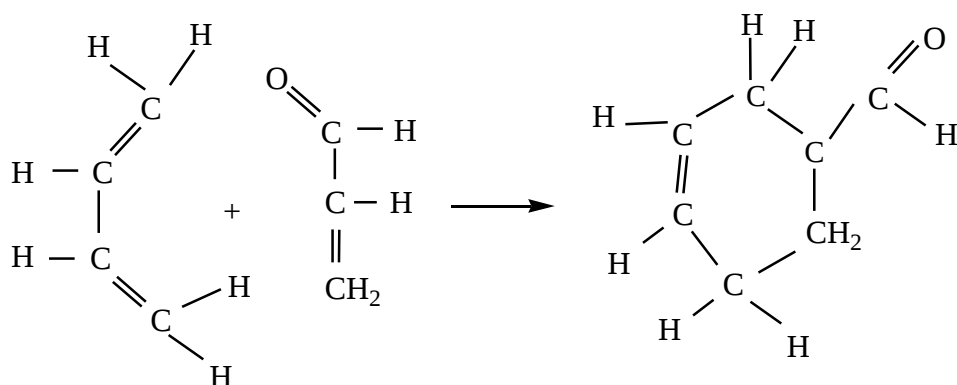


Bu hol esa, birikish reaksiyalari, asosan, 1 va 4- uglerod atomlarida sodir bo'lishini ko'rsatadi, chunki, 1 va 4- uglerodlar reaksiyaga qobiliyatli bo'lib qoladi. Masalan, divinilga vodorod xloridning birikishini ko'rib chiqamiz. Vodorod xloridda vodorod atomi musbat zaryadlangan bo'lib, xlor atomi manfiy zaryadlangan, ya'ni qutblangan. Divinil esa qutblanmagan, shu sababli unga qutblangan vodorod xlorid birikkanda elektron bulut siljitadi va qutblanib qoladi:



Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarga biror moddaning (o'rinbosarning) birikishi, ularning tabiatiga, reaksiyaning sharoitiga bog'liq. Shuning uchun ham bu modda 1,4 yoki 1,2 holatdagi uglerodlarga birikadi.

5. Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarning muhim xossalardan biri uning to'yinmagan birikmalar bilan oson kondensatlanishidir. Kondensatlanish reaksiyasi natijasida ciklik birikma hosil bo'ladi. Bunday kondensatlanish «dien sintez» yoki Diels va Alder reaksiyasi deb ataladi:

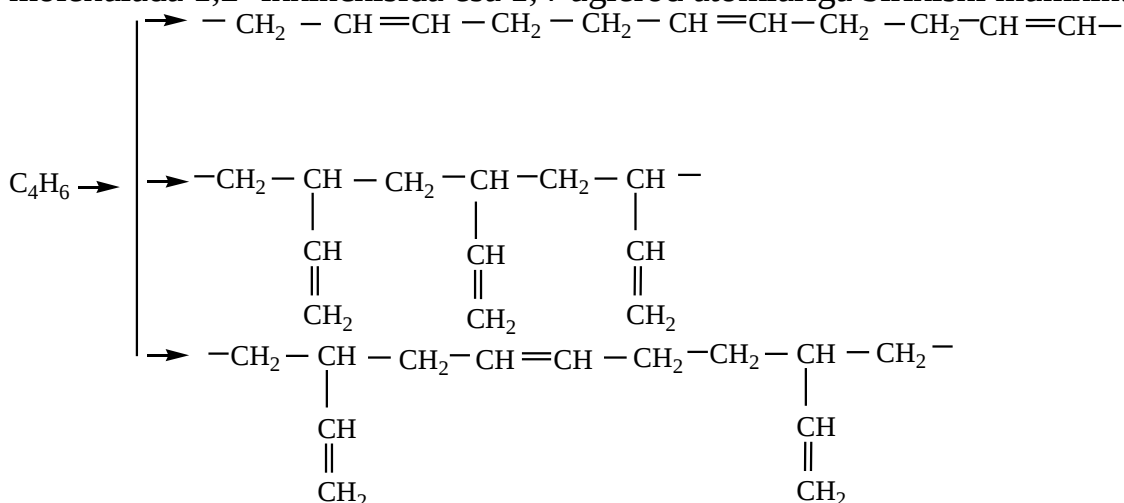


Divinil akrolein tetragidrobzenoil aldegid

Dils va Alder reakciyasi aciklik birikmadan ciklik birikmaga o'tish imkonini beradi. Bu reakciyadan foydalanib ko'pincha, dien uglevodorodlar sifat va miqdoriy jihatdan analiz qilinadi.

6. Konyugirlangan qo'sh bog'li uglevodorodlarning muhim xossalaridan ikkinchisi ularning polimerlanish reaksiyasiga oson kirishishidir. Dienlar polimerlanganda ham ciklik, ham aciklik mahsulotlar hosil qiladi. Ayrim dienlar polemlanganda kauchuk xossasiga ega bo'lgan makromolekulaga aylanadi.

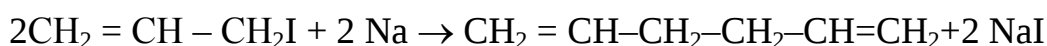
Dienlarning polimerlanish tezligi ularning tuzilishiga, reaksiya sharoitga, katalizator yoki initsiatorning tabiatiga va hokazolarga bog'lik. Dienlar polimerlanganda har bir molekuladagi ikkala qo'sh bog' hosil bo'ladi; ba'zi hollarda bitta qo'sh bog' uzilib ikkinchisi esa saqlanadi. Uzilgan qo'sh bog'lar erkin radikallar hosil qiladi, ular darhol makromolekula zanjiriga birikadi. Bunda radikallar dienlarning o'zaro 1,2 yoki 1,4- holatdagi uglerod atomlariga yohud bir molekulada 1,2- ikkinchisida esa 1,4-uglerod atomlariga birikishi mumkin:



Dienlarning polimerlanish reaksiyasidan foydalanib turli xil sintetik kauchuklar olinadi.

Ajratilgan qo'sh bog'li uglevodorodlar.

Dialil $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ suyuqlik, qaynash temperaturasi 60°C , suyuqlanish temperaturasi -140°C . Dialil alil yodidga natriy ta'sir ettirib olinadi:



dialilning ximiyaviy xossalari etilenning xossalariga o'xshaydi, ammo reaksiyaga kirishganda molekulasidagi ikkala qo'sh bog' birdaniga yoki birin-ketin qatnashishi mumkin.

K a u c h u k

Kauchuk xalq xujaligining turli-tuman sohalarida ishlatiladi, u rezinaning asosiy tarkibiy qismini tashkil qiladi. Kauchukdan rezina tayyorlash uchun unga ma'lum miqdorda oltingugurt qo'shib ishlanadi. Bundan tashqari to'ldirgichlar, stabilizatorlar, aktivatorlar, qotiruvchilar, ba'zan bo'yoqlar ham qo'shiladi. Kauchukka 32 procentga qadar oltingugurt qo'shilganda qattiq modda hosil bo'ladi va u ebonit deb ataladi. Ebonit elektrotehnika izolyator sifatida ishlatiladi. Kauchuk benzinda, benzolda, uglerod sulfidda yaxshi eriydi, past temperaturada mo'rt bo'lib qoladi, qizdirilganda esa yopishqoq holga keladi. Uning organik erituvchilarda eruvchanligi chiziqli tuzilgan yuqori molekulyar birikma ekanligidan dalolat beradi.

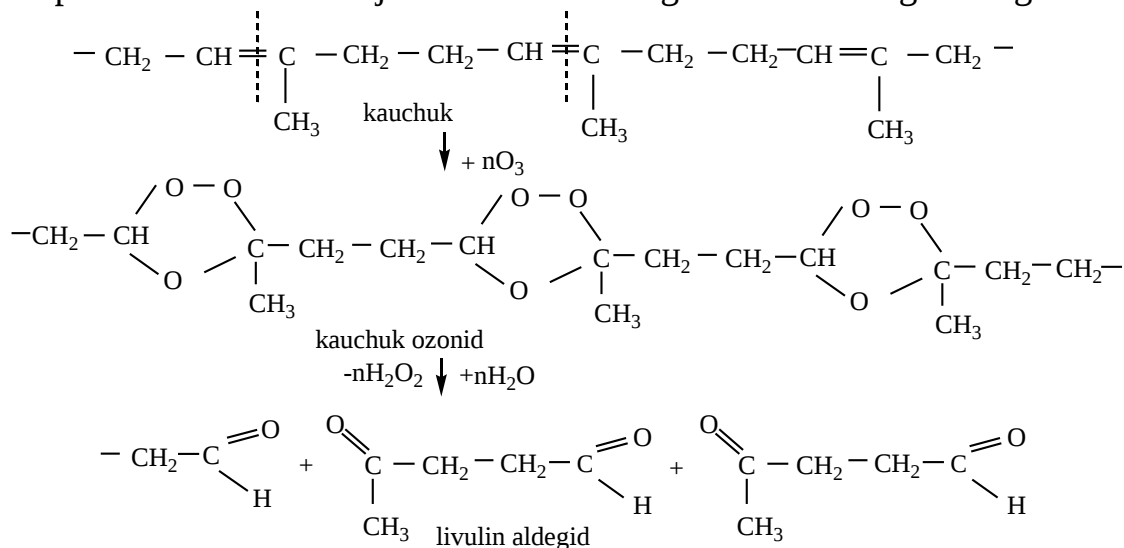
Kauchukka qotiruvchi (oltingugurt) qo'shilganda qattiq holga o'tishi, ya'ni vulkanizatsiyalanishi chiziqli tuzilishdagi polimerning to'rsimon tuzilishiga aylanganligini ko'rsatadi. To'rsimon tuzilishdagi polimerlar erituvchilarda erimaydi, qizdirilganda suyuqlanmaydi.

Kauchuk nimadan olinganligiga qarab tabiiy va sintetik kauchuklarga bo'linadi.

Tabiiy kauchuk

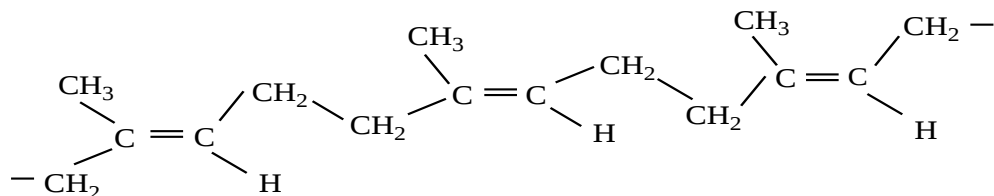
Tabiiy kauchuk tropik mamlakatlarda o'sadigan ba'zi daraxtlarning sutsimon shirasidan olinadi. Masalan, Janubiy Amerikada o'sadigan gveya, gwayulla daraxtlari va O'rta Osiyoda o'sadigan kuk sagiz, tog sagiz usimliklar ana shunday daraxtlar jumlasiga kiradi. Janubiy Amerikaliklar gveya daraxtining shirasini «kaocho» - daraxtining «ko'z yoshi» deganlar, shu sababli kauchuk nomi saqlanib qolgan.

Tabiiy kauchukning ximiyaviy tuzilishini asosan Garries o'rgangan bo'lib, izopren molekulalaridan tashkil topganligi aniqlangan. Buning uchun kauchuk ozonlash reaksiyasiga uchratilgan, so'ngra hosil bo'lgan modda parchalanganda izopren oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan levulin aldegid olingan



Tabiiy kauchukning molekulyar og'irligini Shtaudinger tekshirgan va 200,000 bilan 400,000 orasida bo'lishini aniqlagan.

Keyingi tekshirishlarga ko'ra, tabiiy kauchuk izoprenning (2-Metil butadien-1,3) ikki xil fazoviy izomer polimeridan tashkil topganligi aniqlandi. Fazoviy izomerning birinchisi cis-polizopren bo'lsa, ikkinchisi trans-polizoprendir.



Trans-polizopren

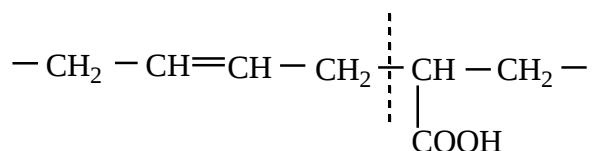
Trans-polizoprendan iborat tabiiy kauchuk guttapercha deyiladi. Guttapercha sof holda elektr simlarini qoplashda, elim tayyorlashda va hokozalarda ishlatiladi. Hozirgi vaqtda tabiiy kauchuklar o'rnida ishlatsa bo'ladigan sintetik kauchuklar ishlab chiqildi. Masalan, guttapercha o'rnida sintetik kauchuk – nayrit NT, cis-polizopren kauchuk o'rnida ishlatiladigan sintetik izopren kauchuk va hokazolar olinadi. Ammo, shunday bo'lsa ham hanuzgacha tabiiy kauchuk texnikada o'z qimmatini yo'qotgani yo'q.

Sintetik kauchuklar

Sintetik kauchuklarning ximiyaviy tarkibi, tuzilishi, fizik-ximiyaviy xossalari tabiiy kauchuknikidan tubdan farqlanishi mumkin. Shuning uchun ham ba'zi sintetik kauchuklarning xossalari tabiiy kauchuknikidan afzaldir. Masalan, kauchuk sintez qilinganda uni sovuqqa chidamli, gaz o'tkazmaydigan, benzin hamda yog' ta'siriga chidamli qilish mumkin.

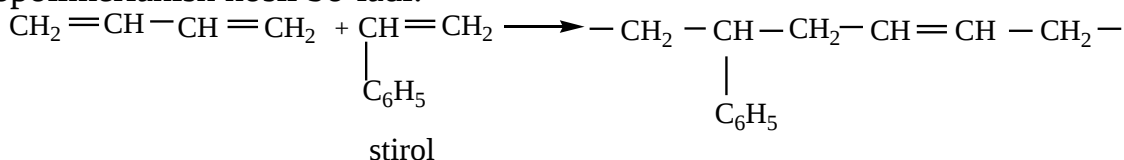
Quyida ba'zi sintetik kauchuklar bilan qisqacha tanishib o'tiladi.

Natriybutadien kauchuk. Birinchi marta akademik S.V. Lebedev 1,3-butadienni polimerlanish reaksiyasiga uchratib sintetik kauchuk hosil qildi va u butadien sintetik kauchugi deb ataladi. Keyingi yillarda butadiendan stereogulyar tuzilishga ega bo'lgan va sovuqqa chidamli, cho'ziluvchan, mustahkam, kam emiriluvchan xossalarga ega kauchuklar olindi. Bunday kauchuk avtomashina pokrishkalari olishda ishlatiladi. Undan tashqari kauchuk tarkibiga karboksil gruppalar kiritilib, uning metallga yopishqoqlik xususiyatlari birmuncha oshirildi.



Bu kauchuk karboksilat kauchuk deyiladi.

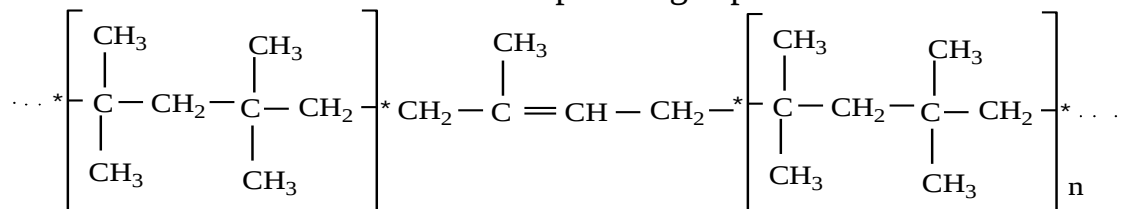
Butadien-stirol kauchugi. Bunday kauchuklar butadien bilan stirolning sopolimerlanish hosil bo'ladi:



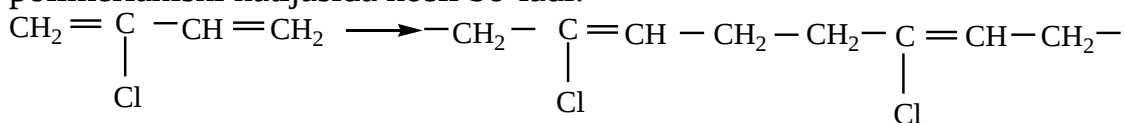
Kauchukning xossasi reakciyaga kirishuvchi komponentlarning nisbatiga va temperaturasiga bogʻliq. Masalan, 10 qism butadien, 90 qism stirol bilan reakciyaga kiritilsa va reakciya 50° da olib borilsa vazni engil kauchuk olinadi. Reakciya +50 da olib borilganda esa emirilishga chidamli kauchuk hosil boʻladi.

Izopren kauchuk. Bu kauchuk izoprenni maxsus katalizator ishtirokida polimerlab olinadi. Katalizatorning xiliga qarab poliizoprenning tuzilishi ham oʻzgaradi; cis yoki trans-izomer holidagi poliizopren hosil boʻladi.

Butil kauchuklar izobutilen bilan izoprenning sopolimerlanishidan hosil boʻladi:



Bunday kauchuklar issiqqa chidamli, gaz oʻtkazmaydi, oksidlanmaydi va yuqori dielektrik xossaga egadir. Ammo, metallarga yopishqoqligi kam boʻlganligidan ularning ishlatilishi sohasi cheklangan. Sanoatda butilkauchukning modifikatsiyalangan xili, yaʼni xlorbutil, brombutilkauchuklar ishlatiladi. Ulardan, koʻpincha, kamerasiz yuradigan avtomashina pokrishkalari tayyorlanadi. Xloropren kauchuk. Bu kauchuk 2-xlor-1,3-butadien (xloropren) – ning polimerlanishi natijasida hosil boʻladi:



Xloropren past temperaturada polimerlanganda nairit deyiladigan kauchuk hosil boʻladi. Xloropren stirol bilan sopolimerlanganda – nairit C kauchuk olinadi. Bunday kauchuklar benzin va yogʻ taʼsiriga, oksidlanishga, issiqqa chidamli boʻladi. Shuning uchun ulardan turli xil sanoat buyumlari, transportyorlar, elimlar tayyorlanadi.

Nazorat savollari:

1. Quyidagi uglevodorodlarning tuzilish formulalarini yozing: butadien-1,2, butadien-1,3, izopren, diallil, sis-pentadien-1,3, sis-sis-geksadien-2,4, trans-trans-geksadien-2,4.
2. Allil bromid va 3-brombuten-1 dan natriy metali taʼsirida qanday dien sintez tqilish mumkin.
3. Dien uglevodorodga xlarning birikishidan 2,5-dixlorgeksen-3 hosil boʻladi. Da-stlabki dien formulasini yozing va nomlang.
4. 2-metilbutadien-1,3 ning vodorod, brom, vodorod bromid bilan reaksiyalarini yozing va hosil boʻlgan birikmalarni nomlang.
5. Tabiiy kauchukni quruq haydashdan molekulyar formulasi S5N8 boʻlgan uglevodorod olindi. Bu uglevodorodni 2-metilbutadien-1,3 ekanligini qanday isbotlash mum-kin.

**9-ma`ruza. Cikloparafinlar. Gomologik qatori. Nomlanishi.
tuzilishi. Izomeriyasi. Halqalarning barqarorligi. Olinishi.
Xossalari. Ishlatilishi.**

Reja

1. Aliciklik birikmalarning tuzilishi va nomlanishi.
2. Cikloparafinlarning izomeriyasi.
3. Cikloparafinlarning olinishi.
4. Cikloparafinlarning xossalari va ishlatilishi.

Molekulasining tuzilishi halqadan, yoki boshqacha qilib aytganda, cikldan iborat bo`lgan ( benzol va uning hosilalaridan boshqa ) uglevodorodlar aliciklik birikmalar deb ataladi. Cikloparafinlar, cikloolefinlar, terpenlar va ularning ko`pdan-ko`p hosilalari shu sinf birikmalari jumlasidandir.

Aliciklik birikmalarning ximiyaviy xossalari alifatik uglevodorodlarning ximiyaviy xossalaridan juda kam farq qiladi. Shuning uchun ham ular aliciklik yoki alifatik ciklik uglevodorodlar deb atalgan.

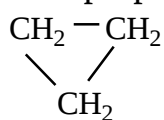
Aliciklik birikmalarning galogenli hosilalari, spirtlari, karbonil gruppali hosilalari, kislotalari, aminlari va boshqa hosilalari bor. Aliciklik birikmalarning bu hosilalarini, xuddi ochiq zanjirli uglevodorodlarning shu xildagi hosilalari kabi, ximiyaviy reaksiya natijasida bir-biriga aylantirish mumkin.

Aliciklik birikmalarning klassifikatsiyasi va nomenklaturasi

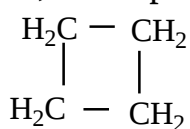
Aliciklik birikmalar molekulasida bitta halqadan iborat bo`lsa monociklik, ikkitadan iborat bo`lsa biciklik, uchtdan – triciklik va, shu tartibda ko`p halqadan iborat bo`lsa policiklik birikmalar deb ataladi.

Monociklik birikmalar metilen gruppalaridan iborat uglevodorodlarning sikl hosil qilishidan vujudga kelib, ularning tarkibi $C_n H_{2n}$ ga to`g`ri keladi. Bu xil birikmalar halqa tarkibidagi metilen gruppaning soniga qarab bir vaqtlar trimetilen, tetrametilen, pentametilen va hokazo deb atalgan edi.

