

**O`ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O`RTA MAXSUS TA`LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA
INSTITUTI**

MUSTAQIL ISH

**Mavzu: TO`YINMAGAN AROMATIK UGLEVODORODLAR
ASOSIDAGI POLIMERLAR**

Guruh: 17-10

Bajardi: To`raxo`jayev A

Tekshirdi: Egamberdiyev E

Toshkent – 2013

TO'YINMAGAN AROMATIK UGLEVODORODLAR ASOSIDAGI POLIMERLAR

To'yinmagan uglevodorodlar to'yingan uglevodorodlardan tuzilishi va kimyoviy xossalari bilan farq qiladimi?

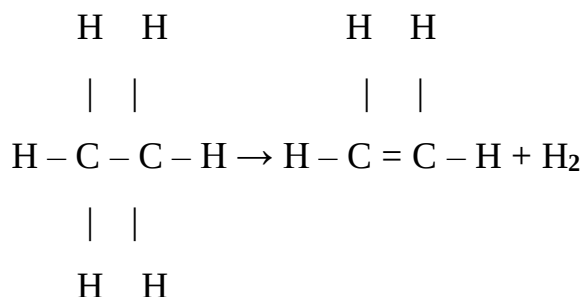
- Etilen
- Asetilen
- Ularning gomologik qatori.
- Nomlanishi.
- To'yinmagan uglevodorodlarning xossalari.
- Markovnikov qoidasi.

1. *To'yinmagan uglevodorodlar – molekulalarida uglerod atomlari qo'shbog' yoki uchbog' orqali bog'langan uglevodorodlar.*
2. *To'yinmagan uglevodorodlarning eng muhim vakillariga alkenlar (etilen qatori), alkadiyenlar (diyen qatori), alkinlar (asetilen qatori) kiradi.*
3. *Alkenlar – molekulasida bitta qo'shbog' tutgan uglevodorodlar.*
4. *Alkadiyenlar – molekulasida ikkita qo'shbog' tutgan uglevodorodlar.*
5. *Alkinlar – molekulasida bitta uchbog' tutgan uglevodorodlar.*

Alkenlar olefinlar, etilen qatori uglevodorodlari deb ham ataladi va ular C_nH_{2n} umumiy formulaga ega bo'lgan gomologik atorni tashkil qiladi.

Alkinlarni asetilen qatori uglevodorodlari deb ham ataladi va ular C_nH_{2n-2} umumiy formulaga ega bo'lgan gomologik qatorni tashkil qiladi.

Elektron tuzilishi. [eten-(etilen) va etin-(asetilen) misolida]. Kuchli qizdirilgan alkanlar vodorod atomlarini ajratib, to'yinmagan uglevodorodlarga aylanadi.



Bunda etandagi uglerod atomlari orasidagi masofa 0,154 nm dab etilendan 0,133 nm gacha kamayadi. Bog'lar orasidagi burchak ham tegishli tarzda 109°28' dan 120° gacha o'zgaradi. Modda tuzilishining zamonaviy mazariyalari bu hodisani quyidagicha izohlaydi. Etilenning vodorod atomlari ajralib ketgan uglerod atomlariga tegishli ikki p-elektronlari π -bog' hosil qiladi. Shunday qilib, etilendagi uglerod atomlari bitta σ -bog' va bitta π -bog'dan iborat qoshbog' bilan birikkan. Burchakning 120° ga o'zgarishi *sp²-gibridlanish* natijasida ro'y beradi. Etandan farqli ravishda etilenda bitta s-orbital va ikkita p-orbital (p_x va p_y) gibridlanadi. π -bog' hosil qiluvchi va σ -bog'lar tekisligida minimal energiya zichligiga ega uchinchi p_z -orbital gibridlanishda ishtirok etmaydi. Natijada, etilendagi har uglerod atomida bir-biriga nisbatan bir tekislikda 120° burchak ostida joylashgan, uchtdan *sp²-gibridlangan* orbital hosil bo'ladi. Gibridlangan orbitallar uglerod orasida bitta σ -bog' va vodorodlarning s-orbitallari bilan ikkita σ -bog' hosil qiladi. Shuning uchun etilendagi oltita atomning σ -bog'lari bir tekislikda, π -bog' esa shu tekislikka perpendikulyar tekislikda joylashadi. π -bog' bunday holatda etilen molekulasini barqarorlashtiradi va qo'shbog'li molekulalarda bu bog' atrofida erkin aylanish mavjud bo'lmaydi. Shuning uchun, qo'shbog'li birikmalarda *geometrik stereoizomeriya* kuzatiladi.

- *Geometrik stereoizomeriya – o'rinbosarlarning atrofida fazoviy joylashuvning turlichaligi natijasida vujudga keladigan izomeriya.*
- *Strukturaviy izomeriya – uglerod zanjirining tarmoqlanishi va qo'shbog'ning joylashishi bilan bog'liq bo'lgan izomeriya.*

Etidendagi uglerod atomlari orasida bog' etandagidan ancha qisqa bo'ladi. $H - C = C - H$ (0,120 nm). Bog'lar orasidagi burchak 180° ga teng va molekula chiziqli tuzilishga ega. Etidendagi uglerod atomlari yaqinlashishi shu uglerod atomlarining ikki π -elektronlaridan ikkita π -bog' hosil bo'lishi bilan izohlanadi. Etidendagi uchbog' bitta σ -bog' va ikkita perpendikulyar π -bog' dan iborat. Burchakning 180° ga teng bo'lishi esa sp -gibridlanish natijasidir. Etendan farqli ravishda etinda bitta s -orbital va bitta p -orbital gibridlanadi. Natijada etindagi har bir uglerod atomlari bittadan sp -gibrid orbitaliga ega bo'ladi. Ular uglerodlararo bitta σ -bog' va vodorodning s -orbitali bilan yana bitta σ -bog' hosil qilishida ishtirok etadi. Eting molekulasida beshta bog'ga: uchta σ -bog' va ikkita π -bog'ga ega.

