

Ўзбекистон Республикаси олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги

Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти
Толали материаллар қоғоз кимёвий технологияси ва дизайни кафедраси

«Бўёвчи моддалар кимёси» фанининг
«Оралиқ маҳсулотлар синтези» қисмидан
амалий машғулотлар учун
услубий кўрсатма

5522300 «Тўқимачилик ва қоғоз саноати буюмлари кимёвий технологияси»
йўналиши бўйича бакалаврлар учун

Тошкент 2006

АННОТАЦИЯ

Услубий кўрсатмада бўёвчи моддалар ва улар учун керакли оралик маҳсулотларни синтез қилиш усуллари хақида маълумотлар, талаба билимини мустақил назорат қилиши учун тест саволлари ва машқлар учун топшириқлар келтирилган.

Мазкур услубий кўрсатма тўқимачилик ва енгил саноат институтнинг 5522300 «Тўқимачилик ва қоғоз саноати буюмлари кимевий технологияси» йўналиши бўйича бакалаврлар учун мулжалланган.

Тузувчи: проф. Абдукаримова М.З.

Такризчилар:

- 1). Махаматкулова З.Х., Пед. Университет Киме фани ва уни ўқитиш каедраси доцент ваз. баж., т.ф.н.
- 2). Рафиков А.С. ТТЁСИ проф. К.ф.д.

ТТЁСИ илмий-услубий
кенгашида тасдиқланган
«09» «06» 2006й. Баённома №8

ТТЁСИ босмахонасида ____ нусхада кўпайтирилган

ОРАЛИҚ МАЎСУЛОТЛАР СИНТЕЗИ

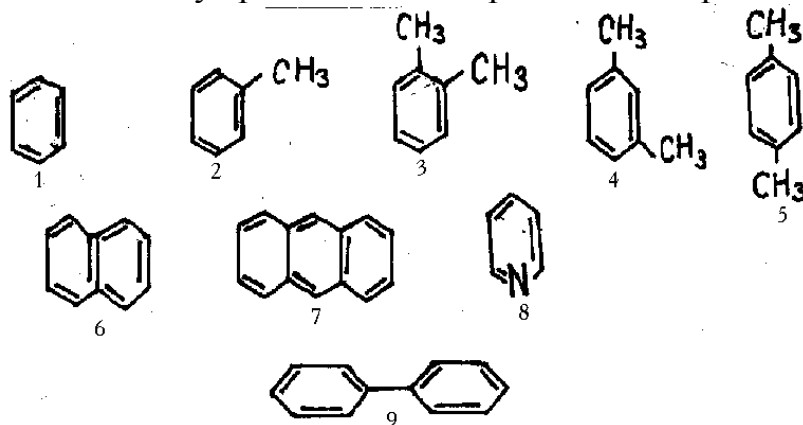
Бўёвчи моддалар синтези кетма-кетлигини қуйидагича кўрсатса бўлади

:

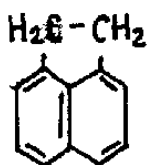
Хомашё -> органик хомашё --> оралиқ хомашё ---> бўёвчи модда маҳсулот

Хомашё - бу тошкўмир смоласи ва нефтьни қайта ишлаш саноати чиқиндиларидир, улардан органик хомашё ажратиб олинади.

Органик хомашё - бу ароматик ва гетероҳалқали бирикмалардир:

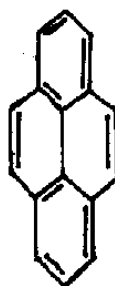


- | | |
|-----------------|----------------|
| 1. Бензол | 2. Толуол |
| 3. орто-ксилол | 4. мета-ксилол |
| 5. пара-ксилол, | 6. Нафталин |
| 7. Антрацен | 8. Пиридин |
| 9 Бифенил | |



10

10 Ацетонафтенхинон



11

11 Пирен

Бу моддалар турли реакциялар ёрдамида оралиқ маҳсулотлар ва бўёвчи моддаларга айлантирилади. Ана шу реакцияларни қуйидаги уч гуруҳга бўлиш мумкин :

1. Ароматик ҳалқага турли реакциялар қобилиятга эга гуруҳлар киритиш , ёки ўрин олиш реакциялари :

Сульфолаш , нитролаш , нитрозалаш , галогенлаш

1. Ўрин оловчи гуруҳларни ўзгартириш:

- NH₂ - гуруҳ киритиш,- OH - гуруҳ киритиш, алкиллаш, ациллаш, ариллаш реакциялари.

3. Органик бирикма углерод скелетини ўзгартириш билан борадиган реакциялар:

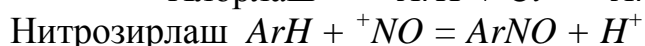
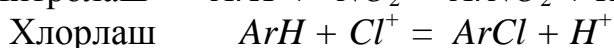
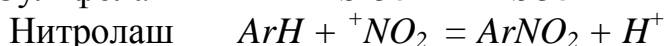
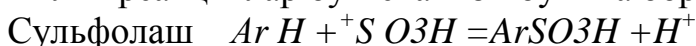
оксидлаш, конденсатлаш, қайта гурухлаш реакциялари.