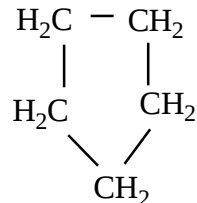
Hozirgi vaqtda esa Jeneva nomenklaturasi bo`yicha atash ko`proq qabul qilingan. Bu nomenklaturaga ko`ra monociklik birikmalarni atash uchun tegishli parafin uglevodorodlarning nomi oldiga «ciklo» so`zi qo`shib aytiladi. Masalan: ciklopropan, ciklobutan, ciklopentan va hokazo.



siklopropan
(trimetilen)



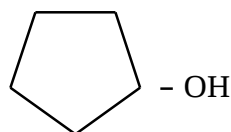
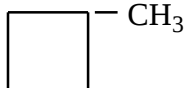
siklobutan
(tetrametilen)



siklopentan
(pentametilen)

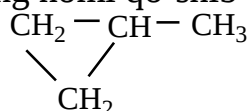
Shuning uchun ciklik uglevodorodlar cikloalkanlar, ciklanlar yoki cikloparafinlar ham deyiladi. Sikli faqat uglerod atomidan iborat bo`ladigan ciklogeksan va uning gomologlari geksagidrobenzol yoki gidroaromatik uglevodorodlar deb ham ataladi, chunki ular aromatik uglevodorodlarga oson aylana oladi va aksincha, aromatik uglevodorodlardan oson hosil bo`ladi.

Shuni ham aytish kerakki, keyingi vaqtlarda yuqorida yozilgan formulalar quyidagicha ham yozilmoqda:



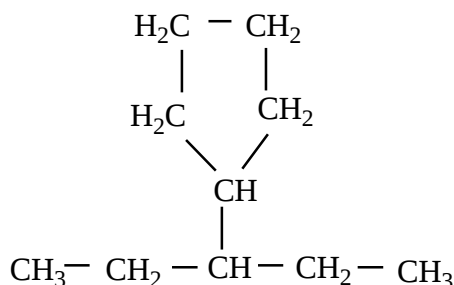
siklopropan metilsiklobutan siklopentanol

Aliciklik uglevodorodlar gomologlarini atashda ciklning nomiga shu ciklga birikkan radikalning nomi qo'shib o'qiladi:



metilsiklopropan
(metiltrimetilen)

Ba'zan, aliciklik uglevodorodning nomi alifatik zanjirning nomi bilan tamom bo'ladi:



3-siklopentilpentan

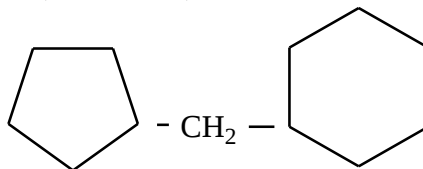
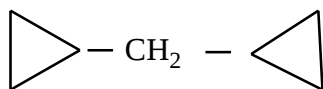
Qo'sh halqali ciklanlar nomenklaturasi. Qo'sh halqali uglevodorodlar

5 xil: a) uglerod atomlaridan tashkil topgan zanjir orqali birikkan cikllar; b) ikki ciklga umumiy bo'lgan oddiy C-C bog' orqali birikkan cikllar; v) birgina umumiy uglerod atomi orqali birikkan cikllar (spiranlar); g) ikkita umumiy uglerod atomi orqali birikkan cikllar; d) uch va undan ortiq umumiy uglerod atomlari orqali birikkan cikllar bo'lishi mumkin.

Qo'sh halqali cikllarning umumiy formulasi C_nH_{2n-2} ga tug'ri keladi.

Bu xil ciklanlarni umumiy nomenklatura bo'yicha atab bo'lmaydi, ularning har qaysi gruppasi o'ziga xos sistema bilan ataladi.

Uglerod zanjirlari orqali birikkan cikllar, masalan,



Diciklopropilmetan, ciklogeksilciklopentilmetan deb ataladi. Bu formulalarda bitta halkaning uglerodlari shtrihli sonlar bilan nomerlangan. Agar cikllar har xil bo'lsa, kichik cikldagi uglerod atomlari shtrihli sonlar bilan belgilanadi.

Aliciklik birikmalarning tabiatda uchrashi

Yuqorida aytib o'tkanimizdek, to'yingan aliciklik uglevodorodlar naftinlar deb, n-cimolning hosilasi bo'lgan ciklogeksan qatorining to'yinmagan

uglevodorodlari terpenlar deb, terpenlarning kislorodli hosilalari esa kamforlar deb ataladi.

Kavkaz nefti tarkibida naftenlar ancha ko'p. Amerika neftlarida esa juda oz miqdorda bo'ladi.

Terpenlar va kamforalar ko'pchilik o'simliklarning gultojibarglaridan, barglaridan, mevalaridan, ildizlaridan va boshqa qismlaridan ajratib olinadigan oson uchuvchan moddalar – efir moylari tarkibida bo'ladi. Efir moylari ko'pchilik birikmalarning, ayniqsa tuzilishi uhshash birikmalarning aralashmasidan iborat. Bu aralashmalarning tarkibi bir xil bo'lmasdan, balki o'simlik o'sadigan joyga, o'sha joyning ob-havo sharoitiga va boshqalarga bog'liq. Janubiy mamlakatlar: Fransiya, Italiya, Bolkon yarim orolidagi mamlakatlar, Turkiya va hokazo mamlakatlarda efir moyi olish sanoatining asosiy tarmog'i hisoblanadi. Tojikiston respublikasida maxsus efir moylari beradigan o'simliklar o'stirish bilan shug'ullanadi. Efir moylarini o'simlikdan ajratib olish usullaridan biri siqib olishdir. Masalan, Siciliyada limon, apelsin va boshqalarning po'stlog'idan efir moylari ko'l bilan siqib olinadi.

Efir moylari ajratib olishning ikkinchi usuli suv bug'i bilan haydashdir. Masalan, Bolgariyada bir yilda bu usul bilan 500 kg gul moyi ajratib olinadi (2000 dan tortib 3000 kg gultojibargdan faqat 1 kg gul moyi ajratib olinadi).

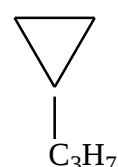
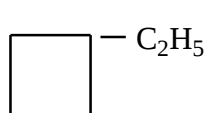
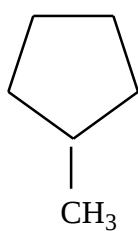
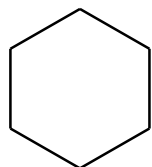
Ba'zi efir moylari turli xil erituvchilar (xloroform, efir, spirt, ligroin) yordamida o'simlikdan ekstrakciya qilib ham ajratib olinadi.

O'simliklardan efir moylari ajratib olishning boshqa usullari ham bor.

Aliciklik birikmalarning izomeriyasi va stereoizomeriyasi

Ciklik birikmalarning o'ziga xos izomerlari va stereoizomerlari bo'ladi. Ularning izomerlaridan quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

a) Masalan, C_6H_{12} formulaga to'g'ri keluvchi aliciklik birikmalar halqasi har xil bo'lishi mumkin:



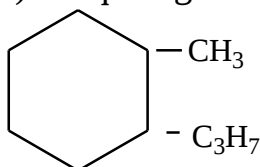
Metilsik;opentan

siklogeksan

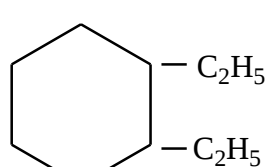
etilsiklobutan

propilsiklopropan

b) Halqaning o'rinbosarlari xar xil bo'lishi mumkin:

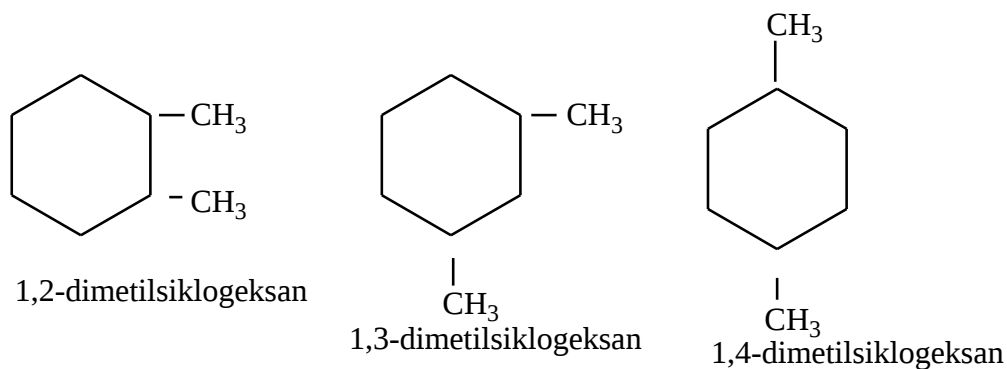


1-metil-2-etilsiklogeksan

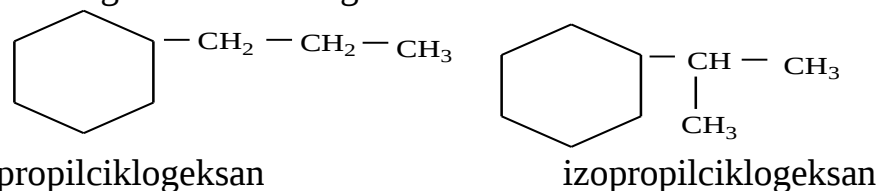


1,2-dietilsiklogeksan

v) Halqada o'rinbosarlar turli joylarda turishi mumkin:



g) Cikldagi o`rinbosarning tuzilishi har xil

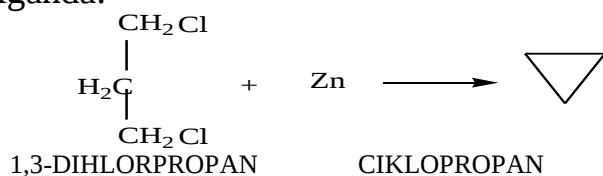


Aliciklik birikmalarning olinish usullari

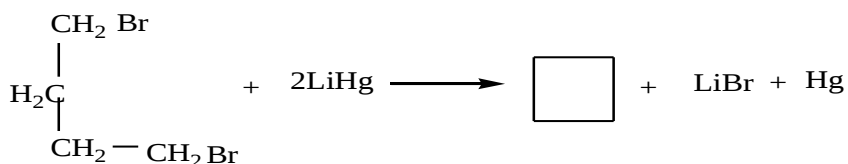
Aliciklik birikmalar turli xil usullarda olinadi. Bu usullardan baʼzilar alifatik qator uglevodorodlarini olish usullariga oʻxshashdir. Besh va olti aʼzoli cikllar oson hosil boʻladi hamda shu bilan birga reaksiya unumi (mahsulot hosil boʻlish procenti) yuqori boʻladi. Ciklopropan va ciklobutanning olinish usullari yaxshi oʻrganilgan.

1. Diagonalenli hosilalarni rux ishtirokida degalogenlash uch, toʻrt, besh va olti aʼzoli cikllar hosil qilishning eng umumiy usuli hisoblanadi. Bu usulda ciklopropan va uning hosilalari oson hosil boʻladi:

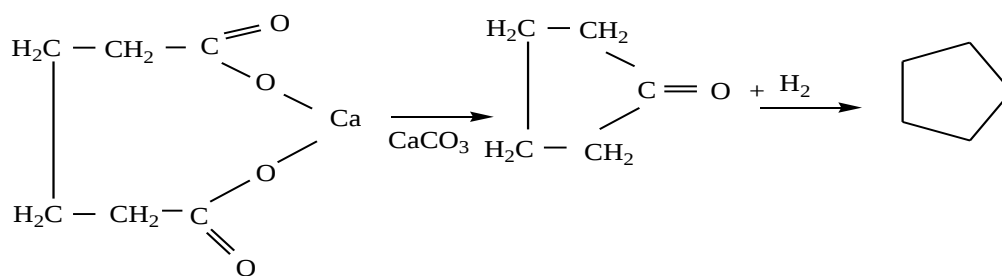
Digaloidli birikmalarga natriy (Freynd) yoki rux (G.G. Gustavson) taʼsir ettirilganda:



Ciklobutan olish uchun 1,4-dibrombutan litiy amalgamasi taʼsir ettiriladi (Konnor va Uilson):

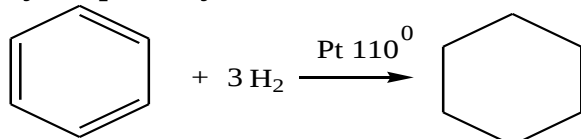


2. Besh va olti aʼzoli alicikllar ikki asosli karbon kislotalarning kalciyli, bariyli yoki toriyli tuzlarini quruq haydash yoʻli bilan hosil qilinadi. Bunda dastlab keton hosil boʻladi, soʻngra u tegishli uglevodorodgacha qaytariladi.



3. Uch va to'rt a'zoli alicikllar halqali gidrazonlarni katalitik parchalash yo'li bilan ham olinadi:

4. Ciklogeksan va uning gomologlari benzol va uning gomologlarini nikel, platina yoki palladiy katalizatori ishtirokida katalitik gidrogenlab olinadi:



Fizikaviy xossalari. Ciklopropan va ciklobutan odatdagi temperaturada gazlar, ciklopentan va ciklogeksan–suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Suyuq cikloalkanlar suvda erimaydi. Ko'p qutbsiz erituvchilarda yahshi eriydi.

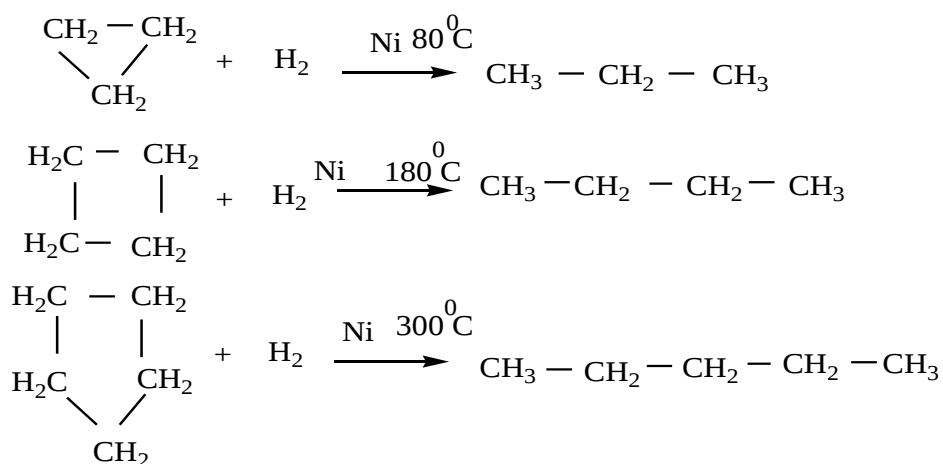
Cikloalkanlarning qaynash va suyuqlanish temperaturasi, shuningdek, zichligi tegishli alkanlarnikidan yuqori bo'ladi.

Ximiyaviy xossalari. Cikloalkanlar ciklining barqarorligi bilan bir-biridan keskin farq qiladi. Uch a'zoli cikllar eng beqaror, besh va olti a'zoli cikllar eng barqarordir.

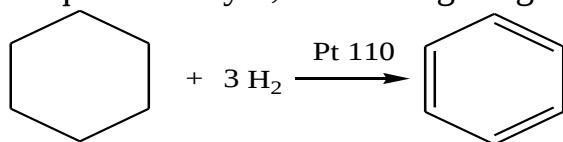
Ciklobutan, ayniqsa, ciklopropan birikish reaksiyalariga kirishishga moyilligi bilan to'yinmagan alifatik uglevodorodlarga o'xshaydi. Qolgan cikloalkanlar esa ximiyaviy xossalari jihatidan parafin uglevodorodlarga o'xshash bo'lib, o'rin olish reaksiyalariga kirishadi.

Cikloalkanlarning reaksiyaga kirishish xususiyatini misollarda ko'rib chiqamiz

1. Katalitik gidrogenlanganda uch, to'rt va besh a'zoli cikloalkanlarning halqalari uzilib, tegishli parafin uglevodorodlar hosil bo'ladi. Ciklopropan juda oson (80°C da), ciklobutan qiyinroq ($180\text{--}200^\circ\text{C}$ da), ciklopentan eng qiyin (300°C da) gidrogenlanadi:



Ciklogeksan yuqori temperaturada katalizator ishtirokida gidrogenlanganda uning halqasi uzilmaydi, balki u degidrogenlanib benzolga aylanadi:

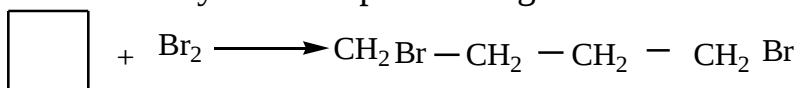


Gidrogenlanish reakciyalari ciklopropan halqasi eng beqaror, ciklogeksan esa eng barqarorligini yaqqol ko'rsatadi.

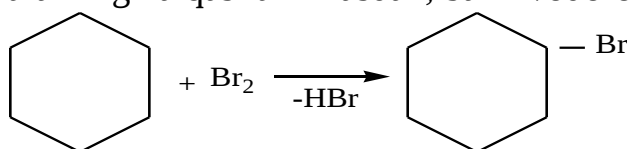
2. Cikloalkanlarning galogen biriktirish reakciyalari ciklning katta-kichikligiga qarab har xil yo'nalishda boradi. Ciklopropan va uning hosilalari galogenlanganda cikllari uzilib osonlik bilan galogenni biriktirib oladi:



Ciklobutan ciklopropanga karaganda birmuncha barkaror bulgani uchun bromni fakat yukori temperaturadagina biriktiradi:



Ciklopentan, ciklogeksan va yuqori cikloalkanlarga galogenlar ta'sir ettirilganda ularning halqasi uzilmasdan, balki vodorod atomi galogenga almashinadi:



Bromsiklogeksan

Nazorat savollari:

1. Alitsiklik uglevodorodlarning umumiy formulasi qanday va u o'zgarishi mumkin-mi.
2. Alitsiklik uglevodorodlar tuzilishidagi Bayer nazariyasining mohiyati nimadan iborat.
3. Alitsiklik uglevodorodlarni olishning umumiy usullari qanday. Misollar keltiring.
4. Siklopropan va siklopentanning bir-biridan farq qiluvchi reaksiyalariga misollar keltiring.
5. Siklobutan va siklopentanning turli konformatsiyalarini yozing.
6. 1,2,3-trimetilsiklopropanni olish reaksiya tenglamalarini yozing.
7. Siklogeksanni Konovalov usuli bo'yicha nitrolash reaksiya tenglamasi va mexanizmini yozing.

10-ma`ruza. Aromatik uglevodorodlar. Gomologik qatori. Benzol halqasining tuzilishi. Aromatiklik haqida tushuncha. Hyukkel qoidasi. Izomeriyasi.

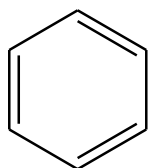
Reja:

1. Aromatik uglevodorodlar
2. Benzol va uning gomologlari
3. Benzolning tuzilishi va izomeriyasi
4. E. Hyukkelning aromatiklik qoidasi

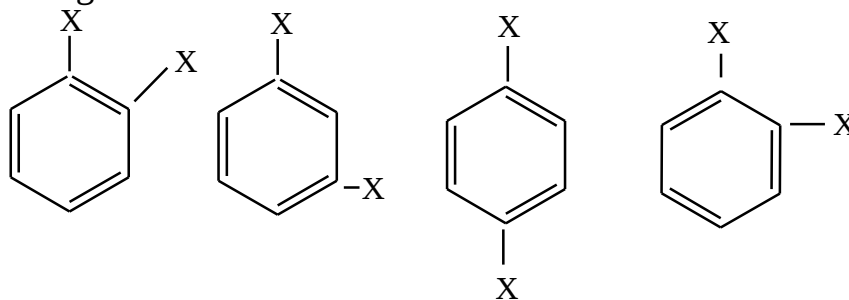
Tayanch tushunchalar: aromatik uglevodorodlar, benzol, toluol, ksilol, stirol, E.Hyukkelning qoidasi.

Dastlab tabiiy mahsulotlardan (smola va balzamlardan) olingan xushbo'y hidli moddalar aromatik birikmalar deb yuritilgan. Hozirgi vaqtda esa aromatik birikmalar deb benzol va ma'lum darajada benzol harakteriga ega bo'lgan karbociklik birikmalarga aytiladi. Benzol aromatik birikmalarning tipik vakili bo'lib, uni 1825yilda Faradey koks gazidan ajratib olgan. Benzol o'ziga xos hidli, harakatchan suyuqlik. Empirik formulasi C_6H_6 . Benzol molekulasida 6 atom uglerod va 6 atom vodoroddan iborat. Benzoldagi 6 ta uglerod atomi ham undagi vodorod atomlari kabi teng qiymatlidir. Bu esa uning faqat yopiq zanjirli tuzilishiga ega ekanligini ko'rsatadi. Benzoldagi qaysi vodorod atomi o'rinbosarga almashtirilishidan qat'i nazar bir xil monoalmashingan izomer hosil bo'ladi.

Avgust Kekule (1865 y.) benzol uchun quyidagi tuzilish formulasini taklif qildi:



Agar Kekulening ushbu formulasi tug'ri bo'ladigan bo'lsa, uning dialmashingan hosilalarini izomerlari to'rtta bo'lishi kerak:



O – Izomer

II M – Izomer

III p – Izomer

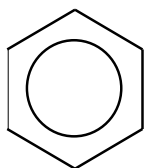
H-lar qo'shni uglerod atomlarida joylashgan bo'lsa O-izomer, bitta uglerod atomidan keyin joylashsa m-izomer, ikkita uglerod atomidan keyin joylashsa n-izomer deb yuritiladi.