Izomeriya. Alkenlarda butendan boshlab, *strukturaviy izomeriya* va *geometrik stereoizomeriya*, alkinlarda esa faqatstrukturaviy izomeriya (butindan boshlab) kuzatiladi. Alkenlarni nomlashda tegishli alkan nomli negiziga – **en** qo'shimchasi, alkinlarda esa – **in** qo'shiladi va izomerlarni nomlaganda uglerod atomlari qo'shbog' yoki uchbog' turgan tomondan raqamlanadi.

To'yinmagan uglevodorodlarning izomerlar soni to'yingan uglevodorodlarning izomerlar sonidan ancha ko'p. Chunki to'yinmagan uglevodorodlar tarkibida π -bog' bo'ladi. π -bog' ham uglevodlar zanjirida o'rnini o'zgartirib turadi.

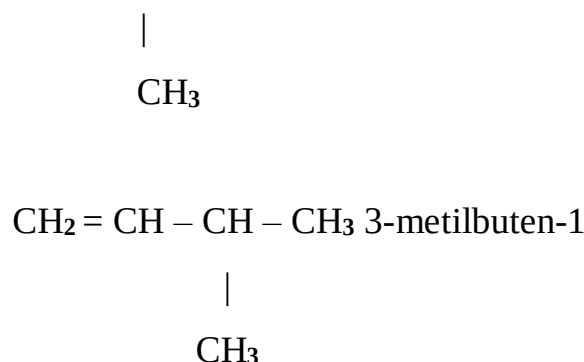
Penten izomerlari va nomlanishi.

1) Qos'hbog'ning siljishi hisobiga izomeriya:



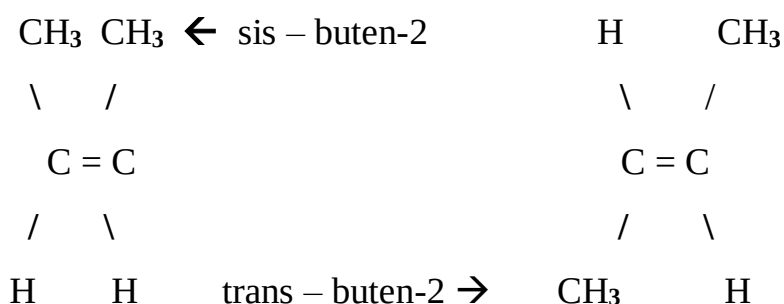
2) Zanjirning tarmoqlanish hisobiga izomeriya:





Stereoizomerlar agar bir xil o'rinbosarlar qo'shbog'dan bir tomondagi tekislikda joylashsa *sis*-va turli tomonda joylashsa *trans*-prefiksi alken nomi oldiga qo'yib nomlanadi.

Masalan, buten-2 ning *sis*- va *trans*-izomerlari mavjud:



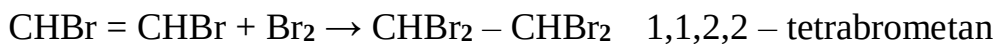
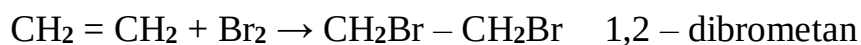
Fizik xossalari. Quyi alkenlar –gaz, C_5H_{10} dan boshlab $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ gacha –suyuq, yuqori alkenlar –qattiq moddalar. Barcha alkenlar suvda deyarli erimaydi, spirtida qisman eriydi.

Alkinlarning dastlabki uch vakili gaz, C_4 dan C_8 gacha suyuq, undan keyingilari esa qattiq moddalardir.

Kimyoviy xossalari. Alkenlar va alkinlar alkanlarga qaraganda ancha faol moddalar. Ularning kimyoviy xossalarini etilen-eten va asetilen-etin misolida ko'rib chiqamiz. P-elektronlarning molekula tekisligidan tashqarida o'zaro qoplama hosil qilgani uchun p-bog' barqarorligi kichikroq bo'lishi ularning kimyoviy faolligiga sabab bo'ladi. Kimyoviy reaksiyalarga dastlan qo'shbog' yoki uchbog' tutgan uglerodlar kirishadi.shuning uchun unga birikish reaksiyasi xos.

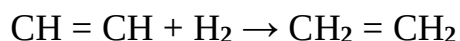
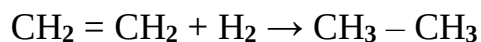
Galogenlarning birikishi (galogenlanish):

Bromli suv ta'sir ettirilganda alkenlar va alkinlar uni rangsizlantiradi. Bu reaksiya to'yinmagan uglevodorodlarni aniqlash uchun qo'llanadi:

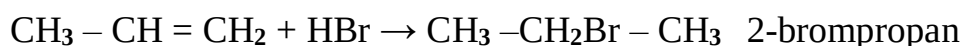


Vodorod birikishi (gidrogenlanish):

Bu reaksiya platina, palladiy, nikel va boshqa metallar katalizatorligida amalga oshadi:



Galogenvodorodlarning birikishi (Markovnikov qoidasi bo'yicha):

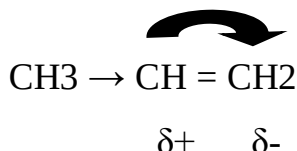


Alkinlarga galogenvodorodlar birikishi 120-180°C va faol ko'mir yoki simob tuzi ishtirokida amalga oshadi:

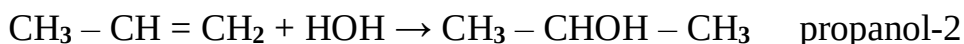
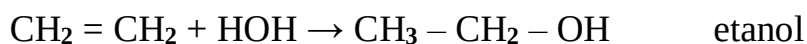


Modda tuzilishining zamonaviy nazariyasi bu hodisani quyidagicha izohlaydi. Metil radikali CH_3- o'zidan elektron juftinmi itaradi (musbat induksion effekt), vinil radikali $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ esa o'ziga elektronlarni tortadi (manfiy induksion effekt). Buning natijasida nosimmetrik qo'shbog' qisman qutblanadi. Shuning uchun H^+ Kationi elektron zichligi katta bo'lgan uglerod atomiga, anion (Br^-) esa kichik elektron zichligiga ega bo'lgan uglerod atomiga birikadi.