Бу реакциялар куйидаги уч турли механизмдан бири бўйича боради: электрофил, нуклеофил, радикал. Электрофил механизми бўйича борадиган реакцияларда ковалент боғланишнинг узилиши куйидагича боради: $R : | X + Y | : Z = RY + ZX$

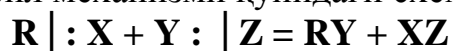


1. реакцияга киришувчи модда; 2. Атакаловчи модда.

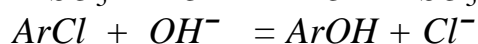
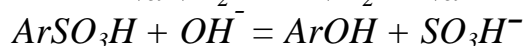
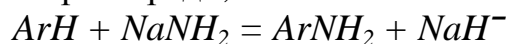
Кўпчилик реакциялар бу механизм бўйича боради:



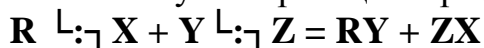
Нуклеофил механизми куйидаги схема бўйича ифодаланеди:



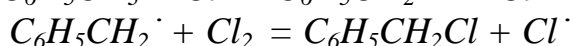
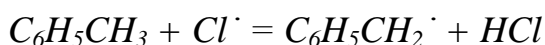
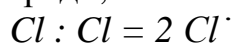
Бу механизм бўйича амина-, гидросил гурухларни ҳосил қилиш, ариллаш реакциялари боради, масалан:



Радикал механизми бўйича реакциялар куйидаги схемада боради:



Галогенлаш реакцияси ёруғлик таъсирида олиб борилса, реакция радикал механизм бўйича боради, масалан: $ArH + Z \cdot = ArZ + H \cdot$



Ароматик моддалар хоссасига ўринбосарларнинг таъсири

Бўёвчи моддалар синтези учун ишлатиладиган органик хомаше: бензол, толуол, ксилоллар, нафталин, антрацен, аценафтен, фенантрен, пиридин, хинолин ва бошқалар ароматик бирикмалар бўлиб, кимевий активлиги паст моддалардир. Бу моддалар реакция қобилятини ошириш ва уларга янги хусусиятлар бериш мақсадида ароматик молекулага турли ўринбосарлар киритилади, органик хомашедан оралик маҳсулот олинади.

Ароматик бирикмаларга киритилган ўринбосарлар уларнинг электрон ҳолатига кескин таъсир кўрсатади, шу билан бирга фақат улар киришадиган реакция тезлигига таъсир кўрсатмай, балки кейинги киритилидиган ўринбосарнинг ўрнини ҳам белгилайди. Реакцияни йўналишига таъсири бўйича ўринбосарлар икки турга бўлинади: биринчиси (1-турдаги йўналтирувчилар) – электронодонор (ЭД) – ўринбосарлар, ароматик халқа электрон зичлигини оширади ва электрофил реакцияни осонлаштиради (галогенлардан бошқалари). Амино(-NH₂), гидроксил (-OH), алкил (-CH₃, -C₂H₅, C₃H₇ ва бошқалар) гурухлар ва галогенлар ЭД ўринбосарлардир. Амино- ва гидроксил гурухлардаги азот ҳамда кислород атомлари бошқа

атомлар билан бўлинмаган р-электронлар жуфтига эга бўлиб, бу электрон жуфт ароматик халқанинг туташ π – электрон системасига қамралади, натижада халқанинг орто- ва пара- ҳолатларида ортикча электрон зичлик ҳосил қилади.

Π – турдаги ўринбосарлар - электроноакцептор (ЭА)лар, аксинча, ароматик халқанинг π – электрон зичлигини камайтиради, айниқса, агар улар орто- ва пара- ҳолатда жойлашган бўлса, электрофил агентлар билан борадиган реакцияларни қийинлаштирадilar. ЭА – ўринбосарларга – $N^+(Alk)_3$, $-NO_2$, $-NO$, $-SO_3H$, $-COR$, $-CF$ гуруҳлар мисол бўлади. ЭА ва ЭД ўринбосарларнинг ароматик халқа электрон ҳолатини ўзгартириши уларнинг индуктив, туташ қўш боғ ва гиперконъюгация таъсири натижасидир.

Индуктив таъсир σ – боғланишлар орқали узатилиб, масофа ортиши билан тез сўнади. Туташ қўш боғ таъсир эса π – боғланишлар орқали тарқалиб, секин-аста сўнади ва фақат туташ орто- ва пара – ҳолатларга узатилади, мета – ҳолатга таъсир кўрсатмайди. ЭД ва ЭА ўринбосарларнинг ионланиши улар хоссасига кескин таъсир кўрсатади, масалан, $-NH_2$ – гуруҳнинг ЭД – хоссаси йўқолади, $-OH$ – гуруҳнинг эса ЭД – хоссаси кучаяди.