Molekulasi tarkibida benzol yoki uning gomologlarini saqlay-digan karbosiklik birikmalarga aromatik uglevodorodlar deb aytiladi. Ularning birinchi vakili benzol bo'lib, uni 1825-yilda ingliz kimyogari va fizigi M. Faradey koks gazidan ajratib olgan. Empirik formulasi C_6H_6 . Benzol $+80,1^{\circ}C$ da qaynaydigan o'ziga xos hidga ega bo'lgan harakatchan rangsiz suyuqlik. Bu qator uglevodorodlar umumiy

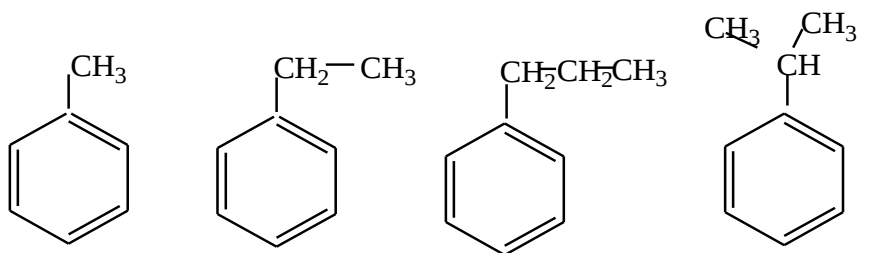
formulaga ega. Umumiy formuladan foydalanib, aromatik uglevodorodlar gomologik qatorini hosil qilish mumkin.

Benzol qatori uglevodorodlari o'ziga xos aromatik xususiyatga ega ekanligi birikmalarni almashinish reaksiyasiga oson kirishishi va oksidlovchilarga nisbatan turg'un ekanligi bilan tushuntiriladi. Buning sababi benzoldagi har bir uglerod atomida uchta bog' (ikkita qo'shni uglerod atomiga, uchinchisi vodorod atomiga) va bittadan bog'larni borligi hamda bu bog'lar elektron bulutini molekula tekisligiga perpendikular joylashib harakatlanishidir.

Benzol halqasidagi 6 ta uglerod atomi s - bog' bilan bog'langan bo'lib, bu bog'larning uzunligi $1,40 \text{ \AA}$, ular yassi oltiburchakni tashkil etib, bitta tekislikda yotadi. Benzol molekulasida uglerod atomlari sp^2 - gibridlangan holatdadir. Benzol molekulasining hosil bo'lish energiyasi (uchta oddiy bog' 243 kkal/mol , uchta qo'shbog' 441 kkal/mol va oltita $C-H$ oddiy bog' 544 kkal/mol) 1278 kkal/mol ga teng. Ammo benzol hosil bo'lishi uchun sarf-langaniy energiya 1314 kkal/mol ni tashkil etadi. Bu energiyalar o'rtasidagi farq 36 kkal/mol ni tashkil qilib, benzol halqasining kuchlanish energiyasi yoki rezonans energiya deb ataladi. Demak, benzol halqasidagi kuchlanishni bartaraf etish uchun 36 kkal/mol energiya talab etiladi va shu bilan benzol halqasining turg'unligi tushuntiriladi. Kimyoviy adabiyotlarda organik birikmalar molekullarida aromatik sistemani ko'rsatuvchi qo'shbog' va oddiy bog'lar o'rniga umumiy elektron bo'lishini tasvirllovchi chiziq doira bilan ko'rsatiladi.



Nomenklaturasi va izomeriyasi. Benzol qatori uglevodorodlarini nomlash uchun benzol asos qilib olinib, undagi nechta vodorod atomlari qanday radikalga almashgan bo'lsa, shu radikal o'qilib, oxiriga benzol so'zi qo'shib yoziladi.



metilbenzol etilbenzol n-propilbenzol izopropilbenzol

Benzol gomologlari alkilbenzollar deyiladi. Benzol uglevodorodlarni bir atom vodorodga kam yozilsa, bir valentli aromatik radikallar yoki arillar (Ar bilan belgilanadi) hosil bo'ladi.

Masalan, benzoldan C_6H_5- fenil (uni ph bilan belgilanadi), toluoldan $CH_3C_6H_4-$ tolil, ksiloldan $(CH_3)_2C_6H_3-$ ksilillar hosil bo'ladi. Benzolning ikki

valentli radikali $C_6H_4\cdot$ fenilen deb yuritiladi; $C_6H_5-CH_2\cdot$ benzil radikali deyiladi.

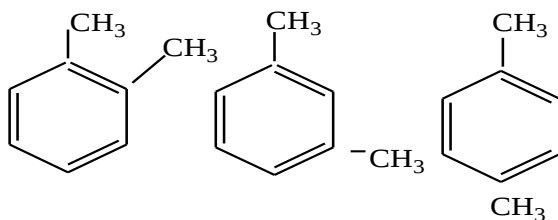
Benzol halqasidagi hamma uglerod va vodorod atomlari bir xil qiymatga ega bo'lganligi uchun uning bir atom vodorodi o'rniga almashingan hosilalari bitta izomerga ega

Benzol halqasidagi ikkita vodorod atomlari alkillarga o'rin almashsa, ularning joylanishiga qarab uch xil izomer hosil bo'ladi.

Agar alkillar yonma-yon turgan uglerod atomlarida joylashgan bo'lsa, orto-izomer («o» harfi bilan belgilanadi) deyiladi.

Agar alkillar bitta uglerod atomi bilan ajralgan uglerod atomlariga joylashgan bo'lsa, *meta-izomer* («m» harfi bilan belgilanadi) deyiladi.

Agar alkillar ikkita uglerod atomi bilan ajralgan uglerod atomlariga joylashgan bo'lsa, para-izomer («p» harfi bilan belgilanadi) deb aytiladi.



o-Ksilol

m-ksiilol

p-Ksilol

(1,2- dimetilbenzol) (1,3- dimetilbenzol) (1,4- dimetilbenzol)

Testlar:

Benzol molekulasini hosil qilishda uglerod atomining nechta qaysi turdagi orbitallari ishtirok etadiq

- A) 6 ta $2s^1$ – va 6 ta $2p^3$ orbitali
- B) 6 ta sp^2 – va 6 ta $2p^1$ orbitallar
- C) to'rtta sp^3 - orbitallar
- D) 12 ta sp^2 – 6 ta $2p^1$
- E) 18ta sp^2 - va 6 ta $2p^1$ - orbitallari

180 g toza propil spirti bilan natriy metallining qanday massasi reaksiyaga kirishadiq

- A) 23 g
- B) 98 g
- C) 115 g
- D) 46 g
- E) 69 g

Agar reaksiyaning unumi 70% bo'lsa, 39,0 g benzoldan necha mol nitrobenzol olish mumkinq

- A) 0,5
- B) 0,1
- C) 0,25
- D) 0,35

E) 0,15

Nazorat savollari:

1. Qanday uglevodorodlar aromatik uglevodorodlar deb aytiladiq
2. Aromatik uglevodorodlarning gomologik qatori deganda nimani tushunasizq
3. Aromatik uglevodorodlarning nomenklaturasi va izomeriyasi haqida so'zlab bering.
4. C_8H_{10} tarkibli aromatik uglevodorod hamma izomerlarining struktura formulasini yozing va nomlang.
5. Arenlarning olinishini yozing.
6. Arenlarning o'rin olish reaksiyalarini yozing.
7. Arenlarning birikish reaksiyalarini yozing.
8. Arenlarning oksidlanish va yonish reaksiyalarini yozing.
9. Benzol halqasida almashiiish qoidasi: I va II tur o'rinbosarlar va ularning bir-biridan farqini aytib bering.
10. Quyidagi o'zgarishlar reaksiya tenglamalarini yozing:

11-Ma`ruza. Aromatik uglevodorodlarning olinishi, xossalari.

Reja:

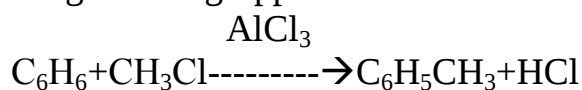
1. Aromatik uglevodorodlarning olinish usullari.
2. Kimyoviy va fizikaviy xossalari.

Tayanch iboralar: benzol, toluol, fenol, ksilol, Fridel-Krafts reaksiyasi.

Benzol va uning gomologlari ximiya sanoatining muhim xom ashyosidir, ularning asosiy qismi tabiiy manbalar-toshko`mir va neftdan olinadi, Toshko`mir smolasidan sanoatda toluol, fenol, naftalin va boshqa moddalar olinadi.

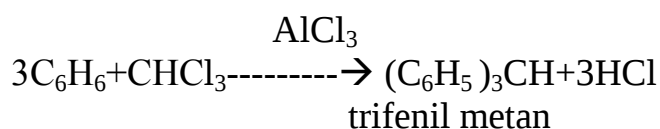
Biroq turli xil murakkab aromatik birikmalar sintetik usullar bilan olinadi. Sintetik usullarni 2ta asosiy gruppaga ajratish mumkin.

I. Aromatik uglevodorodlarga alkil gruppaga kiritish
Bu usullardan Fridel-Krafts reaksiyasi keng qo'llanilib, bunda aromatik yadroga to`g`ridan-to`g`ri alkil gruppaga kiritish mumkin.



Bu reaksiya benzolga $AlCl_3$ ishtirokida metilxlorid ta`sir ettirish yo`li bilan amalga oshiriladi.

Poligaloidalkillar ham Fridel-Krafts reaksiyasiga kirishadi.

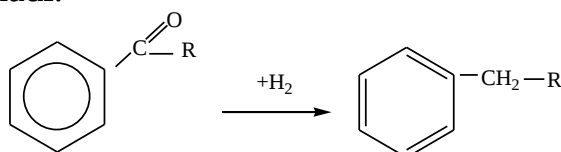


Ushbu reaksiya katalizatorlar ishtirokidagina boradi. Katalizator sifatida AlCl_3 dan tashqari FeCl_3 , BF_3 , AlBr_3 lardan ham foydalanish mumkin.

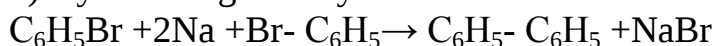
Fridelʼ-Krafts reaksiyasining kamchiligi shundaki, reaksiyada ishtirok etayotgan galoidalkil koʻpincha izomerlanadi. Koʻrsatilgan kamchiligiga qaramay, Fridelʼ-Krafts reaksiyasi organik sintezda keng qoʻllaniladi.

II. Yon zanjirdagi oʻzgartirishlar tufayli alkil gruppasi hosil qilish.

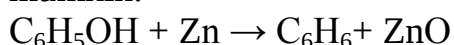
1) Benzol gomologlari aromatik aldegid va ketonlarni qaytarish yoʻli bilan ham olinadi.



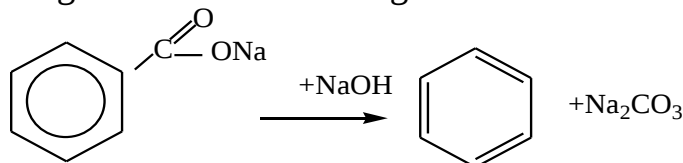
2) Vyurc-Fittig reaksiyasi:



3) Fenollarning Zn kukuni bilan qizdirib. Benzol va uning gomologlarini olish mumkin.



4. Aromatik karbon kislotalar oʻyuvchi ishqorlar yordamida qizdirilib, dekarboksillanganda ham aromatik uglevodorodlar hosil boʻladi.



Fizikaviy xossalari.

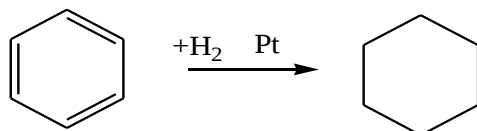
Aromatik uglevodorodlar oddiy sharoitda suyuq, baʼzilar qattiq moddalar. Ular suvdan engil, suvda erimaydi. Gomologik qatorida molekulyar massasi ortishi bilan qaynash temperaturasi ham ortadi.

Ximiyaviy xossalari.

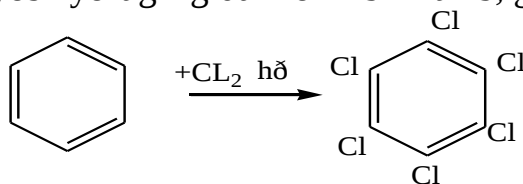
Aromatik uglevodorodlar birikish va asosan almashinish reaksiyalariga koʻproq moyildir.

Birikish reaksiyasi

a)

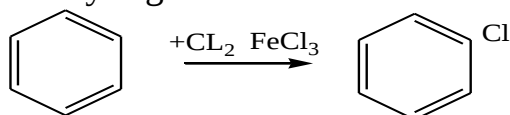


b) quyosh yorugʻligida xlorini biriktirib, geksaglogenid hosil qiladi.

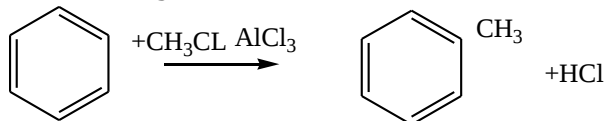


Oʻrin olish reaksiyalari

Benzol katalizatorlar ishtirokida galogenlar. Nitrat va sulfat kislotalar bilan o`rin olish reaksiyasiga kirishadi.



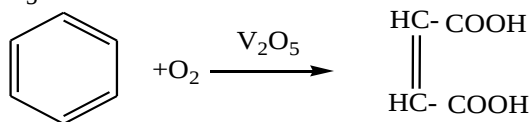
v) Suvsiz AlCl_3 ishtirokida metilxlorid ta`sir ettirilganda toluol hosil bo`ladi.



Oksidlanish reaksiyalari

Kaliy permanganat, nitrat kislota, xrom oksidlari kabilar benzolga odatdagi sharoitda ta`sir qilmaydi.

V_2O_5 ishtirokida havo kislorodi bilan oksidlanganda malein kislota hosil bo`ladi.



Nazorat savollari:

1. Aromatik uglevodorodlar deb, qanday birikmalarga aytiladi. Benzol va uning go-mologlariga qisqacha kimyoviy tavsif bering.
2. Benzol va uning gomologlarini olish usullarini yozing.
3. Benzol va uning gomologlarini kimyoviy xossalari yozing.
4. O`rinbosarlar turlarini yozib, ularning yo`naltirish sabablarini tushuntiring.
5. Mezomer va induksion ta'sirning sabablari nima.
6. Aromatik elektrofil almashinish alifatik nukleofil (SN_1) almashinishidan qanday farq qiladi.
7. Nitrat kislota eritmasida nitroniy kationi hosil bo`lish mexanizmini taklif eting.
8. Benzolni alyuminiy bromid ishtirokida xlorlanishida nima uchun brombenzol ho-sil bo`lmaydi.
9. Benzoldan Fridel'-Krafts reaksiyasi bo`yicha ikkilamchi-butylbenzol olish reak-siyasini yozing, mexanizmini tushuntiring.
10. Benzolsul'fokislota olish reaksiyasi nima uchun qaytar.

12-ma`ruza. Ko`p xalqali uglevodorodlar. Naftalin

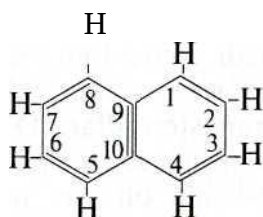
Reja:

1. Naftalinning tabiatda uchrashi
2. Naftalinning olinishi
3. Naftalinning fizik- kimyoviy xossasi
4. Ishlatilishi

Tayanch iboralar: smola, toshko'mir, flat kislota, Grebe, nukliofel, naftaleamin.

Molekulada bir necha benzol halqasini saqlagan aromatik bi-rikmalarga ko'p halqali aromatik uglevodorodlar deyiladi. Bu uglevodorodlarning ichida eng ahamiyatlisi naftalin, antratsen va fenantren hisoblanadi.

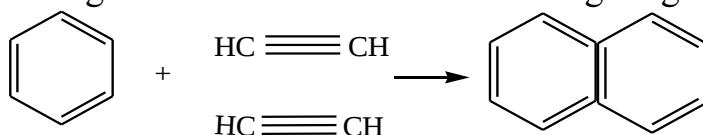
Naftalin. Toshko'mir smolasini 210—230°C oralig'ida haydal-gan fraksiyasidan olinadi. U yaltiroq kristall modda, 80°C da suyuqlanadi, suvda erimaydi, o'ziga xos hidga ega. Naftalin mole-kulasidagi vodorod atomlari reaksiyaga kirishish xususiyatiga qarab ikkita izomerga bo'linadi. Molekuladagi 1,4,5, 8 uglerod atomlaridagi vodorodlar a-izomer, 2,3,6,7 uglerod atomlaridagi vodorodlar esa p-izomer hisoblanadi.



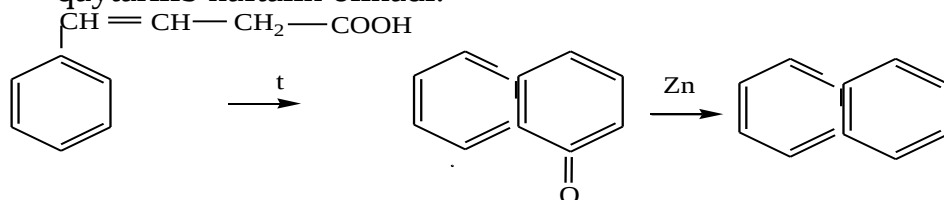
Naftalin asosan toshko'mir smolasida bo'ladi. A.A. Voskresenskiy, Erlenmeyer va Grebe naftalinning tuzulishi ustida ancha ishladilar. Grebe naftalindan sintez qilish mumkin bo'lgan dixlor-naftoxinonni oksidlash yo'li bilan ftal kislota hosil qilib, naftalin molekulasida benzol halqasi borligini isbotladi.

Olinishi. Laboratoriyada naftalin quyidagi usullar bilan olinadi.

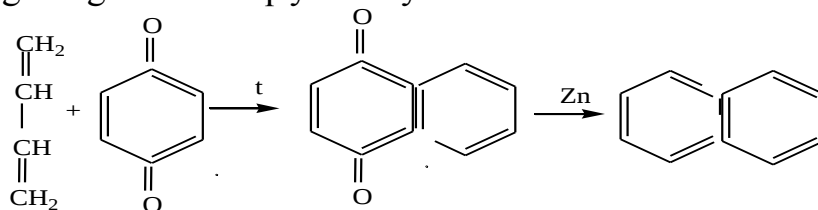
1. Benzol bug'I bilan asetilen aralashmasi chog'langan nay orqali



2. Stirilsirka kislota qizidirilib α - naftol hosil qilinadi va uni rux bilan qaytarilib naftalin olinadi.



3. Xinon va divinilning konsentrlanishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotni dигedrogenlash va qaytarish yo'li bilan naftalin olinadi:



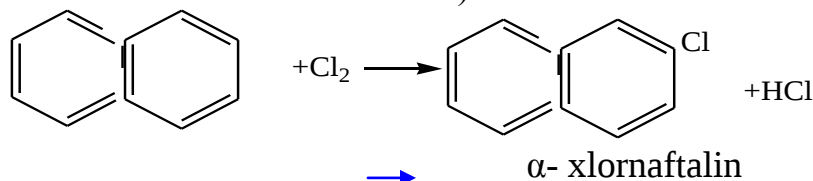
Naftalin olishning bu usullari uning tuzilishining to'la tasdiqlasa ham ishlab chiqarishda keng qo'llanilmaydi. Texnikada naftalin asosan toshko'mir smolasidan olinadi.

Fizikaviy xossalari. Naftalin o'ziga xos hidli, uchuvchan, oq kristall modda, 80C da suyuqlanadi, 218C da qaynaydi. Suvda erimaydi, efir va benzolda eriydi.

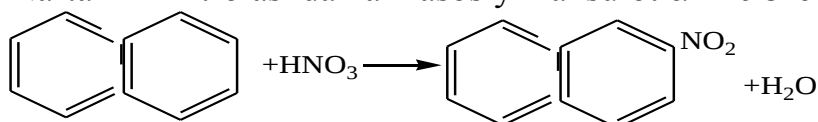
Kimyoviy xossalari. Naftalinda aromatic xarakter yaqqol ko'ringan bo'lib, u o'rin olish va birikish reaksiyalariga oson kirishadi.

1. O'rin olish reaksiyalari.

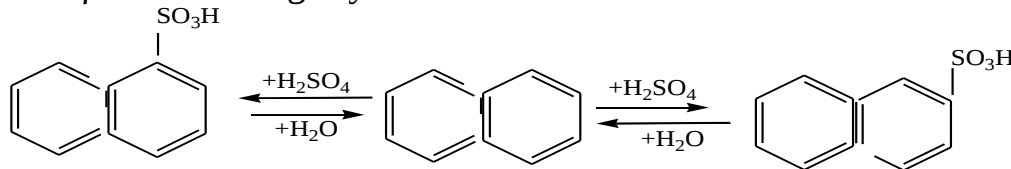
a) naftalin galogenlanganda, asosan α - galogen naftalinlar hosil bo'ladi. (β - isomer 5% atrofida bo'ladi):



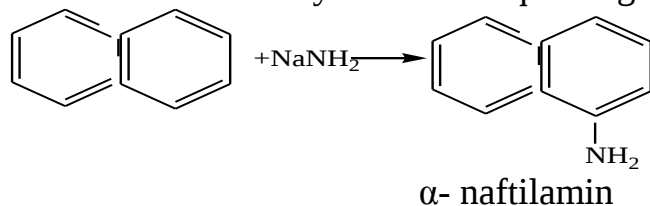
b) Naftalinni nitrolashda ham asosiy mahsulot α - nitronaftalin hisoblanadi:



v) Naftalinni sulfolash reaksiyasi temperaturaga qarab har xil yo'nalishda borishi mumkin. 80°Cda faqat α – sulfokislota, 160°C da, asosan, β - sulfokislota hosil bo'ladi, α - naftalin sulfokislota sulfat kislotasi ishtirokida 160°C gacha qizdirilganda ham β -sulfokislota ga aylanadi.