- *Markovnikov qoidasiga ko'ra, to'ynmagan bog'li birikmalarga harakatchan vodorod atomiga ega bo'lgan moddalar birikkanda, vodorod atomi ko'proq gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi (molekulaning qolgan qismi ozroq gidrogenlangan uglerod atomiga birikadi).*



Suvning birikishi (gidratlanish):



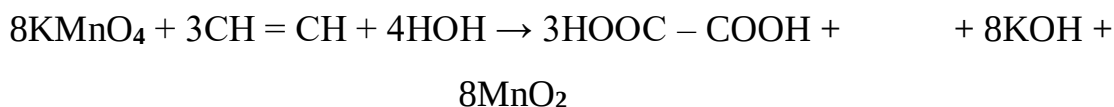
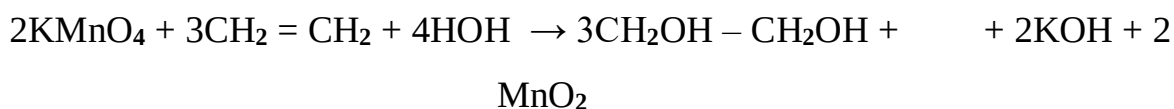
Suvning alkenlarga birikishi Markovnikov qoidasi bo'yicha amalga oshadi. Bu reaksiya qaytar tabiatga ega. Yuqori bosim, harorat va fosfat kislota katalizatorligida spirtlar olinadi.

Alkinlarga suvning birikish reaksiyasi sanoatda alohida ahamiyat kasb etadi:



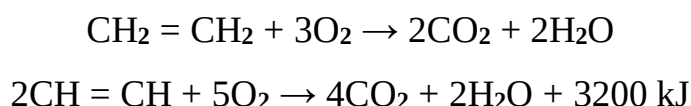
Bu reaksiya simob tuzlari -HgSO_4 , $\text{Hg(NO}_3)_2$ lar ishtirokida amalga oshadi. Sirka aldegid sanoat uchun muhim xomashyo, undan plastmassalar, etanol, sirka kislota olinadi. Bu reaksiyani 1881 – yilda rus olimi M.G .Kucherov kashf etgan va uning nomi bilan ataladi.

Oksidlanish. Alkenlar va alkinlar oson oksidlanadi. KMnO_4 kaliy permanganatning suvli eritmasi etilenni etilenglikolgacha; asetilenni esa oksalat kislota gacha oksidlaydi:



Bu reaksiya ham bromli suv kabi to'ynmagan uglevodorodlarga sifat reaksiyasi sifatida qo'llanadi.

Kislorodda va havoda alkenlar oq-sariq rangli alanga hosil qilib, asetilen esa kislorodda yorqin, ko'zni qamashtiruvchi alanga hosil qilib yonadi:

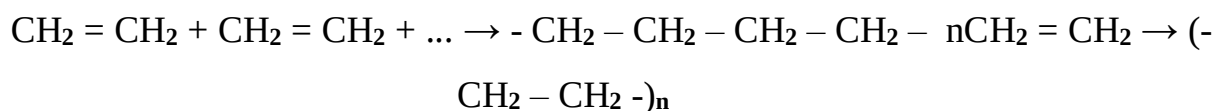


Asetilenning yonish reaksiyasidan metallarni kesish va payvandlash uchun foydalaniladi.

Polimerlash. Alkenlar va alkinlar polimerlanish xususiyatiga ega.

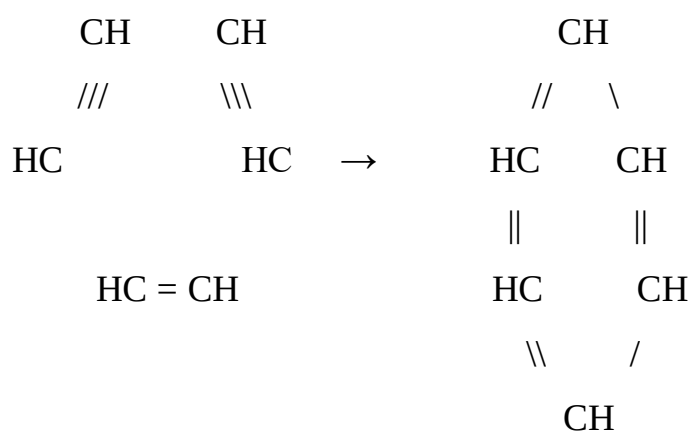
- *Polimerlanish – bir xil molekulalarning ketma – ket yanada yirik molekulalar hosil qilib birikish reaksiyasi.*
- *Polimerlanish natijasida yuqori molekulalar moddala – polimerlar hosil bo'ladi.*
- *Polimer molekulalari makromolekula deb ataladi.*
- *Makromolekulani hosil qiladigan quyi molekulalar birikmalar – monomerlar deb ataladi.*

Yuqori xarorat va katta bosimda ($\approx 151987 \text{ kPa}$) etilen polietilenga aylanadi. Bunda qo'shbog' uziladi. Va shu joydan molekula yangi bog' hosil qiladi:

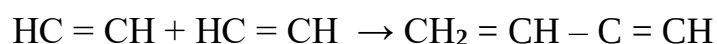


N – bu yerda **polimerlanish darajasi**. Bu kattalik doimiy kattalik emas. Shuning uchun polimerlar molekular massasi, odatda, o'rtacha hisoblangan qiymatlardadir. bu reaksiyada etilen – monomer, polietilen – polimer. Polimerlar tog'risida batafsil ma'lumotlarni yuqori molekular birikmalar mavzusida ko'rib chiqamiz.