Оралик махсулотлар синтез қилиш

1. Ароматик халқага ўринбосарлар киритиш реакциялари

Сульфолаш реакцияси

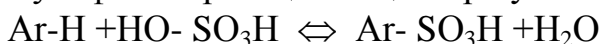
Ароматик халқадаги водород ўрнига $>C-S$ боғланиш ҳосил қилиб – SO_3H - сульфогуруҳ киритиш реакцияси сульфолаш деб аталади. Сульфолаш реакцияси бошқа турдаги реакция гуруҳлари бўлган углеводородларга, хаттоки бўёвчи моддаларга ҳам киритиш мумкин.

Реакциянинг мақсади: 1. сувда эрувчанлик ва кислоталик хусусият бериш; 2. сульфогуруҳни бошқа гуруҳга алмаштириш, масалан, окси амино ва бошқалар.

Сульфоловчи омиллар: 1. техник сульфат кислота (92-93%ли, купорос мойи дейилади), 2. сульфат кислота моногидрати 98-100% ли, 3. олеум, таркибида сульфат ангидриди- SO_3 15-20 %ли ёки 60-65%ли; 4. хлорсульфон кислота.

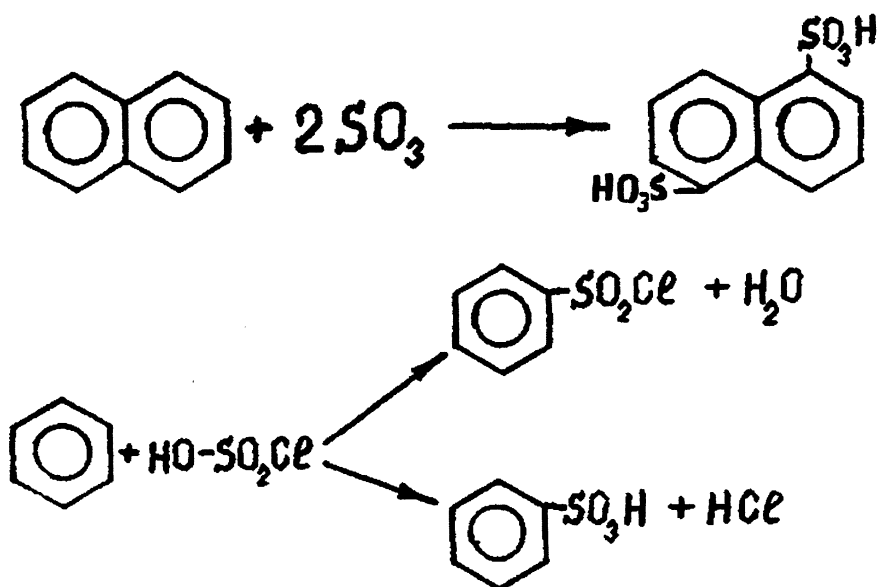
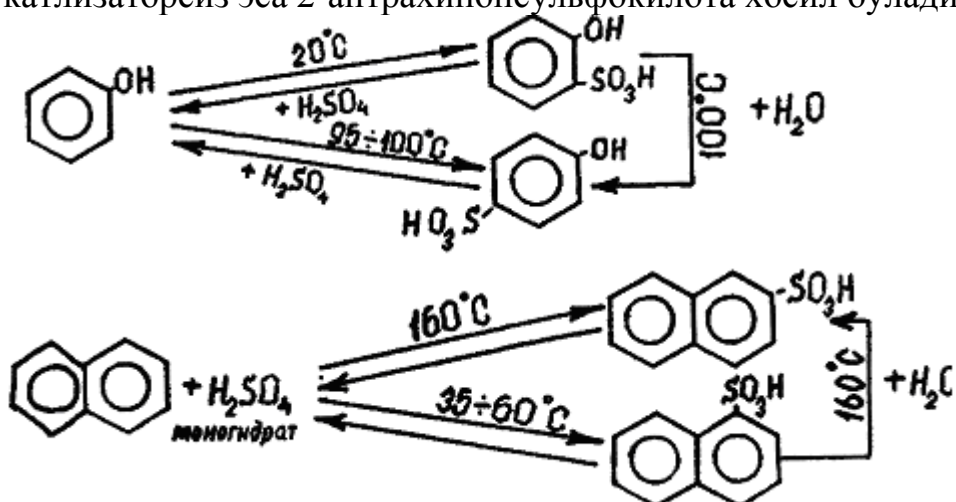
Сульфолаш реакцияси электрофил ўрин олиш мохияти бўйича боради. Электрофил омил сифатида SO_3 ва сульфураний-катион $-^+SO_3H$ иштирок қилади. Реакциянинг боришига қуйидаги омиллар таъсир этади: сульфоловчи агент концентрацияси, жараён температураси, катализаторлар.