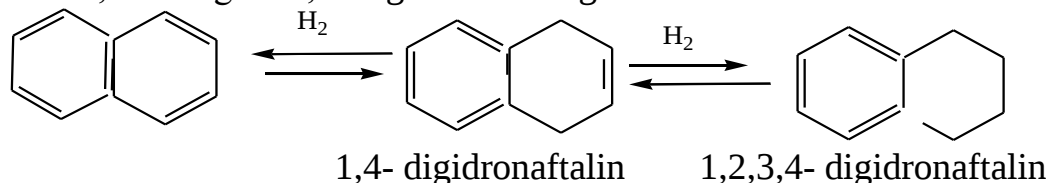
g) Naftalin molekulasida nukleofil o'rin olish benzolga nisbatan osonroq boradi. Naftalin natriy amid bilan qizdirilganda oz miqdorda α –naftalamin bo'ladi:



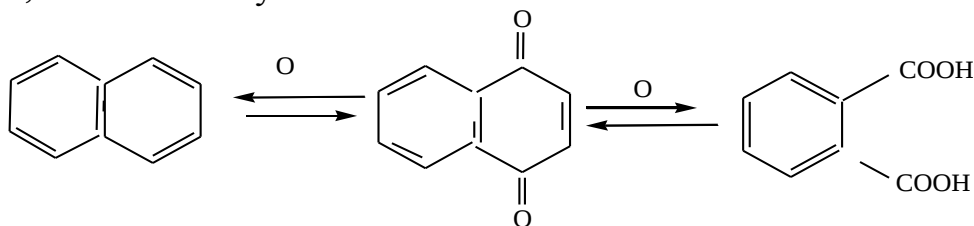
2. B i r i k t i r i b o l i s h r e a k s i y a l a r i. Naftalin birikib olish reaksiyalariga ham benzolga nisbatan ancha oson kirishadi.

a) Benzoldan farqli o'laroq, naftalin ajralib chiqadigan vodorod bilan oson gidrogenlanadi.

Naftalin amil spirtida natriy yordamida gidrogenlanganda 1,4- digidronaftalin hosil bo'lib, u osongina 1,2- digidronaftalinga izomerlanadi:



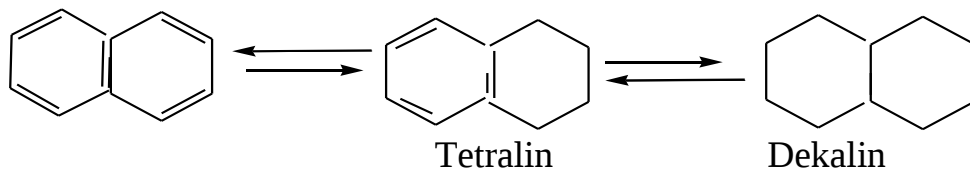
Naftalin oksidlanganda reaksiya sharoitiga va oksidlovchining xarakteriga qarab, 1, 4- naftoxinon yoki ftak kislota hosil bo'ladi:



Naftalin tutovchi sulfat kislota bilan ozroq simob ishtirokda qizdirilganda ftal kislotaning hosil bo'lishi osonlashdi. Bu prosesni kislorod va metal oksidlari ishtirokida ham tezlatish mumkin.

Hozirgi vaqtda naftalinni sanoatda avtoklavda yuqori temperaturada nikel kukuni ustida qaytarish keng yo'lga qo'yilgan. Sharoitga qarab digidro-, tetragidro-, dekagidronaftalinlar qaytarish mahsulotlari bo'lishi mumkin. Tetragidro va dikagidro- naftalin sanoatda ko'p ishlab chiqarilib, "tetralin", "dekalin" nomi bilan sotiladi.

Ular avtomobil yoqilg'ilariga qo'shimcha sifatida ishlatiladi, yaxshi erituvchi hisoblanadi:



Nazorat savollari:

- 1 Naftalinning tuzilishi qanday.
2. Naftalinning qanday olinish usullarini bilasiz.
3. Ko'p halqali birikmalarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari qanday.
4. Ko'p halqali birikmalarning ishlatilishi.

13 ma'ruza. Alkanlarning galogenli hosilalari

Reja

1. Galogenalkanlarning nomenklaturasi va izomeriyasi.
2. Galogenalkanlarning olinishi.
3. Galogenalkanlarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari.
4. Poligalogenalkanlarning xossalari va ishlatilishi.

To'yingan uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlarining galoid atomlariga almashinishidan hosil bo'ladigan organik birikmalarga to'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

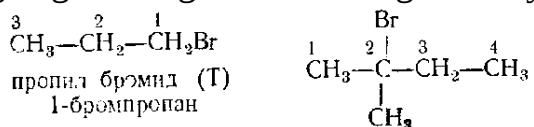
Alkanlarning galogenli hosilalari molekulasidagi galogen atomlarining soniga qarab bir-, ikki- va ko'p galogenli hosilalarga bo'linadi.

Galogenalkillar tarkibini $C_n H_{2n+1}X$ yoki $R-X$

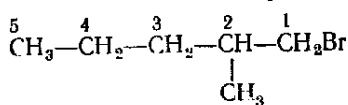
(bunda $X=F, Cl, Br, J$) umumiy formula bilan ifodalash mumkin. Galoidalkillar uglevodorodlar singari ximiyaviy xossalari bir-biriga o'xshash, tarkibi o'zaro bir yoki bir necha metilen gruppasiga farq qiladigan moddalarning gomologik qatorini tashkil qiladi.

Nomenklaturasi va izomeriyasi. Tarixiy nomenklaturaga ko'ra galoidalkillarning nomi tegishli bir valentli uglevodorod radikallarining nomiga galoid nomini qo'shish bilan hosil qilinadi.

Sistematik nomenklaturaga asosan monogaloidli hosilalarni nomlash uchun oldin galogen atomi bo'lgan uglerod atomining zanjirdagi nomeri, so'ngra esa galogen va uglevodorodning nomi aytiladi:



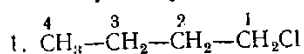
уччамчи амил бро-
мид (Т); 2-метил-
2-бромбутан (С)



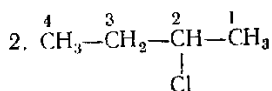
изогексил бромид (Т*)
2-метил-1-бромпентан (С**)

Metan va etandan boshqa galoidalkidlarda uglerod skeletining izomeriyasi va galogen holatining izomeriyasi uchraydi.

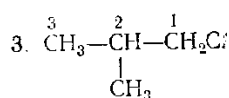
Propanning izomeri bo'lmagani holda xlorpropaning 2 ta izomeri, butanning 2 ta izomeri bo'lgani holda xlorbutanning 4 ta izomeri ma'lum. Uglerod zanjirining uzayishi va tarmoqlanishi bilan galoidli hosilalarning izomerlar soni uglevodorodlarning izomerlari soniga nisbatan juda tez ortib boradi. Buni butil xlorid (C_4H_9Cl) misolida ko'rib chiqamiz:



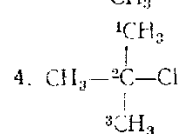
n-бутил хлорид (Т)*
1-хлорбутан (С)**



иккиламчи бутил хлорид (Т)
2-хлорбутан (С)



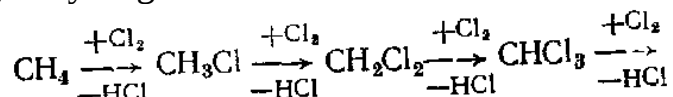
бирламчи изобутил хлорид (Т)
2-метил-1-хлорпропан (С)



уччамчи бутил хлорид (Т)
2-метил-2-хлорпропан (С)

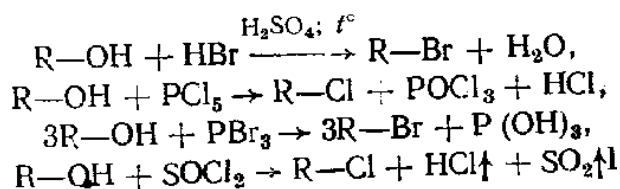
Galogen atomining birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab galogenli hosilalar ham birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi bo'ladi.

Galoidalkillarning olinish usullari. 1. To'yingan uglevodorodlarni bevosita xlorlash va bromlash orqali xlorli va bromli hosilalar olinadi. Bu reaksiya qizdirish yoki yorug'lik ta'sirida boradi:

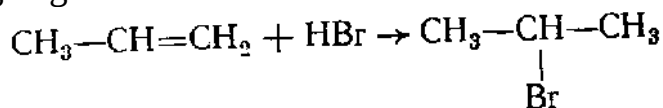


Erkin ftor bilan alkanlarni ftorlash juda ham shiddatli, ko'p hollarda portlash bilan boradi va uglevodorodning molekulasi destrukciyaga uchraydi. Shuning uchun ham bevosita ftorlash amalda deyarli qo'llanilmaydi. Yodli hosilalarni esa bu usulda olib bo'lmaydi.

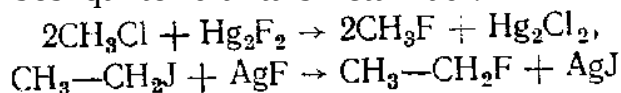
2. Spirtlarga galogenid kislotalar, shuningdek, fosfor va oltingugurtning galogenli birikmalarini ta'sir ettirib ham galoidalkillar olinadi:



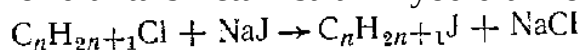
3. Etilen uglevodorodlarga vodorod galogenidlarning birkishi natijasida galogenidalkillar olish:



Alkil ftoridlarning olinishi. Vodorod ftorid etilen uglevodorodlarga odatdagi sharoitda birikmaydi, balki etilenni polimerlanishga olib keladi, Shuning uchun alkil ftoridlar olish uchun alkil yodid, xlorid yoki bromidga simob, kumush, kobalt va boshqa ftoridlar ta'sir ettiriladi:



Alkil yodidlarning olinishi. Natriy yodidni acetondagi eritmasiga tegishli alkil xloridlar ta'sir ettirilsa alkil yodidlar hosil bo'ladi:



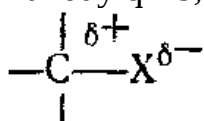
Galoidalkillarning fizikaviy xossalari. Odatdagi sharoitda metil, etil, propil va butil ftorid, metil va etil xlorid hamda metil bromid gazlardir. Galoidalkillarning o'rta vakillari suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Bu moddalar molekulalari tarkibiga kirgan galogen atom massasining ortib borishi bilan ularning qaynash temperaturalari va nisbiy zichliklari ortib boradi. Yodalkillarni nisbiy zichligi katta va ularning qaynash temperaturalari tegishli bromalkillarnikidan yuqori, bromalkillarniki esa xloralkillarnikiga nisbatan yuqoridir. Ularning gomologik qatorida galoid molekulyar massasi ortib borishi bilan nisbiy zichligi kamayib, qaynash temperaturasi ortib boradi.

Alkil galogenidlar qutblangan birikmalar bo'lishiga qaramasdan suvda erimaydi. Chunki ular vodorod bog'lanishlar hosil qilish qobiliyatiga ega emas,

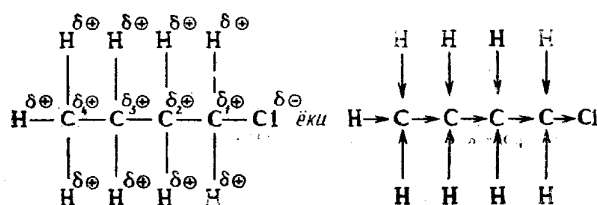
Ular odatdagi organik erituvchilarda eriydi. Ularning o'zi ham erituvchi hisoblanadi. Galoidalkillarning quyi vakillari o'ziga xos hidga ega.

Uglerod-galogen bog'ining tabiati. To'yingan uglevodorodlardagi uglerod-uglerod bog'lari qutblanmagan, uglerod-vodorod bog'lar esa bir oz qutblangandir. Galogen atomining elektromanfiyligi katta bo'lganligi uchun galogenli hosilalardagi uglerod-galogen bog'i elektron bulutining zichligi ikkala atom o'rtasida tekis taqsimlanmagan. Bundan bog' qutblangan kovalent bog' deyiladi. C—J, C-Br, C—Cl, C—F qatorda ximiyaviy bog'ning energiyasi va elektronga moyilligi ortib boradi. Barcha galogenlarning elektronga moyilligi uglerod va vodorodga nisbatan kuchli bo'lganligidan uglerod-galogen bog'ini hosil qilgan elektron bulut galogenga qarab siljiydi. Natijada galogen atomidagi elektron bulutning zichligi ortadi. Bunda galogen qisman manfiy zaryadlanadi. Uglerod atomidagi elektron bulutning zichligi kamayadi va u qisman musbat zaryadlanadi.

Shunday qilib, kovalent bog'ning qutblanishi sodir bo'ladi:



Qutblangan bog'larda musbat va manfiy zaryadlarning og'irlik markazlari bir nuqtada yotmaganligi uchun bu bog'lar dipol momentiga ega. Bog'larning qutblanishi moddalarning fizikaviy xossalari va dipol momentlarida namoyon bo'ladi. Galogenli hosilalarda $\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ bog'ning qutblanishi qushni uglerod-uglerod va uglerod-vodorod bog'larning qutblanishiga olib keladi. Qutblanish atomlar zanjiri (molekulaning -bog'lari) orqali bir atomdan ikkinchisiga beriladi va galogen atomidan uzoqlatgan sari qutblanish kuchsizlanib boradi:



$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+$$

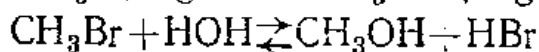
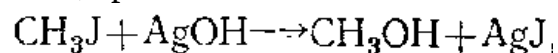
I- xlorbutandagi C—H bog'larning qutblanishi natijasida ularning dipol momentlari, butandagi tegishli C—H bog'larning dipol momentidan katta bo'ladi, C—H bog' C—Cl bog'ga qanchalik yaqin joylashsa, u shunchalik kuchli qutblangan va dipol momenti katta bo'ladi. C—H bog'ining dipol momenti qanchalik katta bo'lsa, vodorod atomidagi qisman musbat zaryad shunchalik katta bo'ladi. Xlorbutan molekulasida xlor atomidagi manfiy zaryad kattaligi jihatidan shu molekuladagi barcha uglerod va vodorod atomlaridagi musbat zaryadlarning yig'indisiga tengdir. Demak, galoid alkilardagi galogen atomlari manfiy indukcion effektga (—J)effekt ega bo'ladi. Shuning uchun ham galogen atomlarining +J effekti ftordan yodga tomon kuchsizlanib boradi.

Galogen alkanlardagi C—F, C—Cl, C—Br va C—J bog'lar bir-biridan qutblanuvchanligi bilan farq qiladi. Ayniqsa, C—J bog'ning qutblanuvchanligi C-F

bog`ning qutiblanuvchanligiga nisbatan ancha kattadir. Shuning uchun ham nukleofil o`rin olish reaksiyalarida yodli hosilalar eng aktiv, fluorli hosilalar esa juda ham passivdir.

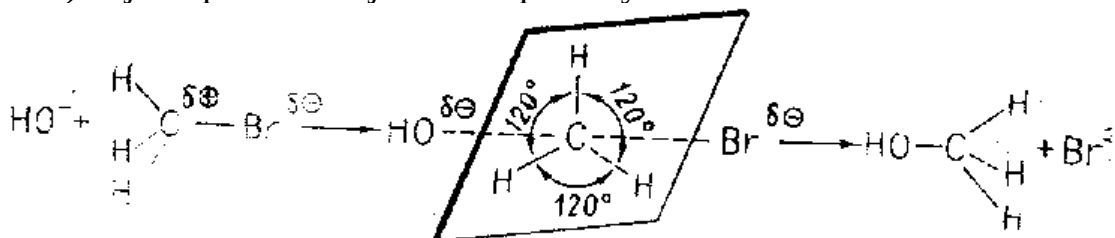
Galoidalkillarning ximiyaviy xossalari. Galoidalkillar reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo`lgan organik moddalar jumlasiga kiradi. Shuning uchun ulardan turli sintezlarda foydalaniladi. Galoidalkillar uchun ayniqsa nukleofil o`rin olish (CH) hamda ajralib chiqish (E) reaksiyalari harakterlidir.

Nukleofil o`rin olish reaksiyalari. Galogenalkillardagi galogen atomi bilan bog`langan uglerod atomi qisman musbat zaryadga ega bo`lganligi uchun u nukleofil o`rin olish reaksiyasiga zarrachalar hujumi uchun qulaydir. Galoidalkillarning nukleofil o`rin olish reaksiyalari bir-biridan farq qiladigan ikki xil mexanizm ( $S_N1$  va  $S_N2$ ) bo`yicha boradi. Bu mexanizmlarni galoidalkillarning gidrolizlanish reaksiyasi misolida qarab chiqamiz. Galoidalkillarga yangi tayyorlangan kumush gidroksid yoki suv (ayniqsa, ishqorlar ishtirokida) ta`sir) ettirilsa, spirtlar hosil bo`ladi:



Ikkinchi qaytar reaksiya bo`yicha spirt hosil qilish, ya`ni muvozanati o`nga siljitish uchun suvdan ko`p miqdorda olish, hosil bo`layotgan galogenid kislotani haydash yoki uni soda, ishqoriy va ishqoriy-er metallarning gidroksidlari bilan bog`lab yo`qotib turish kerak. Ingliz olimlari Ingold va Hyuz metil bromid va uning gomologlarini etil spirtning suvdagi 80% li eritmasida gidroksid ionlari ishtirokida gidrolizlanish tezligini o`rganib, nukleofil o`rin olish reaksiyasining tezligi va mexanizmi galogen atomi bilan bog`langan uglevodorod radikallarining tuzilishiga qarab turlicha bo`lishini aniqladilar.

Metil bromidning gidrolizlanishi asosan ikkinchi tartibli nukleofil o`rin olish reaksiyasi ( $S_N2$ ) dir. Bu reaksiyaning mexanizmi quyidagicha: manfiy zaryadli gidroksil gruppasi (nukleofil zarracha) metil bromid molekulasi bilan qisman musbat zaryadlangan uglerod atomiga brom joylashgan tomonga qarama-qarshi bo`lgan tomondan (chunki manfiy zaryadlangan brom manfiy zaryadlangan gidroksilni itarib) hujum qiladi. Natijada oraliq holat yoki o`tish holati hosil bo`ladi:

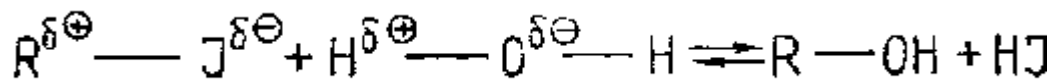


Oraliq

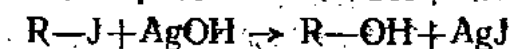
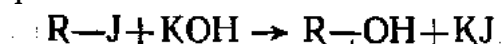
holatda uglerod qisman gidroksil bilan ham, brom bilan ham bog`langan. Unda C—OH bog` hali to`liq hosil bo`lmagan va C—Br bog` esa butunlay uzilgan emas. OH⁻ va Br⁻ bir-birlaridan maksimal masofada joylashgan. OH⁻, uglerod atomi va brom bir chiziqli, uchta vodorod atomi va uglerod esa bir tekislikda yotadi. Barcha C—H bog`lar orasidagi burchaklar bir xil, ya`ni 120° ga teng. Demak, oraliq holatda uglerod  $sp^2$ - gibridlangan atom harakteriga ega bo`ladi. Oxirgi bosqichda OH yaqin kelib, haqiqiy C—OH kovalent bog`ni hosil qiladi. Uglerod

bilan brom oʻrtasidagi bogʻ esa butunlay uzilib, metil spirt hosil boʻladi. Bu bir bosqichli reaksiyaning tezligi ikkala reagent (OH^- va CH_3Br)ning koncentraciyasiga bogʻliq. Bu mexanizm CH_2 —nukleofil bimolekulyar oʻrin olish deyiladi. Reaksiya tezligini belgilovchi bosqichda, ikkita zarracha (OH^- va CH_3Br) reaksiyaga kirishganligi uchun «bimolekulyar» degan termin ishlatiladi.