Asetilenning 800°C gacha chog'lantirilgan ko'mir ustidan o'tkazilsa benzol hosil bo'ladi: $3\text{CH} = \text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$

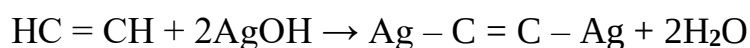


Mis (1) tuzlari ishtirokida asetilen vinilasetilen hosil qiladi:



Vinilasetilen xloropen kauchuk olinishida muhim xomashyo hisoblanadi.

Kislota xossalari. Alkanlar va alkenlardan farq qilib, asetilen kislota xossalari ega, uning vodorodli metallariga almasinish xususiyatiga ega. Masalan, asetilenni kumush yoki mis tuzlarining ammiakdagi eritmasidan o'tkazilsa, asetilenidlar cho'kmaga tushadi:



Mis va kumush asetilenidlar zarba ta'sirida portlaydi. Kalsiy karbid ham asetilenid hisoblanadi.

Kislotalar ta'sirida asetilenidlardan asetilen ajralib chiqadi:



Asetilenning kislotalilik xossasini C – H bog'ining etan va etendagidan ko'ra kuchliroq qutblanganligi bilan izohlanadi. Alkanlar, alkenlar va alkinlardagi C – H bog'larining farqlanishi C – C bog'ining tavsifiga bog'liq.

Modda tuzilishining zamonaviy nazariyasiga ko'ra uglerod atomining s – orbitali σ -bog' hosil bo'lishiga qanchalik ko'p hissa qo'shsa, elektron juftini shunchalik tortadi va C – H bog'ining qutbligi ham ortadi. Shuning uchun asetilendagi C – H bog'ining qutbligi alkan va alkenlardagidan kuchli bo'ladi.

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

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

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

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

Ko'p benzol halqali aromatik birikmalar ham o'z navbatida, jipslashgan va jipslashmagan ko'p benzol halqali birikmalarga bo'linadilar.

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

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

Toshko'mir qatroni asosan besh bo'lakka ajratiladi:

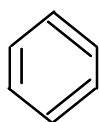
1. 170°C gacha qaynaydigan birikmalar. Bular asosan uglevodorodlardan tashkil topgan bo'ladi va ularni yengil moy deyiladi.
2. $170-230^{\circ}\text{C}$ gacha qaynaydigan bo'lak (o'rtacha moy) – asosan fenol va uning gamologlaridan tashkil topgan.
3. $230-270^{\circ}\text{C}$ orasida qaynaydigan moy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

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

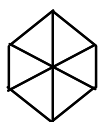
Aromatik birikmalarning muhim manbai bo'lib neft xizmat qiladi. Neft tarkibida 50, hatto undan ortiq aromatik uglevodorodlar bo'lishi mumkin. Undan tashqari, neft tarkibida sikloalkanlar va alkanlar neftni qayta ishlash vaqtida aromatik uglevodorodlarga oson aylanadilar.

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

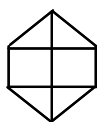
Benzolning tuzilishi. Benzolni XIX asrning boshlarida Faradey yorituvchi gaz tarkibida borligini aniqlagan. Benzolning tarkibi aniqlangandan so'ng u uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule (I), Klaus (II), Ladenburg (III), Dyurar (IV), Armstrong-Bayer (V), Tile (VI) benzol molekulasini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



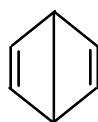
I



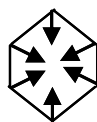
II



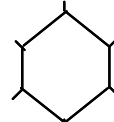
III



IV



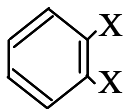
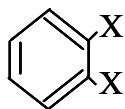
V



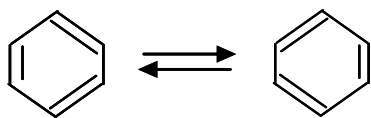
VI

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

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



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



benzolni oksidlovchilar ta'siriga chidamliligi, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qo'shbog'larning

borligini inkor etadi. Yuqori bosim, harorat, katalizatorlar ishtirokida vodorod, galogenlar va ozonni biriktirib olishi esa uning tuzilishida 3 ta π -bog'lar mavjudligini isbotlaydi.

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

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

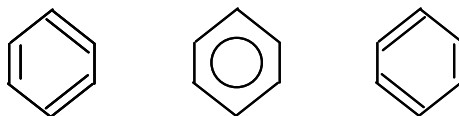
Benzol halqasidagi «bog'lar tartibi» $1,67$ ga, ya'ni ($C=C$ bog' tartibi 1 ga teng, $C-C$ da 2 ga, $C\equiv C$ da 3 ga teng) oddiy qo'shbog' va uchbog'lar qiymatlari orasidagi o'rtacha qiymatga yaqin turadi.

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

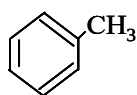
$150,7\text{ kJ/mol}$ issiqlikni benzol molekulasini barqarorlik (rezonans) energiyasi deb ataladi.

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

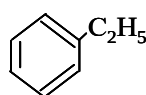
Hozirgi kunda benzol molekulasini ifodalash uchun quyidagi formulalardan shartli ravishda foydalanish mumkin:



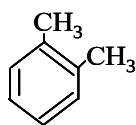
Benzolning bar almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