Сульфолаш реакцияси қайтар бўлиб қуйидаги схема бўйича боради:



Реакцион массада сув миқдори ошиши ва сульфат кислотанинг концентрациясининг камайиши оқибатида ўнг томонга борувчи реакциянинг тезлиги пасаяди, гидролиз тезлиги эса ошади. Шу сабабли одатда сульфолаш учун сульфат кислотанинг миқдори 1 мол ароматик моддага 3-4 мол тўғри

келлади. Олеум билан сульфолашда сув ажралмайди, ундан молекулага икки ва ундан ортиқ сульфогурух киритишда ва кам реакция қобилиятли антрахинонга ухшаш моддалар учун фойдаланишади. Реакция температураси сульфогурухнинг боғланиш урнига таъсир кўрсатади, масалан, фенолни сульфолашда 20°C да орто изомер ва 100°C да эса пара изомер ҳосил бўлади. Нафталин сульфоланганда $35-60^{\circ}\text{C}$ да 1-нафталинсульфо кислота, 160°C да эса 2-нафталинсульфо кислота ҳосил бўлади. Катализатор (HgSO_4) иштирокида сульфолаш натижасита 1-антрахинонсульфо кислота, катализаторсиз эса 2-антрахинонсульфо кислота ҳосил бўлади.

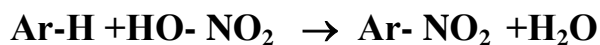


Ҳосил бўлган сульфо кислота натрийли, калийли ёки кальцийли туз ҳолида ажратиб олинади. Бунинг учун сульфомасса кўп миқдордаги

совутилган сувга қуйилади, сунг туз ёки сода, ёки кальций гидроксид аста-секин қўшилади ва чўкма фильтрлаб олинади.

Нитролаш реакцияси. Ароматик ҳалқадаги бир ёки бирнеча водородни нитрогурухларга алмаштириш реакцияси нитролаш реакцияси деб аталади. Нитробирикмалар бўёвчи моддалар ва оралиқ маҳсулотлар олишда кенг қўламда ишлатилади.

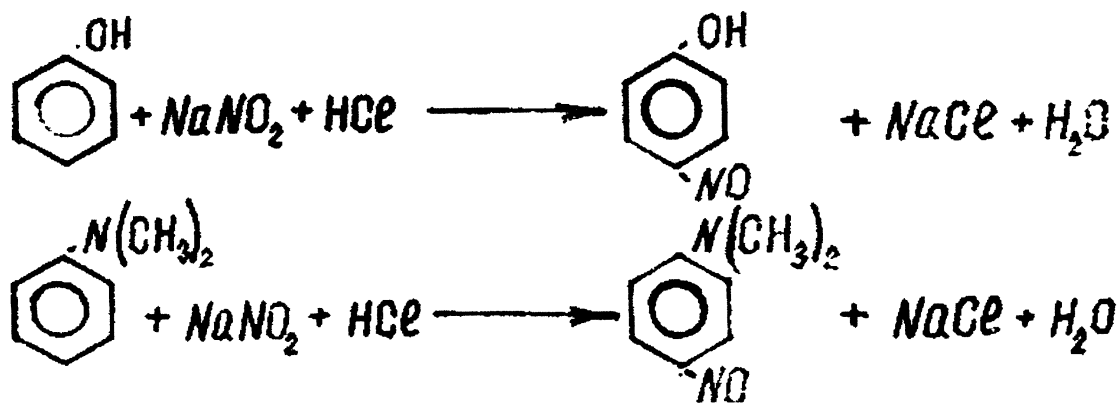
Реакция схемаси:



Бу реакция қайтмас бўлиб, ҳосил булган сув нитрат кислотани суюлтиради, суюлтирилган кислота эса оксидловчидир, натижада азот окидлари ҳосил бўлади. Нитроловчи смил сифатида нитрат кислотанинг 60-60%ли ($d=1,4$) ва 95-98%ли ($d=1,5$) эритмалари, концентрланган нитрат ва сульфат кислоталарнинг турли нисбатдаги аралашмалари – нитроловчи аралашмалар, азот оксидлари ҳамда нитрат кислота ва сирка ангидрид аралашмаси ишлатилади.