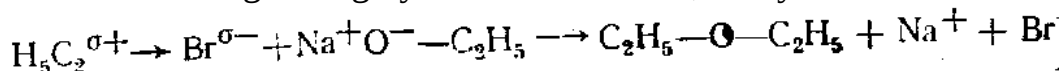
1. Galogenli hosilalarga suv taʼsir ettirilsa, spirtlar hosil boʻladi:



Lekin bu reaksiya qaytar boʻlganligidan faqat muvozanat vujudga kelguncha davom etadi. Shuning uchun ham galoidli akillarning gidrolizi ishqoriy, metallarning gidroksidlari, karbonatlar yoki hoʻl kumush oksid ishtirokida qizdirish bilan olib boriladi:

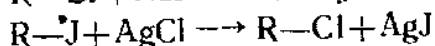
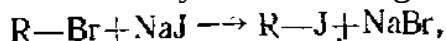


2. Galoidli alkillarga alkogolyatlar taʼsir ettirilsa, oddiy efirlar hosil boʻladi:

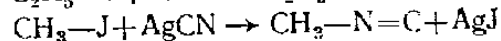
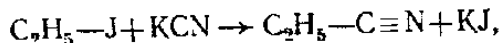


3. Galoidli alkillar ammiak bilan reaksiyaga kirishib, aminlarni hosil qiladi.

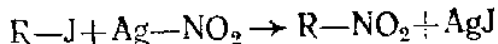
4. Galogenalkanlarga galogenid kisloga tuzlarining acetoni yoki spirtidagi eritmasini taʼsir ettirish yoʻli bilan bir galogen atomini boshqasi bilan almashtirish mumkin:



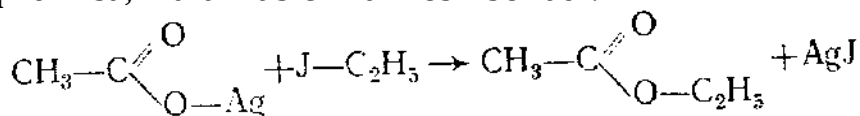
5. Galogenalkanlar bilan cianid kisloga tuzlari reaksiyaga kirishsa, nitril yoki izonitrillar hosil boʻladi:



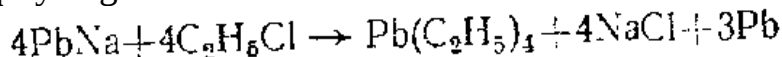
6. Galoidalkanlarni kumush nitrat bilan qizdirish orqali nitrobirikmalar olinadi:



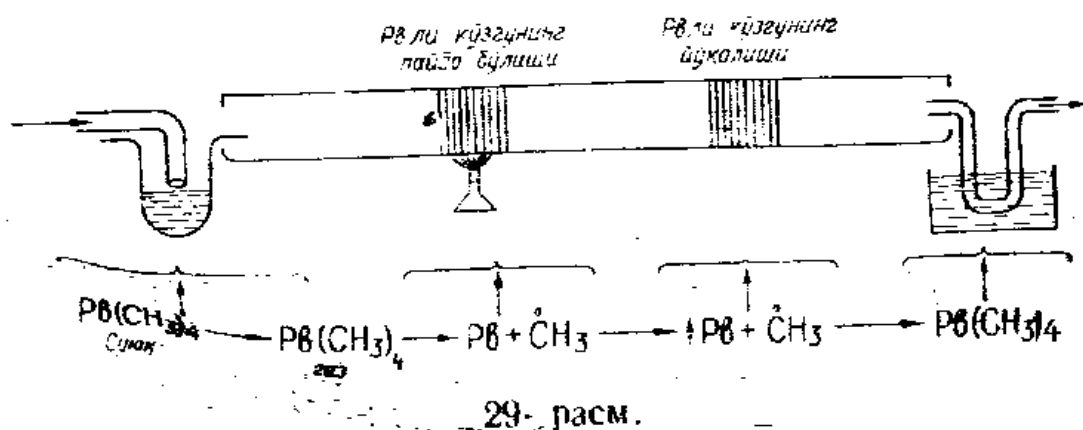
7. Galogenalkanlar karbon kislotalarning kumush yoki boshqa tuzlari bilan qizdirilsa, murakkab efirlar hosil boʻladi:



Benzinlarga antidetektor sifatida qoʻshiladigan tetraetil-qoʻrgʻoshin (TEK) qoʻyidagicha olinadi:



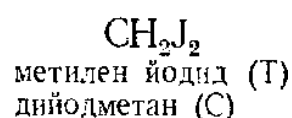
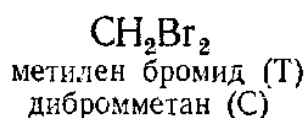
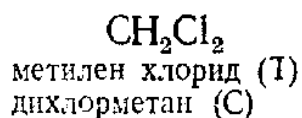
1929 yilda F. Panet tetraetilqoʻrgʻoshinni termik parchalash yoʻli bilan birinchi marta metil erkin radikalini kashf qildi. Buning uchun u quyidagi tajribani oʻtkazdi. Suyuq tetraetilqoʻrgʻoshin vodorod oqimida bugʻlatilib, asbobning 500—600°C gacha qizdirilgan qismiga tushiriladi. Bu erda tetrametilqoʻrgʻoshinning parchalanishi natijasida qoʻrgʻoshinli koʻzgu paydo boʻladi. Soʻngra asbobning sovuq qismiga tushgan qoʻrgʻoshinli koʻzgu yoʻqolib, suyuq havo bilan sovitiladigan lovushkada (idishda) tetrametilqoʻrgʻoshin paydo boʻladi;



Qizdirilgan qismdagi tetrametilqo`rg`oshinning parchalanishidan hosil bo`lgan mahsulotlardan biri, sovuq qismda qo`rg`oshinli ko`zgu bilan reaksiyaga kirishgan gaz bo`lishi kerak. Bu gaz faqat metil radikali bo`lishi mumkin. Chunki reaksiya jarayonida hosil bo`ladigan vodorod, metan yoki etilen qo`rg`oshin bilan reaksiyaga kirishmaydi. Metil radikalining bu tajribada-yashash davri taxminan 0,01 sekundni tashkil qiladi. xuddi shu usul bilan tetraetilqo`rg`oshinni termik parchalab, etil radikali olindi.

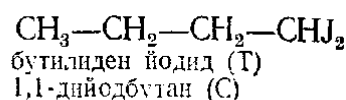
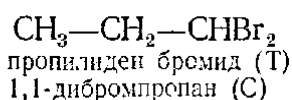
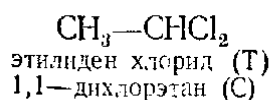
Alkanlarning digaloidli hosilalari

Metan molekulasidagi vodorod atomlaridan ikkitasini galogenga almashtirish orqali digalogenli hosilalarni hosil qilish mumkin.



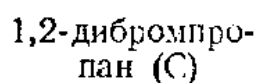
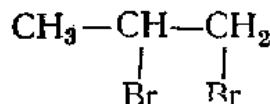
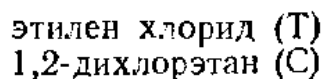
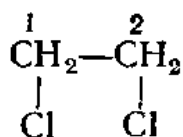
Ikki valentli $>\text{CH}_2$ radikal metilen deb ataladi. Metandan boshqa alkanlarning digalogenli hosilalari ikki xil bo`ladi.

1. Geminal digalogenli hosilalar. Bu birikmalar molekulasidagi ikkala galoid atomi ham bitta uglerod atomida joylashgan, masalan:



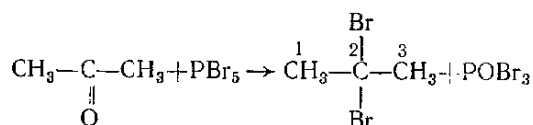
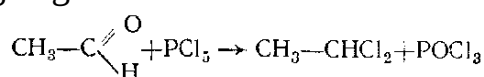
Bitta uglerod atomida ikkita bo`sh valentligi bor bo`lgan ikki valentli radikallarning nomlari (metilen bundan mustasno) tegishli to`yingan uglevodoroddagi -an qo`shimchasini iliden qo`shimchasi bilan almashtirish orqalni hosil qilinadi.

2. Vicinal digalogenli hosilalar. Bu birikmalarda galogen atomlari molekuladagi ikkita qo`shni uglerod atomlari bilan bog`langan:

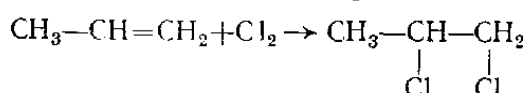
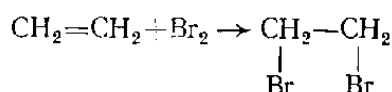


$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ikki valentli radikal etilen deb ataladi.
Digalogenli hosilalarning olinish usullari.

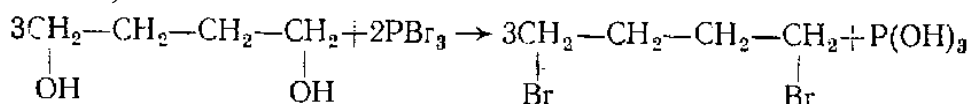
1. Aldegid va ketonlarga fosfor (V)- galogenidlar ta'sir ettirilsa, geminal digalogenalkanlar hosil bo'ladi:



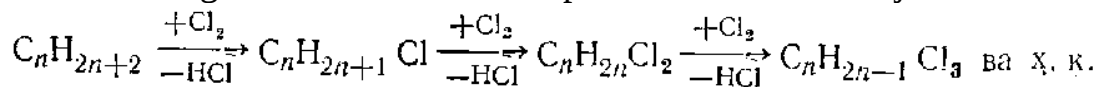
2. Etilen uglevodorodlarga galogenlarni biriktirish yeli bilan vicinal digalogenli hosilalar olinadi:



3. Galogen atomlari bir-biridan uzoqda turgan digalogenalkanlarni olish uchun tegishli ikki atomli spirtlarga vodorod galogenidlar yoki fosfor galogenidlar ta'sir ettiriladi:



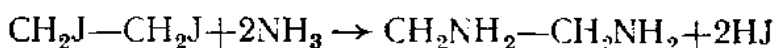
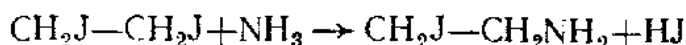
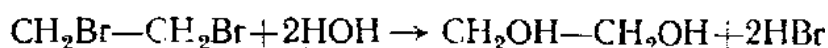
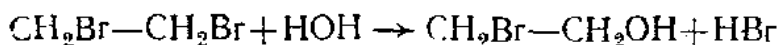
4. Alkanlarni termik yoki fotohimiyaviy xlorlashda hosil bo'ladigan mahsulotlarning aralashmasidan di- va polihloridli hosilalar ajratib olish mumkin:



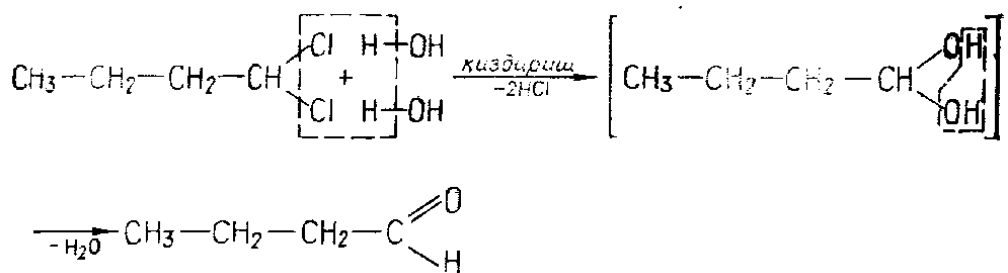
Fizikaviy xossalari. Alkanlarning digaloidli hosilalari suvda erimaydigan, monogaloidli hosilalarning hidiga o'xshash hidga ega bo'lgan, og'ir moysimon suyuqliklar yoki qattiq moddalardir.

Ximiyaviy xossalari. Vicinal digaloidli hosilalar galoidli alkanlar singari suv, ammiak, kumush nitrit, metall cianid va hokazolar bilan nukleofil o'rin olish reaksiyalariga kirishadi. Bu reaksiyalarda galoid atomlarining faqat bittasi yoki birdaniga ikkalasi ham almashinishi mumkin.

masalan:



Geminal digalogenalkanlar reaksiyaga kirishganda ikkala galogen atomi birdaniga almashinadi. Masalan, gidrolizlanish reaksiyasida dastlab ikkala galoid atomi ikkita gidroksilga almashinishi natijasida bitta uglerod atomida ikkita gidroksil tutgan beqaror ikki atomli spirtlar hosil bo'ladi. Ular tarkibidagi suv chiqib ketib, aldegid yoki ketonlar hosil bo'ladi.



Metilen hlorid — CH_2Cl 42°C da qaynaydigan, yonmaydigan va oson uchuvchan erituvchi sifatida laboratoriyada va sanoatda keng ishlatiladi.

Metilen yodid— CH_2J_2 180°C da qaynaydi. 15°C dagi zichligi $3,333 \text{ g/sm}^3$. Og'ir bo'lganligi tufayli u tog' jinslaridan olligan minerallarning solishtirma og'irliklarini aniqlashda ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. Organik moddalar tarkibidagi galogeni qanday aniqlash mumkin.
2. $\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NI}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrCl}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{NI}_4$, galogeli birikmalarning izo-merlari tuzilish formulalarini yozing.
3. 2,3-dixlorbutandan 2,2-dixlorbutan sintez qilish reaksiya tenglamasini yozing.
4. Atsetilendan vinil xlorid, trixloretilen, tetraxloretan sintez qilish reaksiya tenglamalarini yozing.
5. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ spirtning izomerlarini yozing va RBr_3 bilan amil bromidlar sintez qiling.
6. Optik faol butil spirtidan qanday reagent ta'sir ettirib, optik faol butil xlorid olish mumkin.
7. Izobutilenga HBr ning benzoil peroksidi ishtirokidagi reaksiyadan qanday bu-til bromid hosil bo'ladi. Reaksiya borishini izohlang.
8. Quyidagi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ galoidbirikmalarni almashinish reaksiyasidagi reaksiyaga kirish qobiliyatining ortib borishi qatorini tuzing va izohlang.
9. Etil xlorid, vinil xlorid, allil xloridlarning qaysi birining S-Nal boqi gidroliz reaksiyasiga yomon kirishadi. Javobingizni izohlang.
10. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ tarkibli modda gidroliz qilinsa uchlamchi spirt hosil bo'ladi, agar uni degidrobromlash reaksiyasiga uchratilsa trimetiletlen chiqadi. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ ning tuzilish formulasini yozing.
11. 1,2-Dibrometan va 1,1-dibrometanlar izomer moddalar bo'lib, ularni qanday reaksiyalar yordamida farqlash mumkin.
12. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ modda KCN va AgOH bilan reaksiyaga kirishmaydi, Ammo vodorod bromid bilan ta'sirlashishidan 2,2-dibrompropan hosil bo'ladi. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ning tuzilish formulasini yozing.
13. Neopentilbromidni iod bilan reaksiyasidan yaxshi unum bilan neopentiliodid hosil bo'ladi. Bu reaksiyaning mexanizmini taklif eting va izohlang.

14 ma`ruza. To`yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

Reja

1. Galogenalkenlarning nomlanishi va izomeriyasi
2. Olinish usullari
3. Ximiyaviy xossalari va ayrim vakillari

To`yinmagan uglevodorodlar galogenli hosilalarining nomenklaturasi va izomeriyasi xuddi to`yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalariga o`xshashdir. Bularda faqat qo`sh bog`ning joylashgan o`rni, ya'ni qo'sh bog' boshlangan uglerod atomining va galogen atomi bog'langan uglerod atomining tartib raqami ko'rsatiladi. Masalan:

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	vinilxlorid (P), xloreten (C)
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	vinilidenxlorid (P), 1,1 — dixloreten(C)
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	1,2- dixloreten (C)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$	1-xlorpropen-1 (C)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	allilxlorid (P), 3- xlorpropen -1 (C)
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	4-brompenten-2 (C)
$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	tetraxloretilen (P) perxloretilen, tetraxloreten(C)

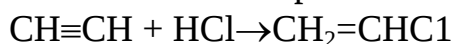
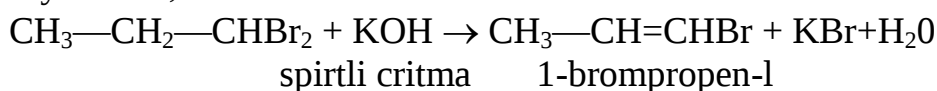
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{J}$ monoyodatsetilen(P), yodetin (C)

Etilenning galogenli hosilalarini bir valentli to'yinmagan radikal -vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}\sim$) bilan galogen birikishidan hosil bo'lgan deb qarash mumkin, ya'ni $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$, bu yerda X - galogen. To'yinmagan galogenli uglevodorodlarning ikkinchi vakili propilen galogenli hosilasini uch xil izomeriyasi bo'lishi mumkin.

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 Propilenxlorid izopropilenxlorid allilxlorid
 (1- xlorpropen -1) (2-xlorpropen-1) (3-xlorpropen-1)

Olinish usullari

To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalarini quyidagi reaksiyalardan foydalanib, olish mumkin:



Kimyoviy xossasi. To'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari galogenning joylashgan o'rniga qarab uch xil-vinil, allil va ajratilgan turga bo'linadilar:



I

II



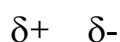
III

1-xil - galogen qo'sh bog' turgan uglerod atomiga bog'lanadi.

2-xil - galogen qo'sh bog' yonidagi uglerod atomiga bog'lanadi.

3-xil-galogen vaqo'shbog' istalgan masofadajoylashgan boiadi.

Vinil turidan galogenalkenlardagi galogen atomi -I induksion ta'siri hisobiga qo'sh bog'ning % - elektronlari bulutini o'ziga tomon tortadi:



Bundan tashqari, galogen atomining +M - mezomer effekti qo'sh bog'ning π - elektronlari bilan ta'sirlashadi. Natijada vinilxloridni dipol momenti (1,44 u) etilxloridnikidan (2,0 ji) kichik bo'ladi:



Buning hisobiga uglerod bilan galogen orasidagi masofa biroz qisqaradi (0,178 n.m.dan 0,172 n.m.gacha). Bular C-X bog'ida bog'lanishni oshiradi, uni qutblanishini kamaytiradi va kimyoviy reaksiyada galogen almashinish bormaydi $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}+\text{OH}^- \rightarrow$, galogen atomini reaksiyaga kirishish qobiliyatini pasaytiradi va nukleofil almashinish reaksiyasi bormaydi. Lekin, birikish reaksiyasi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:

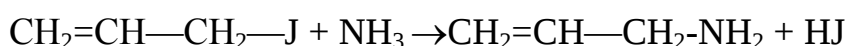


Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Yani hosil bo'lishi

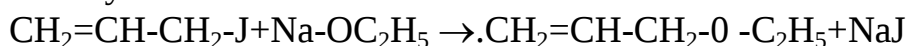


mumkin bo'lgan karbokationlardan $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{Cl}$ yoki $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$: birinchisi ko'proq barqaror, chunki uning musbat zaryad qiymati galogen atomining juft elektronlari hisobiga kompensatsiyalanadi $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{Cl}$;

Ikkinchi xil galogenli hosilalar, aksincha, galoid alkillarga nisbatan almashinish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan:

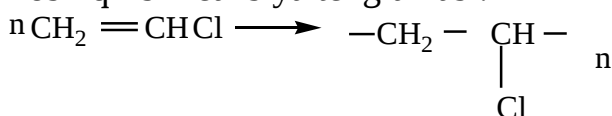


allil yodid



Uchinchi xil to'yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalaridagi galogen atomining xossasi kimyoviy nuqtayi nazardan galoid alkillardagi galogenning xossalaridan farq qilmaydi.

To'yinmagan galogenli hosilalar etilen qatoridagi uglevodorodlarga o'xshash elektrofil birikish, oksidlanish va boshqa xil reaksiyalarga kirishadilar. Bundan tashqari, birinchi xil to'yinmagan galogenli hosilalar polimerlanish reaksiyasiga oson kirishib, yuqori molekulyarlik birikma hosil qiladilar. Masalan, polixlorvinilning hosil qilish reaksiya tenglamasi:



Ayrim vakillari

Vinilxlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ - rangsiz gaz, oson polimerlanadi. Bu polimer izolatsiya materiallarini ishlab chiqarishda, patefon plastinkalar, suv o'tmaydigan plash va boshqa buyumlar tayyorlashda ishlatiladi.

Allilxlorid $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ rangsiz suyuqlik, 45°C da qaynaydi. Yuqori haroratda propilenni xlorlab olish mumkin:

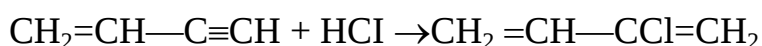


Asosan alif! spirt va sintetik glitserin olishda ishlatiladi.

Xloropren $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ 59°C da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, sanoatda atsetilendan olirtadi. Buning uchun oldin vinilatsetilen olinib, so'ngra unga vodorod xlorid biriktiriladi:



vinilatsetilen

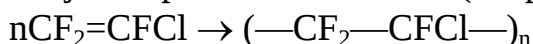


Xloropren oson polimerlanib, xloroprenli kauchuk hosil qiladi.

Trixloretilen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ - zaharsiz, yonmaydigan suyuqlik, 87°C da qaynaydi, $d_4^{20} = 1,466$. Sanoatda erituvchi sifatida foydalaniladi. Bazan trixloretilen turli sintezlarda xom ashyo sifatida ham ishlatiladi.

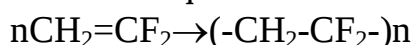
Tetraxloretilen (perxloretilen) $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ - zaharsiz suyuqlik, 120°C da qaynaydi, $d_4^{20} = 1,625$. Bu modda ham trixloretilenga o'xshash polimerlanish reaksiyasiga qiyin kirishadi.

Triflorxloretilen $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ - rangsiz gaz, -27°C da suyuqlanadi. Polimerlanishi natijasida politriflorxloretilen (ftorplast -3) hosil qiladi:



Politriflorxloretilenning viniliden ftorid bilan sopolimeri elastik bo'lib, ftorkauchuk guruhiga kiradi. Sanoatda politrifloretilendan konstruktorlik materiallarini zanglashdan saqlash maqsadida foydalaniladi.