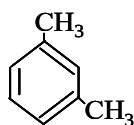
метилбензол



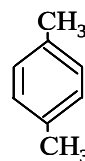
этилбензол



1,2-диметилбензол
орто-ксилол

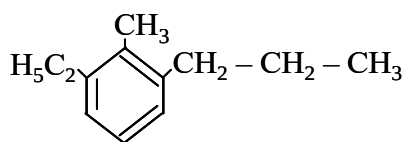


1,3-диметилбензол
мета-ксилол

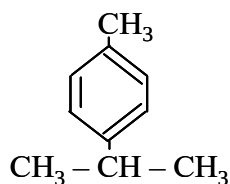


1,4-диметилбензол
пара-ксилол

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



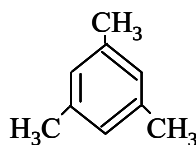
1-metil-2-etil-
5-propilbenzol



1-metil-4-izopropil
benzol, simol



izopropilbenzol

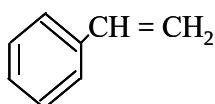


1,3,5-trimetilbenzol

kumol

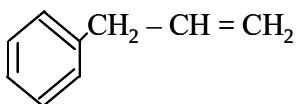
mezitilen

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

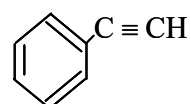


vinilbenzol

stirol



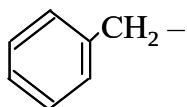
allilbenzol



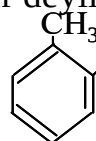
etinilbenzol

fenilatsetilen

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



benzil



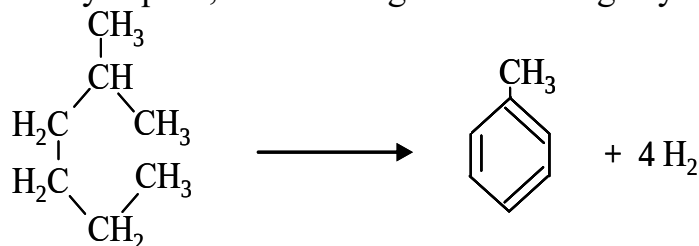
o-tolil

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

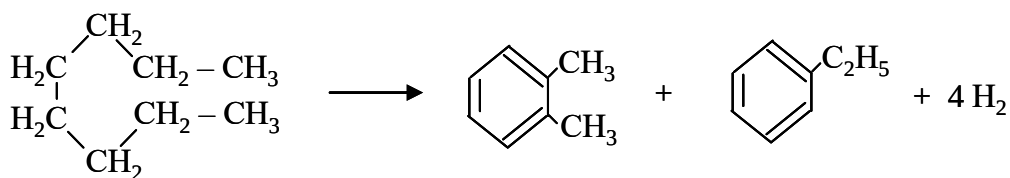
Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

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

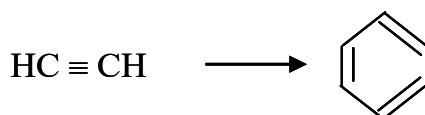
Geksan va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda 4 molekula vodorodni yo'qotib, aromatik uglevodorodlarga aylanadilar:



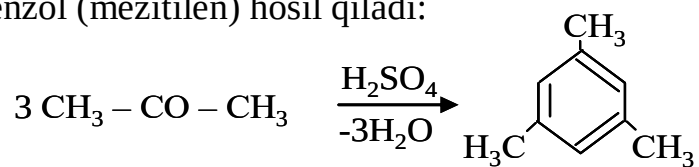
Bu jarayonda katalizator sifatida xrom-(III)-oksidi, rux oksidi va boshqalardan foydalanish mumkin. Bu jarayon uchta laboratoriyada rus olimlari B.A. Kazanskiy va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochilgan.



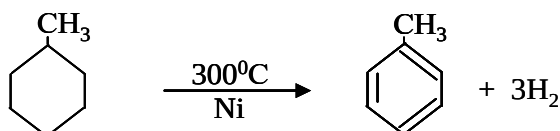
Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.



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

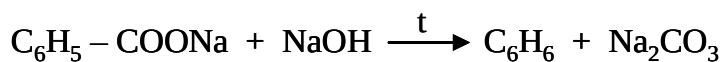


Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:

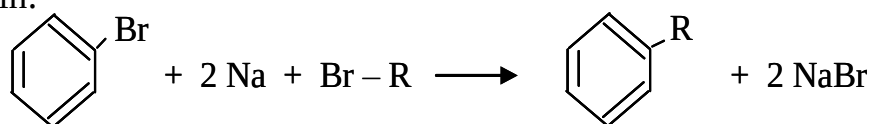


Bu jarayonni rus kimyog'ari N.D. Zelinskiy o'rgangan.

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

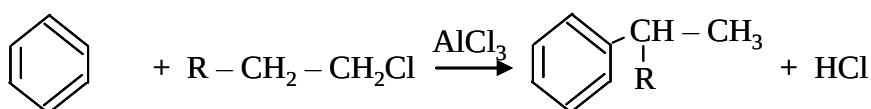


Benzolning gomologlarini galogenli hosilalardan Vyurs-Fittig reaksiyasi yordamida olish mumkin:

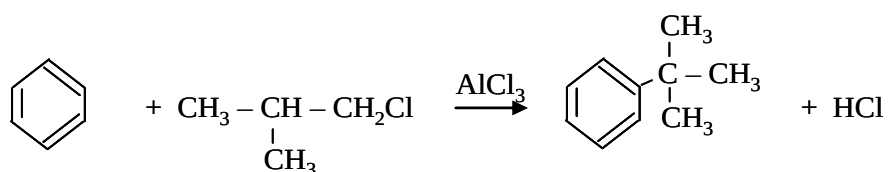


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurs reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

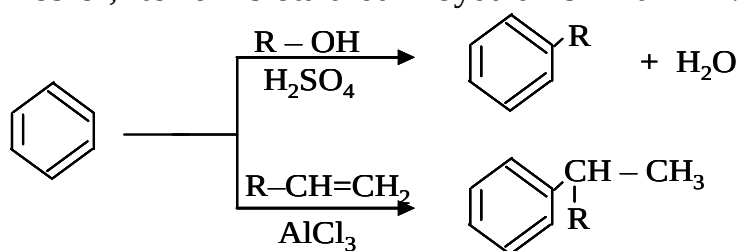
Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1977 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan alyuminiy xlorid, alyuminiy florid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar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



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



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



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

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

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

Bir xil radikalli izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekulyar massasining har bir $-\text{CH}_2$ -guruhiga ortishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30°C ga ortishiga sabab bo'ladi.