Нитролаш реакцияси электрофил ўрин олиш моҳияти бўйича боради, электрофил омил бўлиб NO_2^+ хизмат қилади. Мононитробирикмаларни олишда нитрат кислота назарий миқдорга яқин олинади. Иккинчи нитрогурух бензол ҳалқасига қийинроқ қиради, шунинг учун 10-20 % отриқча олинади ёки нитроловчи аралашма ишлатилади. Бу реакцияни олиб боришда температуранинг аҳамияти катта. Реакция экзотермикдир, ҳар бир реакция учун ўзининг мақбул температураси бўлади. Мононитробирикмалар $50-60^\circ\text{C}$, диниробирикмалар эса $90-110^\circ\text{C}$ ҳосил қилинади, бу температуралар назорат остида бўлади, акс ҳолда оксидланиш реакция тезлашади, айрим ҳолларда полинитробирикма ҳосил юбўлади ва портлаш содир бўлиши мумкин. Шунинг учун нитроловчи аралашма органик бирикмага аста-секи қўшилади, реакция масса совутилган ва аралаштирилган ҳолда олиб борилади. Аминобирикмалар нитроланганда амина гурух аввал ацилланади, реакция паст температурада олиб борилади ва реакциядан сўнг гидролизланади. Нафталин ва антрахинон нитроланганда асосан α -изомер ҳосил бўлади. Нитролаш реакция тезлиги юқори бўлганлиги учун уни бир дарсда (1-2 соатда) яқунлаш мумкин.

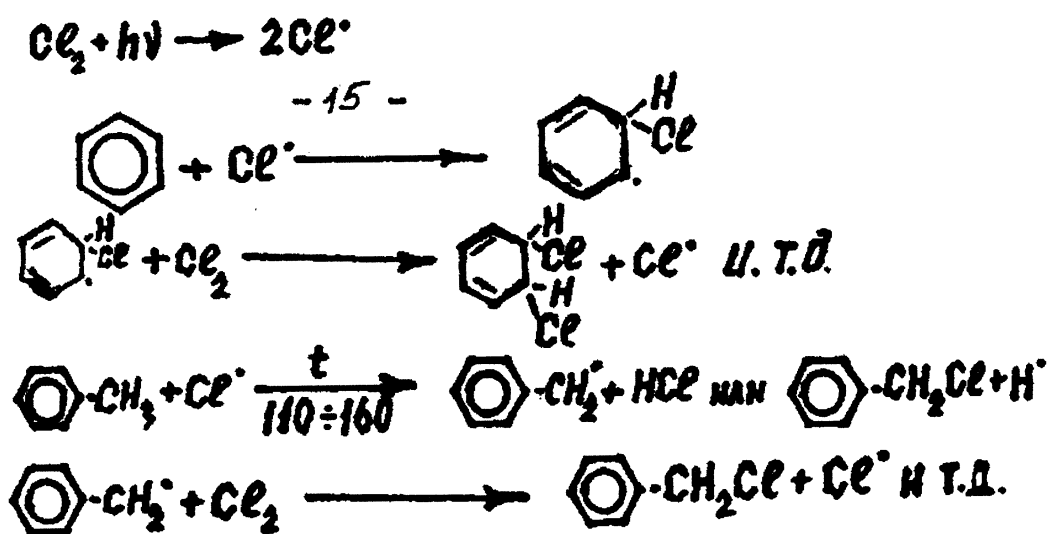
Нитрозирлаш реакцияси. Органик молекуланинг водородини нитрит кислота таъсир эттириб нитрозогурухга алмаштириш реакцияси нитрозирлаш деб аталади. Нитрит кислотанотурғун бўлганлиги сабабли унинг тузлари кислота иштирокида қўлланилади. Нитрит кислота кучсиз реагент бўлганлиги сабабли ўрнини берувчи водород бошқа ўринбосар таъсирида бўлиши керак. Бундай ўринбосарлар сифатида $-\text{OH}$; $\text{NH}(\text{Alk})$; $\text{N}(\text{Alk})_2$ нитрозогурух бу ўринбосарларга нисбатан пара-ҳолатга қиради, агар у ўрин банд бўлса, орто- ҳолатга боради. Реакция паст температурада ($5-10^\circ\text{C}$) олиб борилади. Нитрозобирикмалар аминобирикмалар олишда ишлатилади ва айрим нитробўёвчи моддалар таркибида бўлади.



Галогенлаш реакцияси. Органик молекуладаги бир ёки бир нечта водород ўрнига галоген атоми киритиш реакцияси галогенлаш деб аталади. Техник ва иқтисодий сабабларга кўра хлорли ароматик бирикмалар бромли, фторли ва иодли хосилаларга нисбатан кўп миқдорда ишлаб чиқарилади. Галогенлаш реакциясига органик хомашё, оралиқ махсулот ва хаттоки бўёвчи моддалар киришиши мумкин, Хлорданган бўёвчи модданинг ранг равшанлиги ва нурбардошлиги ошади, айрим ҳолларда ранг туси ўзгаради.