Viniliden ftorid $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ - rangsiz gaz. Polimerlanish natijasida poliviniliden ftorid hosil qiladi:

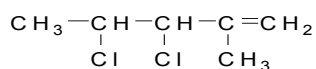


Bu polimer issiqqa chidamli bo'lib o'zidan 150°C gacha bo'lgan issiqlikni o'tkazmaydi. Bundan tashqari, poliviniliden ftorid havoga va UB-nurlariga ham chidamlidir.

Tetraftoretilen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ - rangsiz gaz, minus $76,3^\circ\text{C}$ da suyuqlanadi. Tetraftoretilen boshlagich ishtirokida polimerlanib, teflon polimerini hosil qiladi. Uning molekular massasi 50.000-200.000 bo'lishi mumkin. Bu polimer issiqqa, sovuqqa va kimyoviy reagentlarga o'ta chidamli, elektr tokini o'tkazmaydi. Shuning uchun teflon har xil buyumlar, qoplamalar, kimyoviy asboblari, izolatorlar va boshqalarni tayyorlashda ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ galogen birikmaning izomerlarini yozing va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
2. Propion al'degidi PCl_5 bilan reaksiyaga kirishsa qanday digalogenli birikma hosil bo'ladi.
3. 3,3-dimetil-1,4-dixlorbuten-1 ning tuzilish formulasini yozing.
4. Metilatsetilenni qaysi digalogenli birikmadan olish mumkin. Reaksiya tenglama-sini yozing va sharoitini ko'rsating.
5. Etil bromid va propil bromid natriy metali bilan reaksiyaga kirishganda qanday moddalar hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini yozing.
6. Quyidagi birikmani halqaro nomenklatura bo'yicha nomlang:



15-ma'ruza. Benzol qatorining galogenli hosilalari.

Maqsad: Arilgalogenidlarning olinishi, xossalari ishlatilishi va ahamiyatini o'rganish.

Reja:

1. Olinish usullari.
2. Yon zanjirida galogen bo'lgan aromatik birikmalar olish.
3. Arilgalogenidlarning fizik va kimyoviy xossalari.
4. Arilgalogenidlardan metall-organik birikmalar olish.

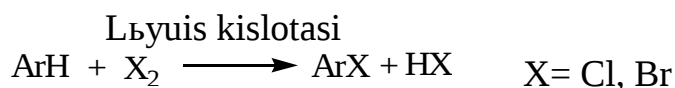
Tayanch iboralar; Benzol, galogenid, orto, meta, para, katalizator, Lëyuis kislotasi.

Benzol qatorining galogenli hosilalari galogen atomiinig uglerod atomiga joylashishiga qarab ikki tipga bo'linadi.

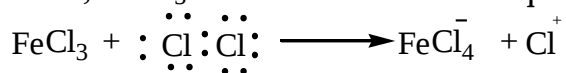
1. galogenning aromatik yadro uglerodi bilan bevosita bog'lanishidan hosil bo'lgan hosilalari – arilgalogenidlar.
2. galogenning aromatik yadro yon zanjiriga bog'lanishidan hosil bo'lgan hosilalari aralkilgalogenidlar.

Olinish usullari. Birinchi tipdagi galogenli hosilalar quyidagi usullar bilan olinadi.

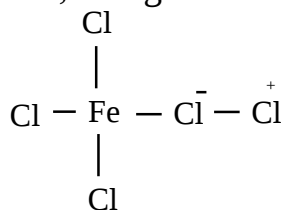
1. Benzol va uning gomologlarining Lëyuis kislotasi (FeCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 va boshqalar) ishtirokida galogenlar(xlor, brom) bilan o'zaro ta'siri natijasida tegishli galogenli hosilalari olinadi:



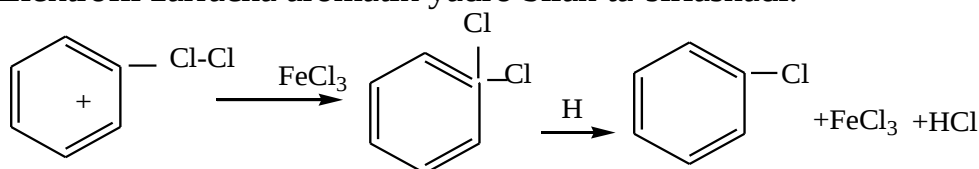
Galogenid katalizatorlarining roli shundaki, ular galogenlar (Cl_2) bilan o'zaro ta'sirlashib, FeCl_3 va Cl^+ ionlarini hosil qiladi.



Ammo bunda erkin hlor Cl^+ hosil bo'lmaydi, faqat katalizator xlor molekulasini qutblaydi. Natijadi xlor molekulasidagi ikkinchi xlor atomi musbat zaryadga ega bo'lib, uning elektrofilligi ortadi.

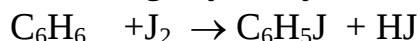


Elektrofil zarracha aromatik yadro bilan ta'sirlashadi.



Bromlash reaksiyasi ham hudi shunday boradi. Mo'l miqdor galogen ta'sir ettirilib, ikki va undan ortiq galogenli birikmalar hosil qilinishi mumkin. Benzol gomologlari benzolga nisbatan yadroga oson galogenlanadi. Toluol molekulasidagi metil gruppasi 1 tur o'rinbosar bo'lganidan aromatik xalqaning reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi va elektrofil reagentni -orto va -para holatlariga yo'naltiradi

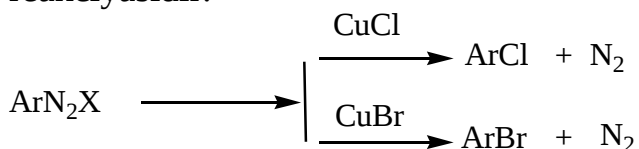
.Benzol va uning gomologlariga bevosita yod ta'sir ettirib bo'lmaydi, chunki reaksiya vaqtida hosil bo'lgan yodid yodbenzolni qaytaradi:



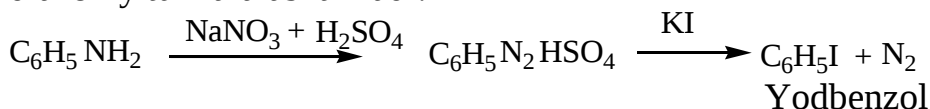
Shuning uchun bu reaksiya yodat kislotasi ishtirokida olib boriladi. U HJ ni erkin yodgacha oksidlaydi. Tronov usuli bilan yodlash qulay. Bunda aromatik uglevodorodlarga yod nitrolovchi aralashmada (konc. Nitrat yoki sulfat kislotalar aralashmasi) ta'sir ettiriladi.

Arilftoridlar esa faqat diazobirikmalar orqaligina olinishi mumkin.

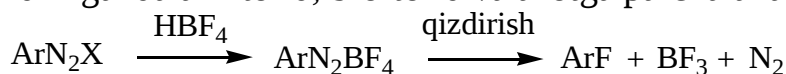
2. Arilgalogenidlarni diazobirikmalardan olish: aromatik halqaga Cl, Br kabi o'rinbosarlar kiritishning eng yahshi yo'li diazoniyl tuzining almashinish reaksiyasidir:



Diazogruppani yodga almashtirish uchun miss galogenidsiz kaliy yodid bilan diazoniyl tuzi aralashtiriladi.

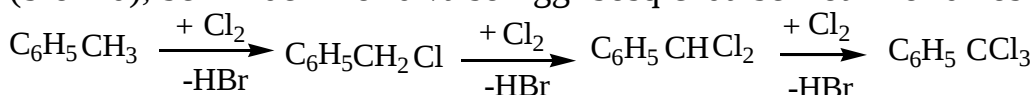


Diazogruppani ftorga almashtirish uchun diazoniyl tuzi eritmasiga vodorod broftorid ta'sir ettirilsa, $\text{ArN}^+ \text{BF}_4^-$ cho'kadi, u filtrlab olinib, quritiladi. U qizdirilganda arilftorid, broftorid va azotga parchalanadi.

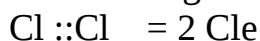


Yon zanjirida galogen bo'lgan aromatik birikmalar olish.

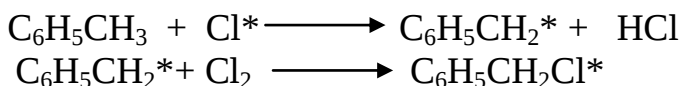
Toluol yoki boshqa alkilbenzollar yorug'lik ta'sirida qaynash temperaturasida (bug' holatda) xlorlansa (bromlansa) galogenlash faqat alkil gruppasi vodorodlari hisobiga boradi. Reaksiya natijasida toluoldan benzil xlorid (bromid), benziliden xlorid va so'nggi bosqichda benzotriklorid hosil bo'ladi:



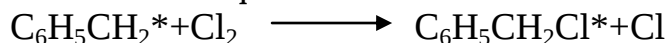
Reaksiya radikal almashinish mexanizmi bo'yicha boradi. Yorug'lik ta'sirida xlor molekulasini gomolitik parchalanib, ikkita xlor radikalini hosil qiladi.



Bu erkin radikal reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli bo'lgani uchun toluol molekulasidagi bita vodorodni o'ziga biriktirib oladi va benzil radikali hosil bo'ladi.



Bu radikal o'z navbatida xlor molekulasini bilan o'zaro ta'sirlashib, aralkilgalogenid va xlor radikalini hosil qiladi.

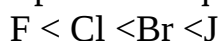


Bu process yana davom etib, benziliden xlorid va so'ngra benzotriklorid hosil bo'ladi. Reaksiya mahsulotlari, ya'ni benzil xlorid, benziliden xlorid va

benzotriklorid koʻzdan yosh oqizuvchi moddalardir. Ular turli organik sintezlarda ishlatiladi. Benzil xlorid benzilash-benzil gruppani kiritishda keng qoʻllanadi.

Etilbenzol xlorlanganda α -hlorbenzol va soʻngra α , α -dixloretilbenzol hosil boʻladi. Yon zanjirining yadroga nisbatan α -holati oson galogenlanadi, yadrodan uzoqroq joylashgan uglerodlarni galogenlash qiyinlashadi.

Fizikaviy xossalari. Arilgalogenidlarning fizikaviy xossalari alkilgalogenidlarning fizikaviy xossalariga oʻxshashdir. Masalan: xlorbenzol va brombenzolning qaynash temperaturasi n-geksilhlorid va n-geksilbromidlarning qaynash temperaturasiga yaqin; arilgalogenidlar alkilgalogenidlar kabi suvda erimaydi, organik erituvchilarda eriydi. Arilgalogenidlarning F, Cl, Br va J li hosilalarining qaynash temperaturasi quyidagi tartibda ortib boradi.

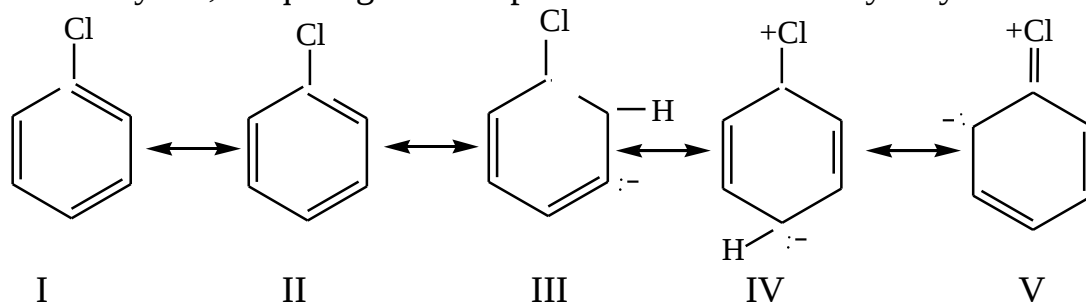


Kimyoviy xossalari. Arilgalogenidlar almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi. Alkilgalogenidlar kumush nitratning sritdagi eritmasi bilan qizdirilganda kumush bromid choʻkmasi hosil boʻladi. Brombenzol va vinilbromid kumush nitratning spirtidagi eritmasi bilan qancha qizdirilganda ham choʻkma hosil boʻlmaydi. Arilgalogenidlar ishqorlar taʼsiriga ham chidamlidir.

Arilgalogenidlarning reaksiyaga qiyin kirishishining sababi, birinchidan, rezonans tufayli elektronlarning delokallanishi va ikkinchidan uglerodning gibridlanishidagi farq va buning natijasida σ -bogʻ energiyasining har xilligidir.

Quyidagi rezonans tufayli elektronlarning delokallanishini koʻrib chiqamiz.

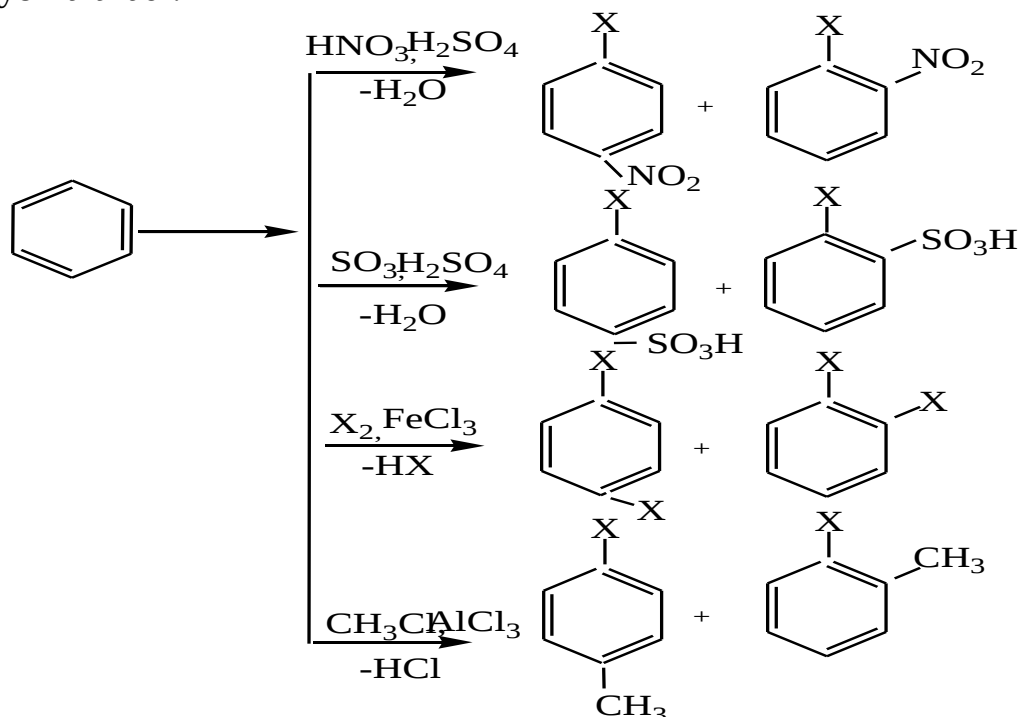
Xlorbenzol faqat ikkita gibrid struktura (Kekule) (I va II) ga emas balki, yana uchta gibrid struktura (III, IV, V)ga ega. Bunda xlor atomi uglerod bilan qoʻshbogʻ orqali bogʻlangan deyish mumkin: III, IV va V strukturalarda xlor musbat zaryadli, halqaning orto- va para-holatlarida esa manfiy zaryadli boʻladi:



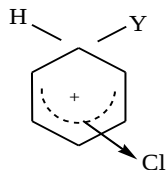
III, IV va V rezonans strukturalar molekullarni stabillashtiradi va uglerod hlor bogʻi goʻyo qoʻshbogʻ bilan bogʻlangandek boʻladi. Natijada uglerod va xlor bitta elektron jufti bilan bogʻlanganiga nisbatan mustahkam boʻladi.

Arilgalogenidlar molekulasi yana boshqa omillarga koʻra Kekuli strukturasi ishtirokida rezonans tufayli stabillashadi. Aleilgalogenidlarda galogen birikkan uglerod atomi sp^3 -gibridlangan, arilgalogenidlarda esa sp^2 -gibridlangan. shuning uchun uglerod-galogen bogʻi aril va vinilgalogenidlarda qisqa va mustahkam, demak, molekula barqarorroq boʻladi. Uglerod-galogen bogʻi aril va vinilgalogenidlarda, masalan, xlorbenzol va vinilxlorida 1,69 Å boʻlsa, koʻp alkilxloridlarda 1,77-1,80 Å. arilgalogenidlarning dipol momenti ham alkilgalogenidlarning dipol momentiga nisbatan kichik. Masalan, alkilhlorid va alkilbromidlarning dipol momenti 2,02-2,15 D boʻlsa, xlorbenzol va brombenzolning dipol momenti 1,7 D ga teng.

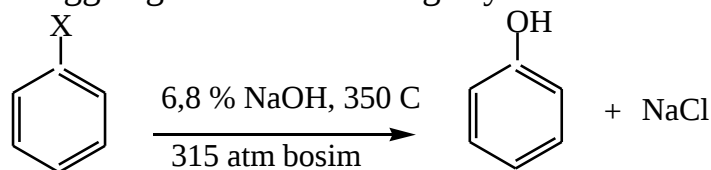
Arilgalogenidlardavgi galogen elektrofil almashinish reaksiyalarida aromatik halqaning aktivligini kamaytirib, o`rinbosarlarni orta-va para-holatlarga yo`naltiradi.



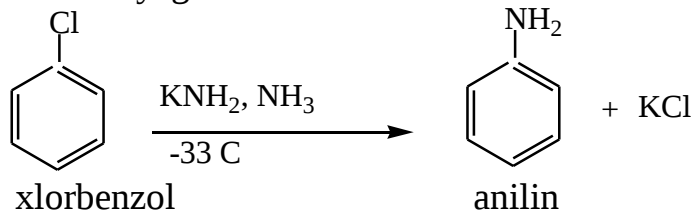
Aromatik halqaning aktivligi kamayishi quyidagicha: elektrofil zarrachaning hujumi natijasida xlorbenzol molekulasida karboniy ioni hosil bo`ladi.



Arilgalogenidlar nukleofil almaashinish reakciyalariga qiyin kirishadi. Hlorbenzol faqat o`yuvchi natrmiyning suvdagi eritmasida 300⁰C dan yuqori temperaturadagga gidrolizlanib fenolga aylanadi:

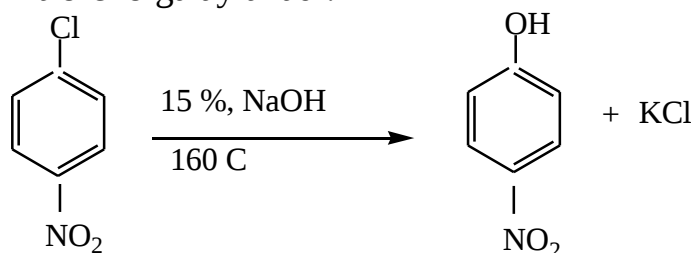


Arilgalogenidlar kuchli asos-ishkoriy metall amidlari Bilan suyuq ammiakli muhitda reakciyaga kirishadi:

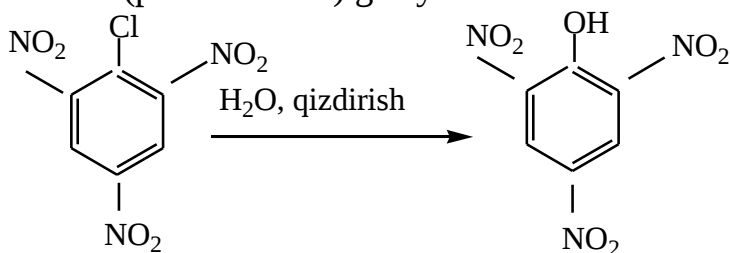


Agar arilgalogenidolarning orto- yoki anilin para- holatlarida elektronoakzeptor gruppasi bo`lsa, galogen «harakatchan» bo`lib qoladi. Masalan: orto yoki para nitroxlorbenzol o`yuvchi natriy eritmasida 160⁰C da gidrolizdanib,

nitrofenolga aylanadi.

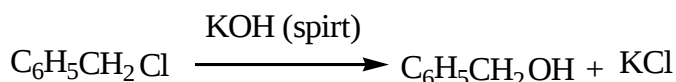


Orto va para horlatlarda nitrogruppaning ortishi galogenni yana ham «harakatchan» qilib qo'yadi: 2,4,6–trinitrofenolga suv qo'shib qizdirilsa, 2,4,6–trinitrofenol (pikrin kislota) ga aylanadi:

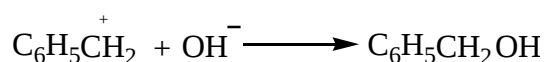
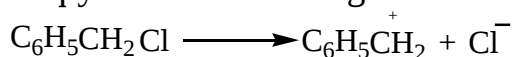


Pikrin kislota.

Galogeni yon zanjirida bo'lgan benzol gomologlari, ya'ni aralkilgalogenidlar nukleofil almashinish reaksiyasiga oson kirishadi. Masalan, benzyl xlorid o'yuvchi natriyning spirtagi eritmasida gadrolizlanib, benzil spirtga aylanadi.

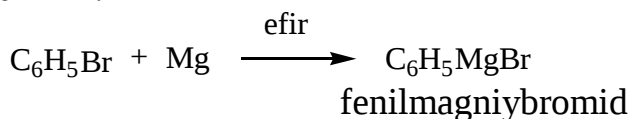


Reaksiya $\text{S}_{\text{N}}1$ mehanizmi bo'yicha boradi, ya'ni birinchi bosqichda benzilzlorid dissocilanadi, ikkinchi bosqiyada nukleofil reagent bilan birikadi.