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

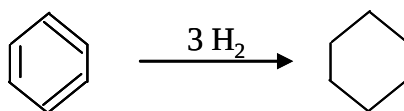
Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

Aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari

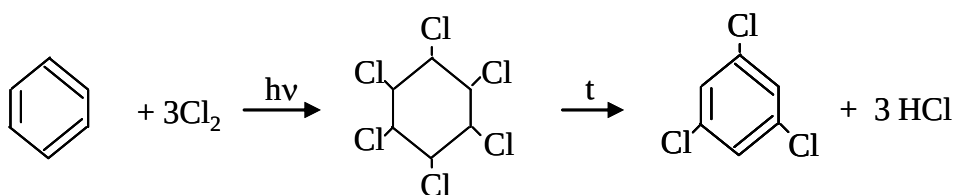
Aromatik uglevodorodlar	Suyuqlanish harorati, $^{\circ}\text{C}$	Qaynash haroratlari, $^{\circ}\text{C}$	Zichligi
Benzol	+5,4	80,1	0,8790
Metilbenzol	-92	110,5	0,8669
1,2-Dimetilbenzol	-28	144,4	0,8802
1,3-Dimetilbenzol	-53	139,1	0,8642
1,4-Dimetilbenzol	+13	138,4	0,8610
Etilbenzol	-95	136,1	0,8669
1,2,3-Trimetilbenzol	-25,4	176,1	0,944
Propilbenzol	-99,5	159,0	0,9618
1-Metil-4-izopropilbenzol	-67,2	177,2	0,8579

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

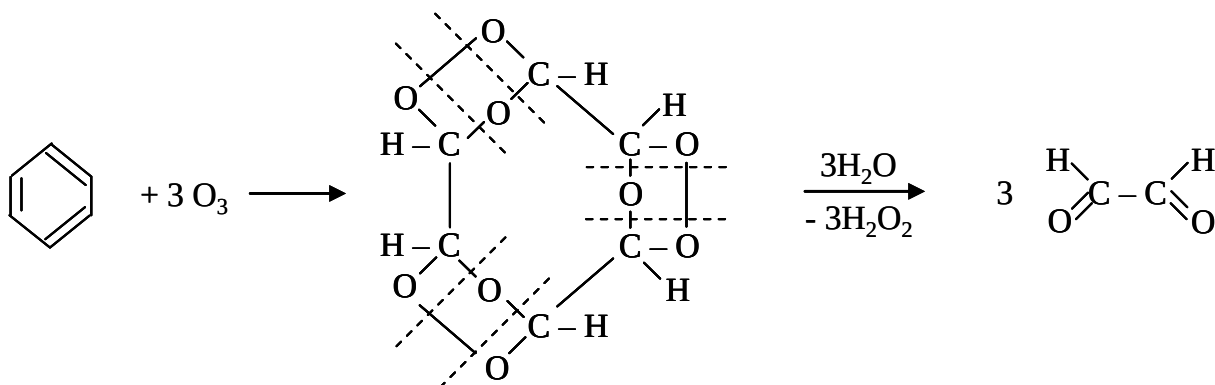
Birikish reaksiyalari. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°C), bosim (200-300 atm) va Ni, Pt, yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



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



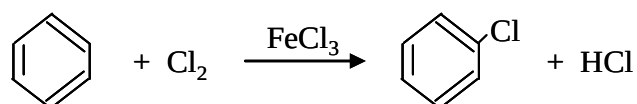
To'ynmagan birikmalarga o'xshash benzol ham ozon bilan ozonidlarni hosil qiladi. Hosil bo'lgan triozonidga suv bilan ta'sir etirilganda 3 molekula glioksalga parchalanadi:



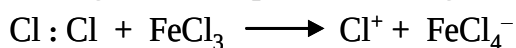
Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'ynmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

Almashinish reaksiyalari. Benzol va uning gamologlari galogenlash, nitrolash, sulfolash, alkillash, atsillash, kabi reaksiyalarga oson kirisha oladilar. Bu reaksiyalar katalizatorlar ishtirokida elektorfil almashinish mexanizmi orqali uch bosqichda sodir bo'ladi.

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

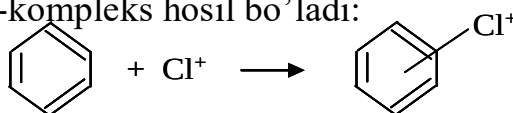


Temir xlorid ishtirokida xlor geterolitik parchalanishga uchraydi:

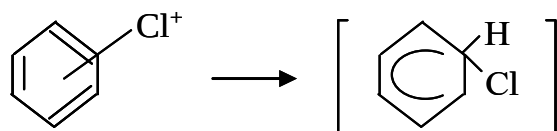


So'ngra reaksiya uch bosqichda sodir bo'ladi.

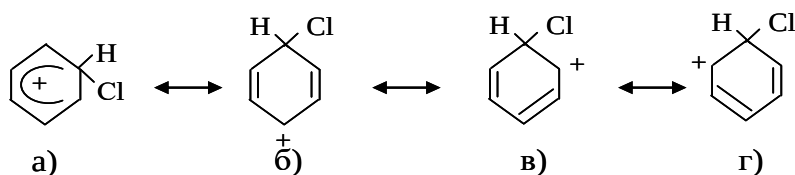
a) π -kompeks hosil bo'lishi. Cl^+ - ioni benzol halqasidagi π -elektronlar bilan o'zaro ta'sir etadi. Natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



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

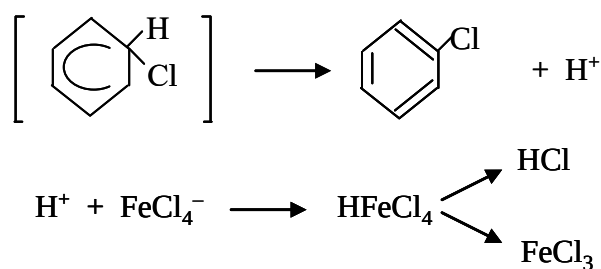


δ -kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

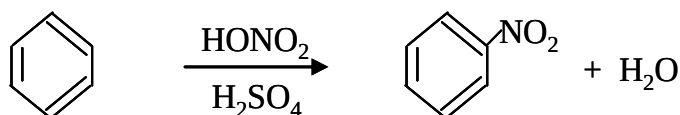


π -kompleksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ -kompleks aromatik xususiyatga ega emas.