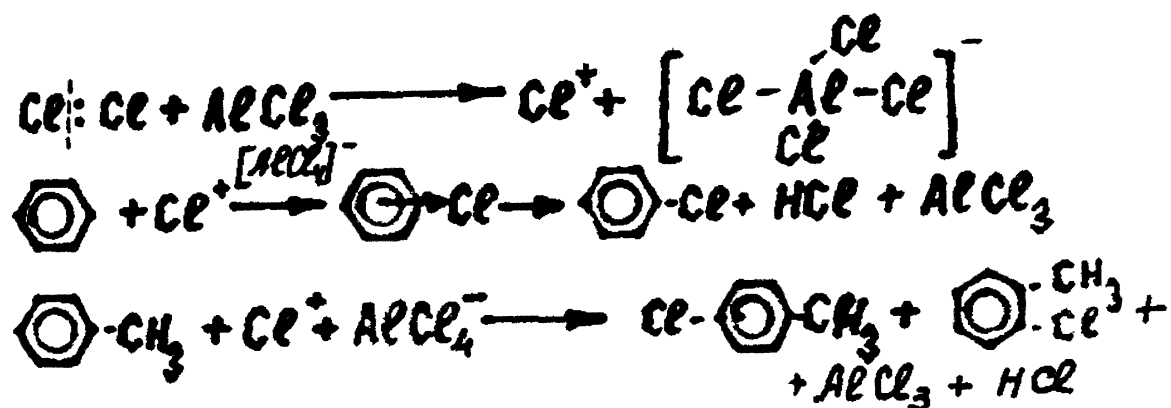
Хлорловчи омиллар сифатида газсимон хлор (кўпроқ), сульфурил хлорид SO_2Cl_2 натрий гипохлорит ишлатилади, натрий хлорат ва хлорид кислота аралашмаси ишлатилади.

Шароитга қараб реакция икки хил моҳиятда бориши мумкин: радикал ва электрофил ўрин олиш. Ёруғлик нури таъсирида катализаторсиз галогенлаш бензол халқасига радикал бириқиш моҳиятда боради ва бунда охириги махсулот гексахлоргексан бўлади. Бензол гомологларида эса радикал ўрин олиш ёнбағир радикалда амалга ошади.



Паст температурада қоронғида ва катализатор иштирокида галогенлаш электрофил ўрин олиш моҳияти бўйича боради. Электрофил омил бўлиб

катализатор (темир, алюминий, рух тузлари) таъсирида ҳосил бўлувчи Cl^+ - катион хизмат қилади.



Нафталиннинг хлорли ҳосиллари оралиқ маҳсулот сифатида деярли ишлатилмайди. Одатда нафталинни хлорлаш ёки бромлаш катализаторсиз шароитда олиб борилади. Антрахинонни хлорлаш анча қийин, одатда, сульфат кислота иштирокида хлорланади ва поли- α -изомерлар ҳосил бўлади.

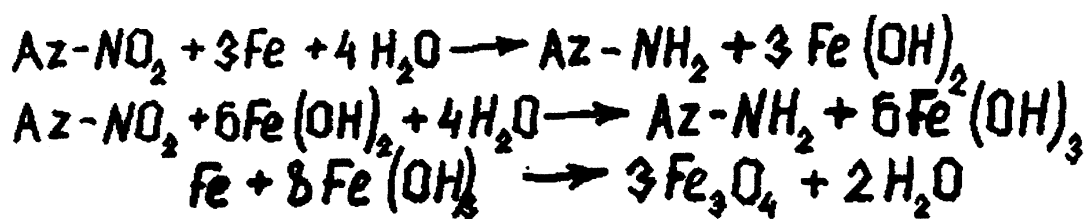
2. Ароматик халқадаги ўринбасарларни алмаштири реакциялари

Бу реакциялар натижасида бир хил ўринбасарлар ўринини бошқаси эгаллайди: аминогуруҳ ва гидроксил гуруҳ ҳосил қилиш; алкиллаш; ациллаш; ариллаш.

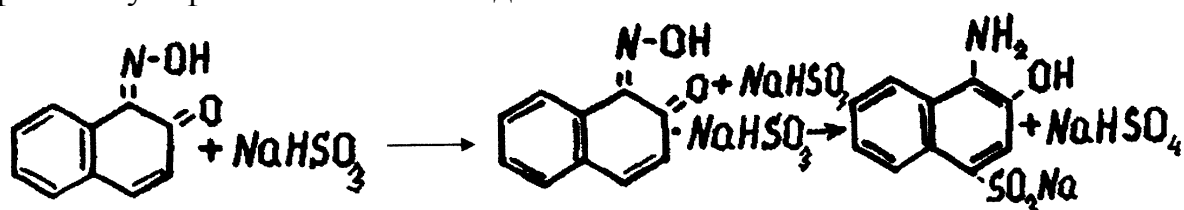
Аминогуруҳ ҳосил қилиш реакциялари. Ароматик аминларнинг бўёвчи моддлар синтезида ахамияти каттадир, айниқса, синтез қилинадиган бўёвчи моддаларнинг 40% ини ташкил этувчи азобўёвчилар олишда. Улар суюқ ва қаттиқ моддалар бўлиб ўта зҳахарли моддалардир. Суюқ аминлар учувчан ва бадбўй хидли бўлади. Ароматик халқага аминогуруҳ киритиш кўйидаги амалга оширилади: нитро-, нитрозо, азо- ва гуруҳларни қайтариб; галогенни ва фенол гидроксидини алмаштириб, бу усуллар ичида биринчиси кўпроқ ишлатилади.