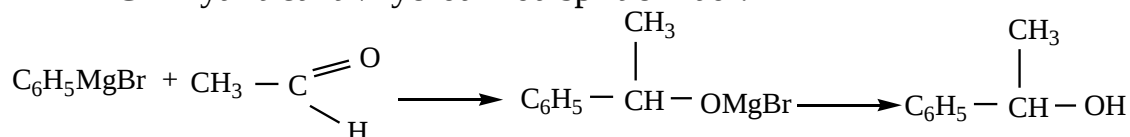
Arilgelogenidlardan metall-organik birikmalar olish.

Aromatik qatorning brom yoki yodli hosilasiga metall ta'sir ettirib, Grinyar reaktivi olish mumkin:



Xlorbenzol va arilxloridlarning reaksiyaga kirishish xususiyati kuchsiz bo'lgani uchun, xlor ikkinchi aktiv galogenid, masalan: etilbromid ishtirokidagina magniy bilan reaksiyaga kirishadi.

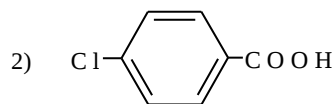
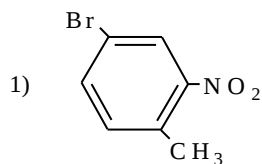
Grin'yar treaktivi yordamida spirt olinadi:



Shuning uchun Grinyar reaktivi organik sentizlardi ko'p ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. Arilgalogenidlarni qanday usullar bilan olish mumkin.
2. Yon zanjirida galogen bo'lgan aromatik birikmalar olish.
3. Arilgalogenidlarning fizik va kimyoviy xossalari.
4. Arilgalogenidlardan metall-organik birikmalar olish.
5. Toluol va boshqa zarur reagentlardan foydalanib, quyidagi birikmalarni sintez qiling.



6. Uchlamchi-butylbenzolni nitrat kislota ishtirokida yodlash reaksiyasi mahsulotini nomlang.
7. Propilbenzolni yon zanjirini xlorlash reaksiyasi mexanizmini yozing.
8. Xlorbenzolni kons. sul'fat va nitrat kislotalar bilan reaksiyasi mahsulot(lar)ini yozing va nomlang.

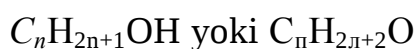
16-Mavzu. Alkanollar, gamologik qatori, nomlanishi, olinish usullari. Tuzilishi, izomeriyasi, fizikaviy va kimyoviy xossalari. Oddiy efirlar. ishlatilishi.

Maqsad. Bir atomli spirtlarni va oddiy efirlarni nomlanishi, laboratoriya va sanoatda olinishi, fizikaviy va ximiyaviy xossalarini o'rganish.

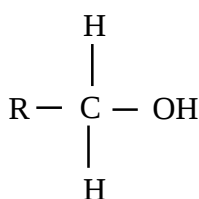
Reja

1. Spirtlarning gomologik qatori, nomlanishi, izomeriyasi.
2. Spirtlarning olinishi.
3. Spirtlarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari.
4. Oddiy efirlar nomlanishi, izomeriyasi, ishlatilishi.

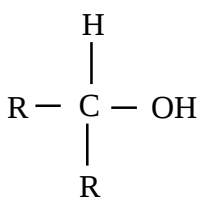
Uglevodorodlarning tarkibida gidroksil gruppaga bo'ladigan hosilalari spirtlar yoki alkogollar deyiladi, Molekulasidagi gidroksil gruppaning soniga qarab spirtlar bir atomli, ikki atomli, uch atomli va ko'p atomli bo'ladi. Bir atomli to'yingan spirtlar



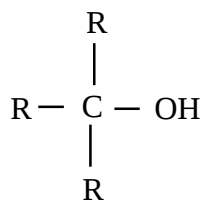
umumiy formulaga ega gomologik qatorni hosil qiladi. Bu qatordagi spirtlarning ximiyaviy xossalari o'zaro o'xshash bo'lib, ularning tarkibi bir-biridan bir yoki bir necha CH_2 gruppaga farq qiladi. Gidroksil gruppaning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab spirtlar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi buladi:



Birlamchi
spirt



Ikkilamchi
spirt



Uchlamchi
spirt

Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar o'z xossalari, ayniqsa, oksidlanish reaksiyalariga bo'lgan munosabatlari bilan bir-biridan farq qiladi.

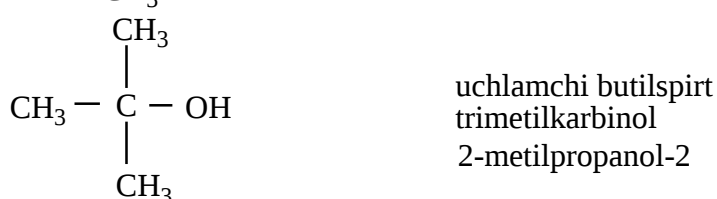
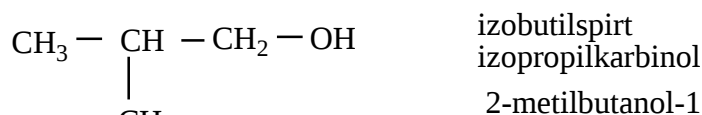
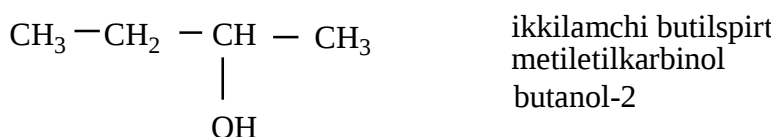
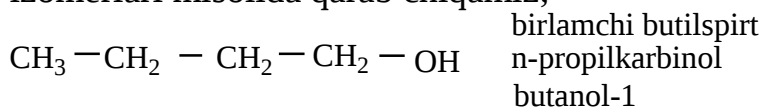
Nomenklaturasi. Tarixiy nomenklaturaga ko'ra spirtlarning nomi OH-gruppa bilan bog'langan uglevodorod radikallari nomiga spirt so'zini qo'shish orqali hosil qilinadi. Ratsional nomenklaturaga ko'ra spirtlarning nomi ularda ishtirok etayotgan alkilarning nomiga "Karbinol" so'zini qo'shish bilan hosil qilinadi. Sistematik nomenklaturaga asosan spirtlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlarning nomiga - ol qo'shimchasini qo'shish "oriqali hosil qilinadi va gidroksil boglangan uglerod atomining nomeri ko'rsatiladi. Nomerlash OH gruppaga yaqin tomondan boshlanadi. Agar uglevodorod radikallari va OH gruppaga zanjirning ikkala uchidan bir xil uzoqlikda joylashgan bo'lsa, OH gruppaga eng kichik nomerni oladi. Zanjirdagi OH-gruppaning xolati raqam bilan spirt nomining oldiga yoziladi, masalan:

CH_3OH	metil spirt
	Karbinol
	metanol
CH_3-CH_2OH	etil spirt

Metil karbinol etanol

Tarixiy, ratsional va sistematik nomenklaturalardan tashqari ba'zi spirtlar uchun empirik nomlar ham ishlatiladi. Masalan, metil spirt ko'pincha yog'och spirt, etil spirt vino spirti deb yuritiladi.

Izomeriyasi. Spirtlarda izomeriyaning ikki turi: uglerod skeletining izomeriyasi va gidroksil holatining izomeriyasi uchraydi. Spirtlar izomeriyasini butil spirt C_4H_9 ning izomerlari misolida qarab chiqamiz;



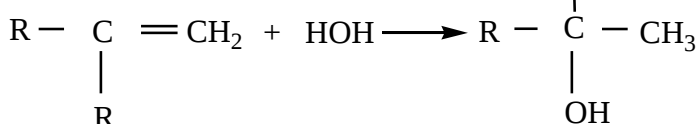
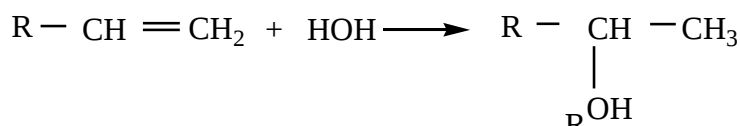
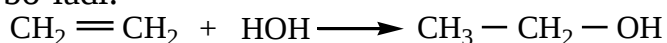
Olinishi. 1. Galoidli alkillar ishqorlarning suvdagi eritmaları bilan gidrolizlanganda spirtlar hosil bo'ladi:



Bunda ishqorlar reaksiyani tezlashtiradi va qaytmas qiladi

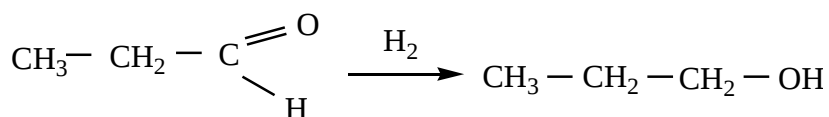
(mul'timediya Videos A4, A6, A7, Ch06,)

2. Etilen uglevodorodlarni gidratlash orqali ham spirtlar olinadi. Etilendan birlamchi, uning gomologlaridan esa ikkilamchi va uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi.



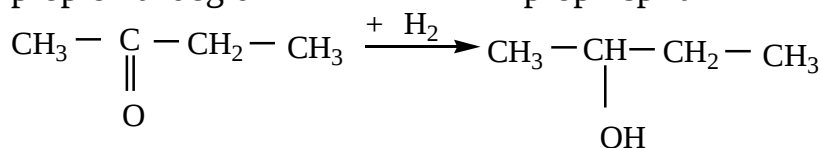
Reaksiyalar alkenlarni H_2SO_4 , H_3PO_4 , $ZnCl_2$ va boshqa katalizatorlar ishtirokida suv bilan qizdirish orqali olib boriladi.

3. Al'degid va ketonlarni aktivlangan Ni, Pt va Pd katalizatorlar ishtirokida vodorod, $LiAlH_4$ va boshqa qaytaruvchilar bilan qaytarish orqali olinishi mumkin. Bunda al'degidlardan birlamchi, ketonlardan esa ikkilamchi spirtlar hosil bo'ladi:



propion al'degid

n- propil spirt

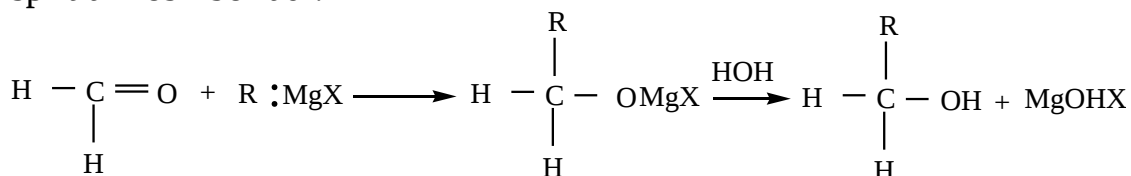


metiletilketon

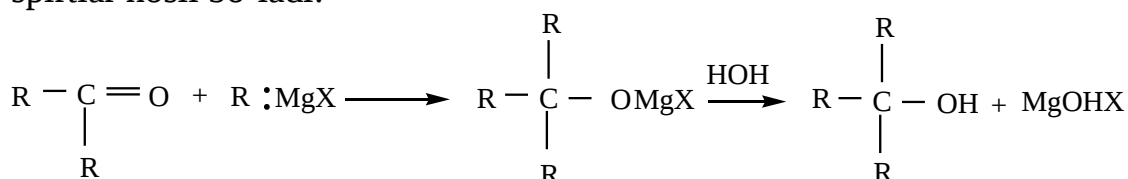
ikkilamchi butil spirt

4. Al'degid va ketonlardan metallorganik birikmalar ta'sirida spirtlar sintez qilish laboratoriyada keng qo'llaniladi. Bu usulda olingan spirtlarning uglevodorod skeleti dastlabki olingan al'degid va ketonlarning uglerod skeletiga nisbatan ancha murakkab tuzilgandir.

Magniyorganik birikmalarning al'degid va ketonlarga birikishidan tegishli magniygaloidalkogolyatlar hosil bo'ladi. Ularni suv bilan parchalab spirt olinadi. Magniyorganik birikmalarning chumoli al'degid bilan ta'sirlashuvidan birlamchi spirtlar hosil bo'ladi:



Magniyorganik birikmalar ketonlar bilan reaksiyaga kirishganda uchlamchi spirtlar hosil bo'ladi:

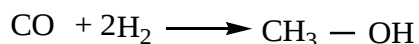


5. Murakkab efirlarni gidroliz qilish orqali ham spirtlar olish mumkin.

Sanoatda olinishi. Metil spirtini birinchi bo'lib, yog'och sanoatida chiqindi hisoblangan qipiqni quruq haydab olingan.

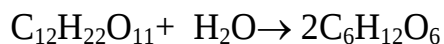
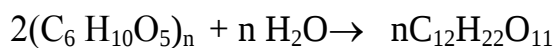
Haydash natijasida yonuvchan gaz (CO , CO_2 , CH_4 , H_2)lar va suyuq qism(sirka kislotasi, metil spirt, atseton) ajralib chiqadi. Suyuq qismni ikkinchi marta fraksiyalarga bo'lib haydab metil spirti ajraladi.

Hozirgi vaqtda sanoatda metil spirtni 90% is gaz bilan vodorod aralashmasini yuqori temperetura va bosim ostida Rux oksidi katalizatori ishtirokida olinadi:



Etil spirtini qadimda uzum suvlarini bijg'itishda hosil bo'lgan vinoni haydab olingan, shuning uchun ham vino spirti deyiladi.

Sanoatda etil spirt neftni qayta ishlash sanoatida chiqindi hisoblangan etilendan sintez qilinadi. Yog'och (selyuloza) ishlab chiqarish korxonalarining chiqindilaridan va go'zapoyani ham gidroliz yo'li bilan ko'p miqdorda spirt olinadi. Bu spirt gidroliz spirti deyiladi. Shu bilan birga kraxmalli mahsulotlarni bijg'itish bilan fermentlar amilaza, maltoza ishtirokida quyidagi sxema bo'yicha olinmoqda.



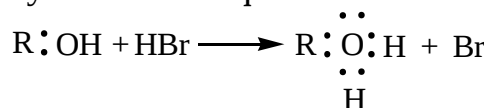
Fizikaviy xossalari. Spirtlarning fizikaviy xossalari gomologik qatorda ma'lum tartibda o'zgaradi.

Gomologik qatorda spirtlarning molekulyar massasi ortib borishi bilan ularning qaynash va suyuqlanish temperaturalari, hamda zichligi asta-sekin oshib boradi. Metil, etil, propil va uchlamchi butil spirtlar suvda cheksiz eriydi. n-butil spirtidan boshlab gomologik qatorda yuqori pog'onaga ko'tarilgan sari spirtlarning suvda eruvchanligi keskin kamayadi. Quyi spirtlar o'ziga xos hidga ega. Gomologik qatordagi o'rta spirtlar o'tkir hidli, yuqori spirtlar esa hidsizdir, Spirtlarning organizmga ta'sir kuchi ularning molekulyar massasi oshishi bilan kamayadi. Normal spirtlar tarmoqlangan zanjirli spirtlarga nisbatan ancha yuqori temperaturada qaynaydi. Uglerod atomlari soni bir xil bo'lgan birlamchi spirtlar ikkilamchi spirtlarga nisbatan, ikkilamchi spirtlar esa uchlamchi spirtlarga nisbatan yuqori temperaturada qaynaydi Spirtlar molekulyar massalari yaqin bo'lgan tegishli uglevodorodlar va hatto galoidli alkillarga nisbatan kam uchuvchap bo'lib, suvda yaxshin eriydi, qaynash temperaturalari ancha yuqoridir. Masalan molekulyar massasi 58 u. b, ga teng n-butan 0,5°C da. molekulyar massasi 54,5 u.b. ga teng etil xlorid 12,4°C da, molekulyar massasi -60 u.b, ga teng n-propil spirt 97°C da qaynaydi. Molekulyar massalari yaqin bo'la turib, spirtlarning uglevodorodlar va galoidli alkillarga nisbatan bunday yuqori temperaturalarda qaynashiga sabab nimaq Buning asosiy sababi spirtlarning molekulalari assotsilangan bo'lib, ular o'rtasida vodorod boglanish mavjudligidir.

Spirtning gidroksil gruppasidagi vodorod atomi qisman musbat, kislorod atomi esa manfiy zaryadlangan. Chunki kislorod bilan vodorod o'rtasidagi elektron bulutining zichligi elektromanfiy kislorod tomonga siljigan. Demak, OH grupp qutblangandir. Shuniig uchun ham spirtlar molyokulalaridagi vodorod atomlari Bilan kislorod atomlari o'rtasida o'zaro elektrostatik ta'sirlashuv, ya'ni tortishuv vujudga keladi. Boshqacha aytgaida, molekulalararo vodorod atomi orqali bog'lanish vodorod bog'lanish vujudga keladi;

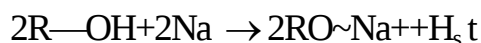
(Multimediya Sh 08)

Ximiyaviy xossalari. Spirtlarning kislotali xossalari. Spirtlar neytiral moddalar bo'lib, yaqqol ifodalangan kislota va asos xossalariga ega emas. Spirtlar va ularning suvdagi eritmalari elektr tokini sezilarli darajada o'tkazmaydi, indikatorlarga deyarli ta'sir qilmaydi. Lekin spirtlar ma'lum darajada amfoter xossalarini namoyon qiladi. Yuqorida ko'rsatilganidek, spirtlar kuchli kislotalar bilan reaksiyaga kirishganda kislotaaning protonini biriktirib protonlangan spirt yoki alkiloksoniy ionini hosil qiladi



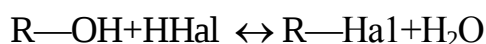
Bu reaksiyada spirt protonni biriktirib olganligi uchun asos xossalarini namoyon qiladi. Endi spirtlarning kislotali xossalari namoyon bo`ladigan ayrim reaksiyalarni ko`rib chiqamiz.

Spirtlarga ishqoriy metallar ta'sir ettirilganda vodorod ajralib chiqib, alkogolyatlar hosil bo`ladi:

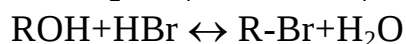


Metil spirtidan hosil bo`ladigan alkogolyatlar- metilatlar, etil spirtidan hosil bo`ladigan alkogolyatlar etilatlar, n-propil spirtidan hosil bo`ladiganlari n-propilatlar va h. k. deb aytiladi. Alkogolyatlar alkoksidlari deb ham yuritiladi.

Spirtlarga galogenid kislotalarining ta'siri. Reaksiya quyidagi umumiy tenglama bilan boradi:



Reaksiya qaytar bo`lganidan uni amalga oshirish uchun spirtga to`yinguncha quruq vodorod galogenidlari yuboriladi yoki spirt galogenid kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan qizdiriladi. Ba'zan vodorod bromid o`rniga uning tuzi (NaBr, KBr) bilan konsentrlangan sul'fat kislotasi olinadi. (ajralib chiqayotgan HBr aktiv ta'sir qiladi):

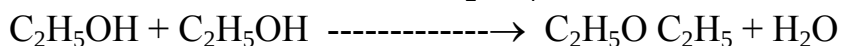


Spirtning tuzilishi va galogenid kislotalaridagi galogenlarning tabiatiga qarab, reaksiya tezligi turlicha bo`ladi. Galogenid kislotalarining reaksiyaga kirishish qobiliyati quyidagi tartibda kamayadi:



Gidroksilning xlorga almashinishi, ayniqsa, birlamchi va ikkilamchi spirtlarda, ko`pincha suvni tortib oluvchi moddalar ( $ZnCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $H_2SO_4$ ) ishtirokida olib boriladi. Reaksiyaga kirishish qobiliyati kichik bo`lgan HCl birlamchi ikkilamchi spirtlar bilan faqat $ZnCl_2$ ishtirokida qizdirilganda reaksiyaga kirishishi mumkin. Uchlamchi spirtlarda OH gruppasi galogenlarga eng oson, ikkilamchilarda qiyinroq, birlamchilarda esa eng qiyin almashinadi.

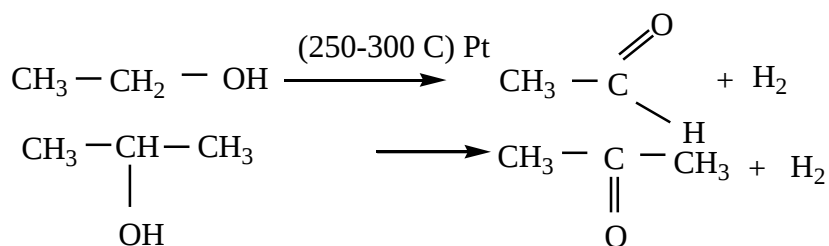
Degidratlanish reaksiyalari. Ikki molekula spirtni konsentrlangan sul'fat kislotasi ishtirokida qizdirilsa bir molekula suv ajralib chiqishi hisobiga oddiy efir hosil bo`ladi:



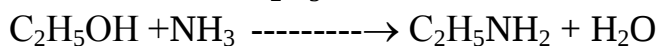
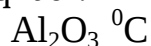
Radikaldagi vodorod atomi, shu molekulalarning gidroksil guruxi bilan suv hosil qilishi hisobiga to`yinmagan uglevodorodlar hosil bo`ladi.