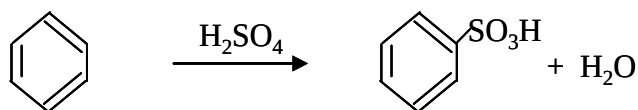
Oxirgi bosqichda δ -kompleksdan proton H^+ ko'rinishida ajralib chiqadi va oxirgi mahsulot hosil bo'ladi:



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

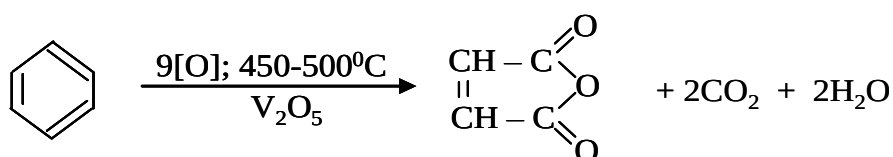


Sulfolash reaksiyasi. Aromatik uglevodorodlarga massa ulushi 65% dan yuqori bo'lgan sulfat kislota bilan ta'sir etilganda tegishli sulfokislotalar hosil bo'ladi:

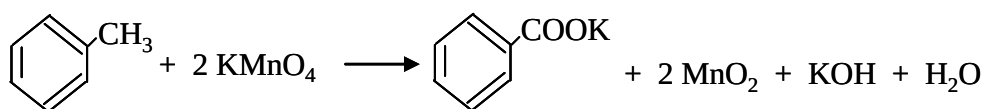


Yuqoridagi uchta reaksiya aromatik uglevodorodlarning qolgan sinf birikmalaridan farqlaydi.

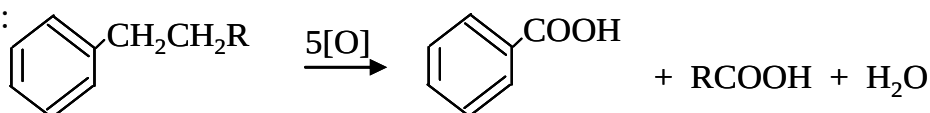
Oksidlanish reaksiyasi. Benzol halqasi oksidlovchilar ta'siriga o'ta chidamli. Oddiy sharoitda benzolga kaliypermanganat, vodorod peroksid, xrom aralashmasi kabi oksidlovchilar ta'sir etmaydi. Benzol katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda malein angidridini hosil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



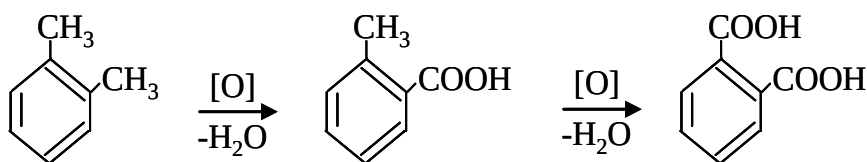
Benzolning gomologlari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislota hosil qiladi:



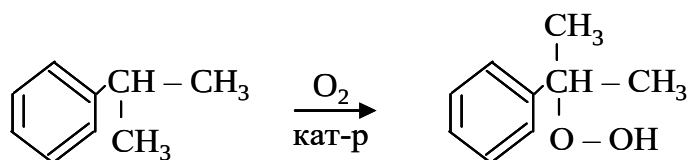
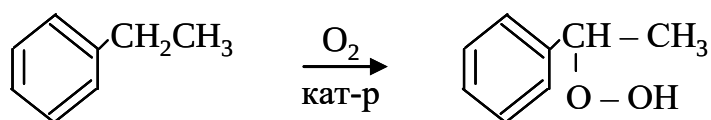
Agar benzol halqasida normal tuzilishga ega bo'lgan uzun radikal bo'lsa, bunday moddani oksidlash natijasida oxirgi mahsulot sifatida faqat benzoy kislota hosil bo'ladi:



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



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



Hosil bo'lgan gidroperoksidlarni parchalab sanoatda atseton, fenol, rezollar olinadi.

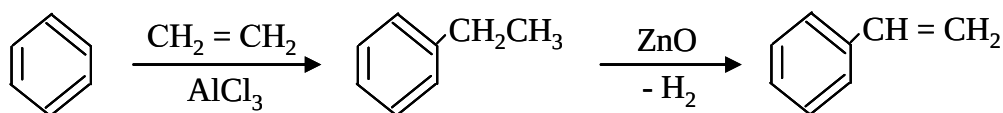
Aromatik uglevodorodlarning alohida vakillari. Benzol $-80,1^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, $5,4^\circ\text{C}$ suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik, suv bilan azeotrop hosil qiladi. Sanoatda malein angidridi, xlorbenzol, nirtobenzol, sintetik yuvuvchi vositalar, bo'yoqlar va boshqa qimmatbaho birikmalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

Toluol $-110,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, -92°C suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik. Sanoatda asosan benzoy kislota, trinitrotoluol, benzolxlorid va boshqalar olishda ishlatiladi.

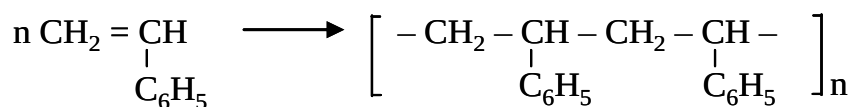
Ksilollar. Ksilollar asosan neft tarkibidan ajratib olinadi. Ftal kislotalar va ular asosida lak-bo'yoqlar, sintetik tolalar (lavsan) olishda ishlatiladi.