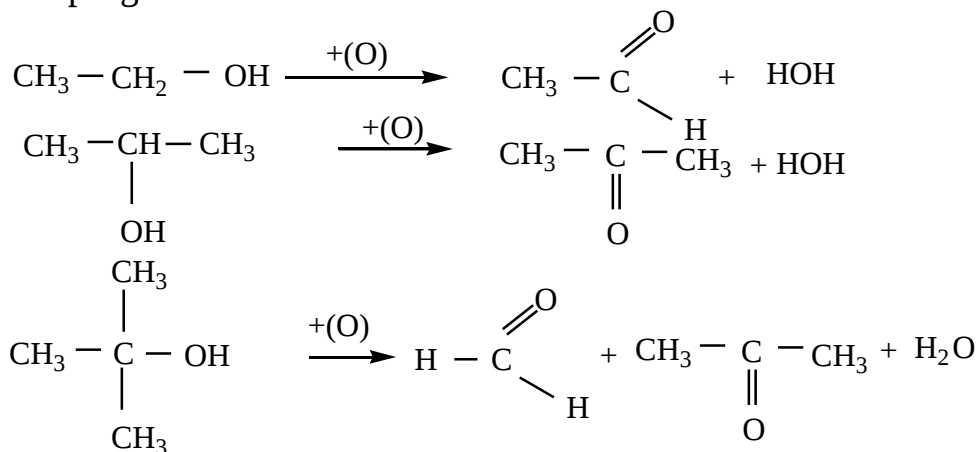
Degidrogenlash. Spirt bug`larini yuqori temperaturada ( $250-300^\circ C$ ) Pt, temir yoki rux kukunlari ustidan o`tkazilsa, vodorod molekulasi ajratib chiqarish hisobiga birlamchi spirtlardan aldegid, ikkilamchi spirtlardan ketonlar hosil bo`ladi.



Spirtlar yuqori temperaturada alyuminiy oksid katalizator ishtirokida ammiak bilan aminlar hosil qiladi:



Oksidlanish reaksiyasi. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar bir xil sharoitda oksidlansa, birlamchi spirtlardan aldegidlar, ikkilamchi spirtlardan ketonlar hosil bo'ladi, uchlamchi spirtlar esa oksidlanmaydi. Ammo uchlamchi spirtlar kuchli oksidlovchilar ta'sirida oksidlansa, uglerodlar orasidagi bog` uziladi va spirtga nisbatan kichkina molekulalar hosil bo'ladi:



Ishlatilishi. Metil spirti asosan erituvchi sifatida lak va bo'yoq moddalar tayyorlashda, formaldegid olishda va har xil organik moddalar sintez qilishda xom ashyo hisoblanadi.

Etil spirt sintetik kauchuk va bo'yoq moddalar ishlab chiqarishda, farmatsevtika sanoatida, dietil efir, etil xloridlarni olishda va parfumeriya sanoatida ko'p miqdorda ishlatiladi.

Oddiy efirlar

Umumiy formulasi $\text{R} - \text{O} - \text{R}'$ bo'lgan kislorod saqlovchi organik birikmalarga oddiy efirlar deyiladi.

Sistematik nomenklatura bo'yicha oddiy efirlarning nomi katta radikalni to'yingan uglevodorod deb qaralib, uning nomi oldiga ikkinchi kichkina radikalni ($\text{R} - \text{O}$ alkaoksi gurux) nomi q'oshiladi.

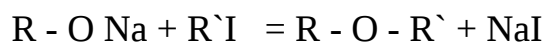
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ metoksietan, metiletil efir

$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ etoksietan, dietil efir

$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$ etoksibutan, etil butil efir

Efirlarda radikal izomeriyadan tashqari metamer izomeriya ham bo'ladi.

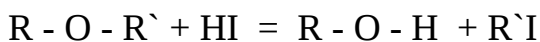
Olinishi. Umumiy usullardan biri alkogolyatlarga galogen alkillar ta'sir ettirib olinadi:



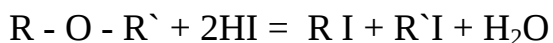
Kimyoviy xossalari. Efirlar oddiy sharoitda reaksiyaga kirishmaydigan barqaror moddalardir.

Ular ishqor va suyultirilgan kislotalar ta'sirida o'zgarmaydi.

Oddiy efir konsentirlangan yodid kislota ta'sirida spirt bilan galogen alkilga parchalanadi:



Agar shu reaksiya qizdirish bilan olib borilsa, ikki molekula galogen alkil hosil bo'ladi:



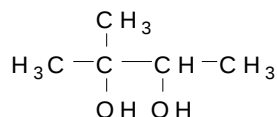
Bu reaksiya analitik kimyoda - OCH_3 va $-OC_2H_5$ funksional guruxlarini aniqlashda ishlatiladi.

Xulosa. Bugun darsimizda bir atomli spirtlarni va oddiy efirlarni gamologik qatori, ratsional va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlanishi, izomeriyasi, laboratoriyada va sanoatda olinishi, fizikaviy va ximiyaviy xossalari, kislotalik, asoslik xossalari, oksidlanish, qaytarilish reaksiyalari, degidratlanishi hamda ishlatilishi haqida qisqacha ma'lumotga ega bo'ldingiz. Keyingi darslarimizda ko'p atomli spirtlar, fenollar va ularning birikmalari haqida tushunchaga ega bo'lasiz.

Nazorat savollari:

1. Qanday birikmalarga spirtlar deb aytiladiq
2. Spirtlarning nomenklaturasi va izomeriyasi.
3. C_4H_9OH spirtning izomerlarini yozing va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
4. To'yingan bir atomli spirtlar qanday olinadiq
5. Bir atomli to'yingan spirtlarning fizik va kimyoviy xossalarini aytib bering.
6. Birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi spirtlar qaysi reaksiyalar orqali aniqlanadiq
7. Spirtlar xalq xo'jaligining qaysi sohasida ishlatiladiq
8. Qanday birikmalarga ko'p atomli spirtlar deb aytiladiq
9. Etilenglikol qanday olinadi, formulasini yozing.
10. Etilenglikol va glitserinlarning fizik xossalarini ta'riflab bering.
11. Ikki va uch atomli spirtlarning ishlatilishi.
12. $C_5H_{12}O$ tarkibli spirtning izomerlari soni nechta.
13. $C_6H_{14}O$ tarkibli spirtlarning izomerlarini sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
14. Quyidagi spirtlarning tuzilish formulalarini yozing:
1) izoamil spirti, 2) allil spirti, 3) 2-metilgeksanol-3, 2,3-dimetilbutanol-2.
15. Litiyorganik birikma yordamida propil spirtini sintez qiling. Reaksiya tenglamasini yozing.
16. Quyidagi birikmalar kislotali muxitda suv bilan reaksiyaga kirishganda qanday spirtlar hosil bo'ladi: 1) izobutilen, 2) 2-metilpenten-2, 3) propilen, 4) 2-metilbuten-2.

17. 2-Metilbutanol-1 dan 2-metilbutanol-2 ni sintez qiling.
18. $C_6H_{14}O$ tarkibli oddiy efirning izomerlarini yozing va sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang.
19. Dietil efirning olinish usullarini yozing.
20. Quyidagi to'ynmagan spirtlarni sistematik nomenklatura bo'yicha nomlang:
 1. $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2OH$
 2. $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2CH_2OH$
 3. $CH_3-CH=CH-CH(CH_3)-CH_2OH$
21. Allil spirti, butandiol-1,3, geksantriol-1,3,4 larning tuzilish formulalarini yozing.
22. Glitserinning nitrolash reaksiyasini yozing va hosil bo'lgan moddani nomlang.
23. Glitserin $Cu(OH)_2$ bilan reaksiyaga kirishganda qanday kompleks birikma hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini yozing.
- 24.



ning PCl_3 bilan reaksiya tenglamasini yozing. Dastlabki va hosil bo'lgan moddani nomlang.

25. Etilenglikolning sirka kislotasi bilan sul'fat kislota ishtirokida boradigan reaksiyasini yozing.

17-Ma`ruza: Fenollar va aromatik spirtlar, bir atomli fenollar, nomlanishi, izomeriyasi, tuzilishi, olinishi, ikki atomli va ko`p atomli fenollar, olinishi, xossalari, ishlatilishi.

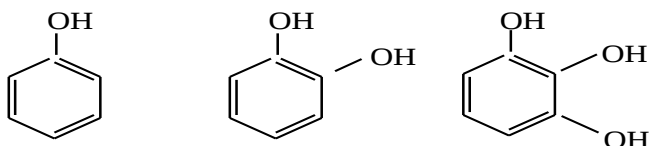
Maqsad: Tarkibida benzol halqasi bo`lgan uglevodorodlar – fenollar va aromatik spirtlarning xossalari, olinishi, laboratoriya va ishlab chiqarishda ishlatilishi haqida umumiy ma`lumotga ega bo`lish.

Reja:

1. Fenollar va aromatik spirtlar.
2. Bir atomli fenollar, nomlanishi, izomeriyasi, tuzilishi, olinishi.
3. Ikki atomli va ko`p atomli fenolla, olinishi, xossalari, ishlatilishi.

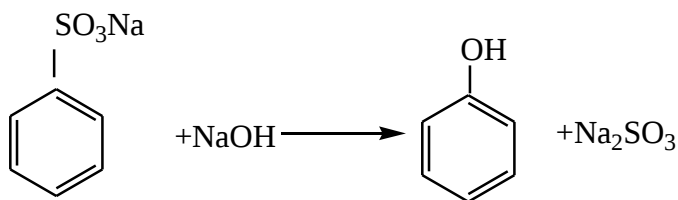
Tayanch iboralar: gidroxinon, karbol kislota, pirokatexinning, pirogallol

Benzol halqasini tashkil etgan uglerod atomlarida gidroksil grupp saqlagan birikmalar fenollar deyiladi. Fenollar gidroksil grupp soniga qarab, bir atomli, ikki atomli va uch atomli fenollarga bo`linadi:

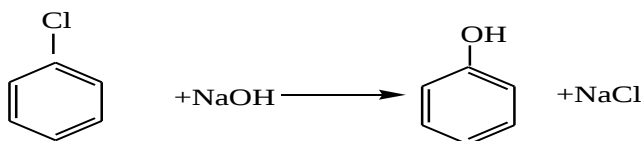


Fenol va uning gomologlari yog'och va toshko'mirni quruq hay-dalganda hosil bo`lgan smolalardan olinadi.

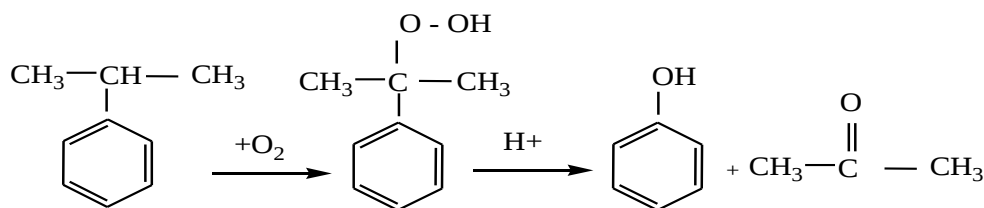
Fenol benzolsulfokislota tuzlariga yuqori temperaturada ishqor ta'sir ettirib olinadi:



Sanoatda fenol xlorbenzolni katalizator (mis tuzlari) ishtirokida o'yuvchi natriy eritmasi ta'sirida gidrolizlab olinadi.

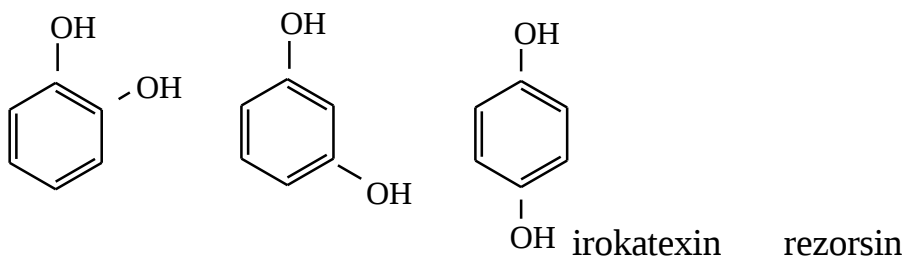


Alkil benzollarni oksidlab gidroperoksidlar hosil qilinadi, so'ngra ular kislota ta'sirida fenol va asetonga parchalanadi.



izopropilbenzol

Ikki atomli fenollar quyidagi uch xil izomerga ega:



(o-dioksibenzol) (m-dioksi-benzol)

Ishatilishi. Fenol ko'p mikroorganizmlarni o'ldiradigan modda. Tibbiyotda uning 3—5% li eritmasi (karbol kislota) dezinfeksiya vositasi sifatida ishlatiladi. 'pgina plastmassa va polimerlar olishda xomashyo hisoblanadi. Fenol asosida olingan preparat fenoltalein laboratoriyada indikator sifatida, tibbiyotda esa ichni yumshatuvchi

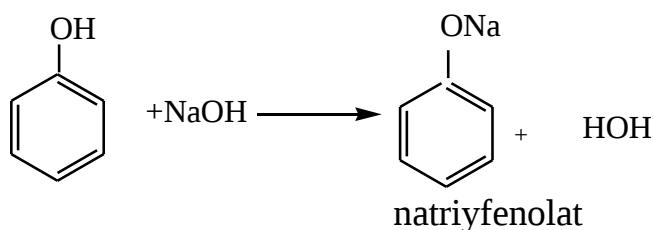
(surgi) dori sifatida ishlatiladi.

Pirotatexinning hosilalari — gvayakol, evgenol, izoevgenol va adrenalinalar tibbiyotda keng ishlatiladi. Gidroxinon va pirogallol fotografiyada ochiltirgich sifatida ishlatiladi.

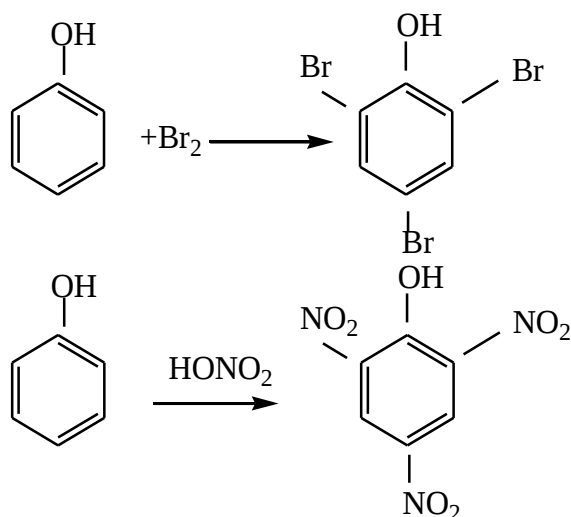
Fizik xossalari. Fenol o'tkir hidli suvda yomon eriydigan, rangsiz kristall bo'lib, 42,3°C da suyuqlanib, 182°C da qaynaydi. U havoda turganda bir qismi oksidlanib kristall pushti, so'ngra qo'ng'ir rangga ega bo'ladi.

Fenol suvda eritilganda ikkita qatlam hosil bo'ladi: pastki qatlam — suvning fenolda erigan qismi, yuqori qatlam — fenolning suvda erigan qismi. Temperatura ostida bu ikki qatlam qo'shilib ketadi. Fenol temir (III) - xlorid bilan binafsharang hosil qiladi, shuning uchun bu reaksiya fenolning sifat analizida ishlatiladi.

Kimyoviy xossalari. Fenol kislota xususiyatiga ega, buning sababi kislorod atomidagi erkinjuft elektronlar benzol yadrosiga tortilishi natijasida kislorod atomida elektronlar zichligi kamayadi va gidroksil gruppadagi vodorod atomi harakatchan holatda bo'lib qoladi. Shuning uchun, ularning dissotsilanish konstantasi suvnikidan yuqori bo'lib, o'yuvchi natriy eritmasi bilan fenolatlar hosil qiladi.



Molekulada kislorod atomidagi erkin juft elektronlarning benzol yadrosiga siljishi natijasida benzol halqasining *orta-* va *para*-holatlarida elektron zichligi ortadi, shuning hisobiga o'rin olish reaksiyalari ro'y beradi.



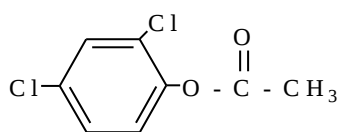
Pikrin kislota, kislota kuchi bo'yicha xlorid kislotaga yaqin turadi, bunga sabab molekuladagi nitrogruppalar kislorod atomidan elektronlarni benzol yadrosiga tortadi. Oqibatda gidroksil gruppadagi kislorod bilan vodorod o'rtasidagi oddiy bog' kuchsizlanib qoladi. Natijada, molekula oson dissotsilanadi.

Pikrin kislota asos xususiyatiga ega bo'lgan moddalar bilan tuz hosil qiladi. Ayniqsa, alkaloidlarni identifikatsiya qilishda katta ahamiyatga ega.

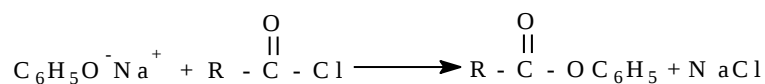
Fenol oksidlanganda, dastlab gidroksinon, so'ngra benzoxinon hosil bo'ladi:

Nazorat savollari:

1. Qanday birikmalar fenollar deb aytiladi.
2. Fenolning kimyoviy xossalarni aytib bering.
3. Fenollar xalq xo'jaligining qaysi sohasida ishlatiladi.
4. n-Toluolsul'fokislotadan n-krezol olish reaksiyasini yozing.
5. 2,4-dixlorfenoldan quyida tuzilishi keltirilgan moddani sintez usullarni yozing:



6. Quyidagi reaksiya mexanizmini tushuntiring:



7. Fenoldan n-bromfenol olish reaksiyasi mexanizmini yozing.
8. Nima uchun n-bromfenol va n-nitrofenol fenolga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi.
9. Fenoldan siklogeksanol olish reaksiyasi tenglamasini yozing.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. A.Abdusamatov "Organik kimyo" Toshkent "Talqin" 2005 yil.
2. Z. Sobirov "Organik kimyo" Toshkent "Aloqachi" 2005 yil.
3. Petrov A. A., Balyan H. V., Troshenko A. T. «Organicheskaya ximiya» M., 1981
4. Neyland O. N. «Organicheskaya ximiya» M. , 1990.
5. Shoymardonov R. A. «Organik kimyodan savol, masala va mashqlar» Toshkent 1996y.
6. R. A. Shoymardonov, B. F. Muhiddinov «Organik kimyodan testlar» Navoiy 1999y
7. K.N.Axmedov, X. Y.Yo`ldoshev "Organik kimyo usullari" Toshkent "Universitet" 1998 yil.
8. S.I.Iskandarov, A.A.Abdusamatov, R.A.Shoymardonov "Organik ximiya" Toshkent "O`qituvchi" 1979 yil.
9. O.S.Sodiqov, O.Y.Yo`ldoshev, K.S.Sultonov "Organik ximiya" Toshkent "O`qituvchi" 1971 yil.

Mundarija

- 1-ma`ruza. Organik kimyo fani. Organik moddalarning xom ashyo manbalari. Organik birikmalarning asosiy turlari. O`zbekistonda organik moddalar kimyosi rivojlanishi va mamlakat iqtisodiyotida organik moddalar texnologiyasining ahamiyati-----
- 2-ma`ruza. Organik moddalarning tuzilish nazariyasi. Izomeriya hodisasi. Organik moddalar ishtirokida boruvchi reaksiyalar turlari va mexanizmlari. Organik moddalarni tadqiq etish usullari-----
- 3- ma`ruza. To`yingan uglevodorodlar. Alkanlar. Gomologik qatori. Nomlanishi. Tuzilishi. Izomeriyasi. Tabiiy manbalari. Olinishi-----
- 4-ma`ruza. Alkanlarning xossalari. Almashinish va parchalanish reaksiyalari mexanizmi. Oksidlanish reaksiyasi. Ishlatilishi.
- 5- ma`ruza. Alkenlar gomologik qatori. Nomlanishi. Tuzilishi. Izomeriyasi. P-bog`lanish va geometrik izomeriya tug`risida tushuncha. Olinishi-----
- 6-ma`ruza. Alkenlarning fizikaviy va ximiyaviy xossalari. Ishlatilishi---
- 7- ma`ruza. Alkinlar. Gamologik qatori. Nomlanishi. Tuzilish izomeriyasi. Olinishi. Xossalari. Kimyoviy texnologiyada acetilen uglevodorodlarining ishlatilishi-----
- 8 – ma`ruza. Dien uglevodorodlar (diolefinlar, ya`ni alkadienlar)
 C_nH_{2n-2} Gomologik qatori, nomenklaturasi, tuzilishi, izomeriyasi, olinishi, xossalari. Tabiiy va sintetik kauchuklar. Sopolimerlanish reaksiyalari-----

9-ma`ruza. Cikloparafinlar. Gomologik qatori. Nomlanishi. tuzilishi. Izomeriyasi. Halqalarning barqarorligi. Olinishi. Xossalari. Ishlatilishi--

10-ma`ruza. Aromatik uglevodorodlar. Gomologik qatori. Benzol halqasining tuzilishi. Aromatiklik haqida tushuncha. Hyukkel` qoidasi. Izomeriyasi-----

11-Ma`ruza. Aromatik uglevodorodlarning olinishi, xossalari-----

12-ma`ruza. Ko`p xalqali uglevodorodlar. Naftalin-----

13 ma`ruza. Alkanlarning galogenli hosilalari-----

14 ma`ruza. To`yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

15-ma`ruza. Benzol qatorining galogenli hosilalari-----

16-Mavzu. Alkanollar, gamologik qatori, nomlanishi, olinish usullari. Tuzilishi, izomeriyasi, fizikaviy va kimyoviy xossalari. Oddiy efirlar. Ishlatilishi-----

17-Ma`ruza: Fenollar va aromatik spirtlar, bir atomli fenollar, nomlanishi, izomeriyasi, tuzilishi, olinishi, ikki atomli va ko`p atomli fenollar, olinishi, xossalari, ishlatilishi-----