Etilbenzol $136,1^\circ\text{C}$ da qaynaydigan suyuqlik. Sanoatda benzolni suvli alyuminiy xlorid ishtirokida etilen bilan alkillab olinadi va asosan vinilbenzol (stirol) olish uchun ishlatiladi.

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

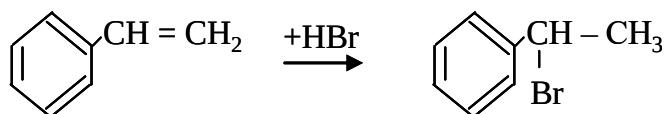


Stirol uzoq saqlanganda yoki katalizatorlar ta'sirida qattiq shaffof massa (polistirol) hosil qilib polimerlanadi.



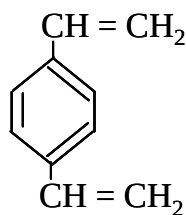
n-ning miqdori 5000 gacha bo'ladi.

Stirolga turli molekulalar Markovnikov qoidasiga muvofiq ravishda birikadi:



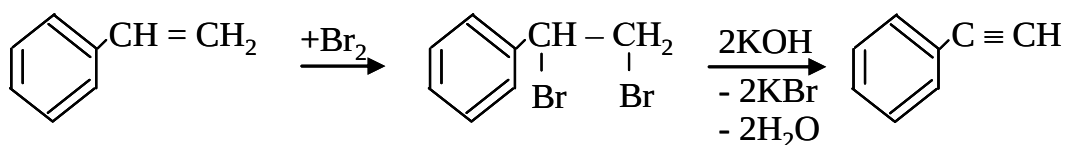
Fenil guruhi ta'sirida qo'shbog'ning nukleofil xususiyati ortadi. Shuning uchun stirolga spirtlar va boshqa molekulalar alkenlarga qaraganda oson birikadi.

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



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

Fenilatsetilen $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{CH}$, o'ziga xos hidga ega bo'lgan suyuqlik stirolga brom biriktirib, so'ng degidrobromlash orqali hosil qilinadi:



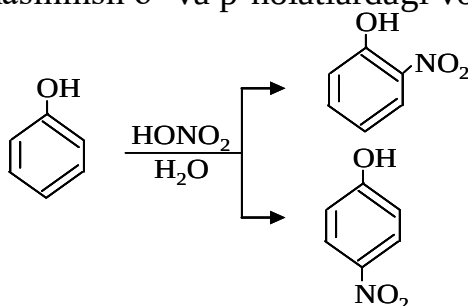
Fenilatsetilen atsetilen birikmalar uchun xos deyarli barcha xususiyatlarni takrorlaydi.

Benzol halqasida o'rin olish qoidasi. Benzol halqasidagi vodorodlar teng qiymatli, ya'ni benzoldagi 6 ta elektrondagi bulutlarning zichligi bir xildir. Shuning uchun benzolga biror-bir reagent bilan ta'sir etilganda, u benzoldagi 6 ta vodorodning xoxlagan biri bilan almashinadi.

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

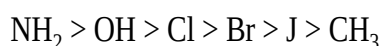
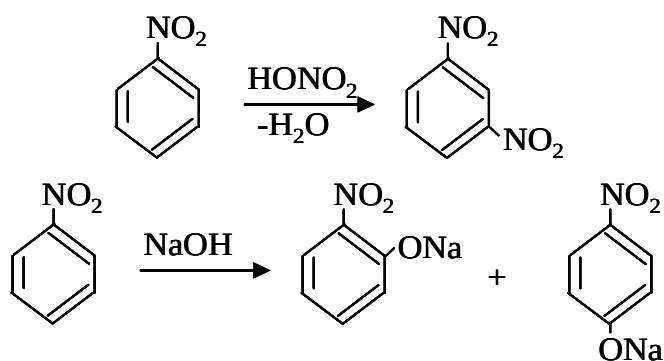
1. O'rinbosarning tabiatiga.
2. Ta'sir etayotgan reagentning tabiatiga.
3. Reaksiya sharoitiga.

Agar benzol halqasida elektrodonor guruhlar $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{F}$; $-\text{Br}$; $-\text{J}$; $-\text{CH}_3$ (bularni birinchi tur o'rinbosari deyiladi) bo'lsa va ta'sir etayotgan reagent elektrofil agent bo'lsa, u holda almashinish o- va p-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:



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

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

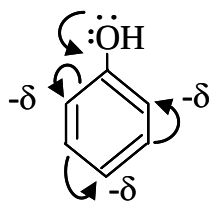


Yo'naltirish qoidasi muhim xarakterga ega emas. Birinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida o- va p-izomerlar bilan bir qatorda m-izomer ham hosil bulishi yoki, aksincha, ikkinchi tur o'rinbosarlari ta'sirida m-izomer bilan bir qatorda o- va p- izomerlar ham hosil bo'lishi mumkin. Lekin ularning miqdori juda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

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

Yo'naltirishga katalizator ham katta ta'sir etmaydi.

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



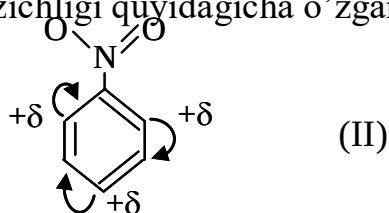
(I)

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

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

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

Agar benzol halqasida ikkinchi tur o'rinbosarlari (masalan, -NO₂ guruh) bo'lsa, u holda halqadagi elektron buluti zichligi quyidagicha o'zgaradi:



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

Фойдаланиш учун адабиётлар

Асосий адабиётлар

1. Сырьё и полупродукты для лакокрасочных материалов./ Под ред. М.М.Гольдберга, М., 1978.
2. Григорьев Г.П., Линсберг Г.Я., Сирота А.Г. Полимерные материалы. М., 1966.
3. Современные методы синтеза мономеров для некоторых гетероцепных волокнообразных полимеров. М., 1961.