Қайтаришнинг кўйидаги усуллари маълум: кимевий (электродит иштирокида, кислотали ва ишқорий муҳитда) каталитик ва электрокимевий.

Кимевий усуллар. Электродит иштирокида қайтариш. Бу усул саноатда қўлланилади, қайтарувчи сифатида чўян қипиқлари ишлатилади, электродитлардан $FeCl_2$; NH_4Cl ; $(NH_4)_2SO_4$ ва бошқалар ёки улар реакцион муҳитда чўян қипиғини кам миқдордаги (2-3% назарий миқдорга нисбатан) хлорид ёки сирка кислота билан қизитганда ҳосил бўлади. Электродит бир мол нитробирикмага нисбатан 0,1-0,2 мол миқдорда темирнинг коррозияланиши тезлатиш мақсадида қўшилади. Бунинг учун нитробирикма ва чўян қипиғлари электродитнинг қизитилган сувли эритмасига қўшилади ва аралаштирилади:

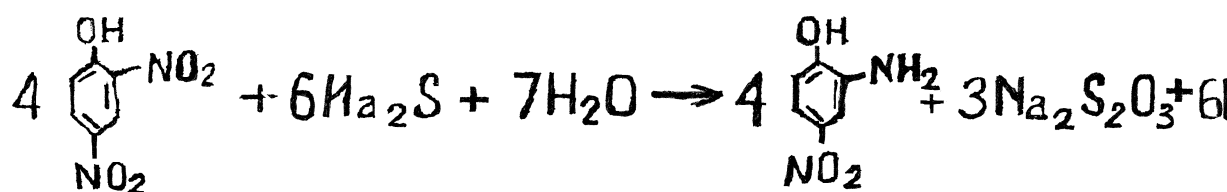


Кислотали мухитда қайтариш. Тахлиллаш мақсадида нитробирикмалар кучли кислотали мухитда металллар (рух, темир, кўрғошин) билан қайтарилади. Кучсиз кислотали мухитда эса нитробирикма натрий бисульфит билан қайтарилади, бунда нитробензолни қайтариш билан бир қаторда пара-холатга сульфогурух киритилади. Бу реакция 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислота ни олишда амалий ахамиятга эга:



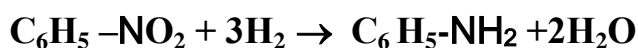
Ишқорий мухитда қайтариш. Бу реакция асосида бифениллар қаторидаги диаминлар осон изомерланувчи азокси- ва азогидразобирикмалар олиш ахамиятлидир. Димаинлар орлиқ махсулотлар сифатида жуда ахамиятлидирлар.

Қайтарувчи сифатида турли сульфидлар: Na_2S ; NHS ; $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ҳамда рух кукуни ёки темир қипиқлари ишқор билан бирга ишлатилади. Сульфидлар кучсиз қайтарувчи бўлиб, ди-ва полинитробирикмаларнинг битта нитрогурухуни қайтариш имконини беради.



Каталитик усул. Бу усул билан кўп тоннада ишлаб чиқариладиган анилин, ксидинлар, толуилендиаминлар олинади. Қайтариш газсимон водород билан бугли ёки суюқ усулда катализатор (никель, платина, ва палладий) иштирокида олиб борилади. Бугли усул учувчан ва юқори температурада парчаланмайдиган нитробирикмалар учун қўлланилади. Суюқ

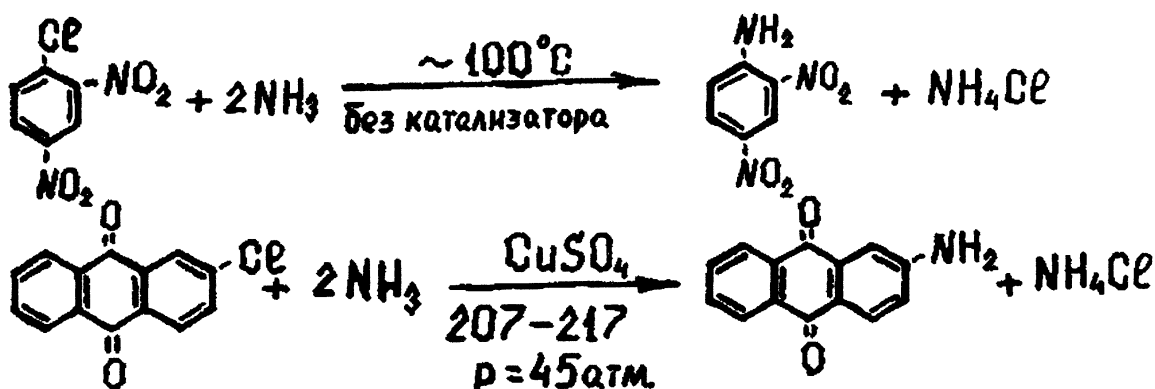
фазада эса органик эритувчилик муҳитда нисбатан паст температура олиб борилади:



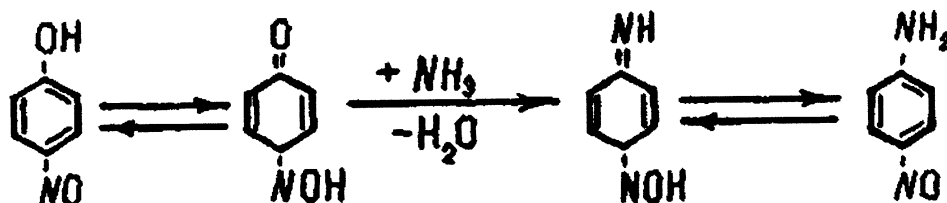
Электрохимиявий усул. Бу усулда қайтарувчи сифатида сувнинг электролизи натижасида ;осил бўлувчи водород ишлатилади. Қайтариш сувли ёки сувли-спиртли кучсиз кислотали муҳитда никель, кўрғошинли ёки графитли электродда олиб борилади. Нитробензолдан 4-аминофенол шу усул ёрдамида олинади. Агар ишқорнинг сувли ва сув-спиртли эритмалари эритмаси ишлатилса гидразбирикмалар олинади.

Галоген ўрнига аминогруҳ киритиш. Ароматик ҳалқадаги галоген ўрнига қуйидаги гуруҳларни киритиш мумкин: -ОН; О Алк; -ОС₆Н₅; -NH₂; -NHАлк; -N(Алк)₂; -NH С₆Н₅; -CN; -COOH ва бошқалар.

Ажралиб чиқадиган водород хлоридни боғлаш учун реакция массага ишқор қўшилади. Галогенга нисбатан ароматик ҳалқада орто- ёки пара-халқатда нитро-, сульфо- нитрил-карбоксил гуруҳлар ва бошқа ўринбосарлар бўлса унинг алмашилиши осонлашади, ЭА-ўринбосарларнинг таъсири қуйидаги қатор бўйича сусайиб боради: нитро>>сульфо>карбоксил. Фаолловчи гуруҳлар бўлмаганда реакция температурасини камайтириш ва унинг тезлигини ошириш мақсадида катализатор, кўпроқ мис (I) ишлатилади. Бу усул ёрдамида бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминлар олинади.



Гидроксил гурух ўрнига аминогурух киритиш. Бу реакция кўпинча босим остида ва юқори температурада олиб борилади. Феноллар ичида икки хил таутомер ҳолатда учрайдиганларининг реакция қобилийти юқори бўлади, масалан, нитрозофенол сувли ҳаммомда аммоний тузлари билан истилганда аминобирикмага айланади:

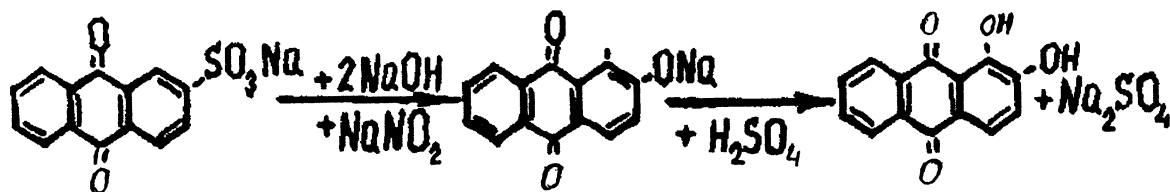


Ароматик халқада гидроксил гурух ҳосил қилиш. Фенол табиатли гидроксилгурух киритиш қуйидаги реакциялар ёрдамида олинади: ишқорий суюлтириш усули билан сулфогурух ўринига; бирламчи аминлар ўринига; ароматик боғланган хлор ўринига. Бу реакциялар фақат оралик маҳсулотлар эмас, балки бўёвчи моддалар, асосан, антрахинонли ларни олишда ҳам ишлатилади.

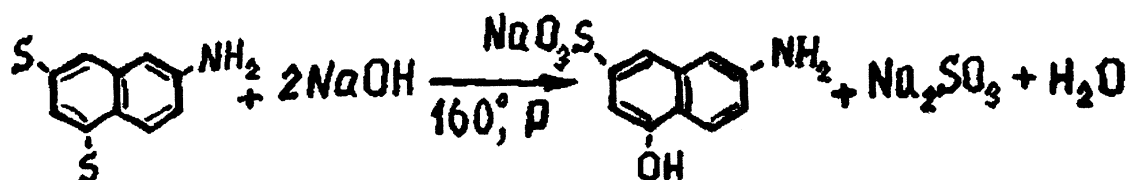
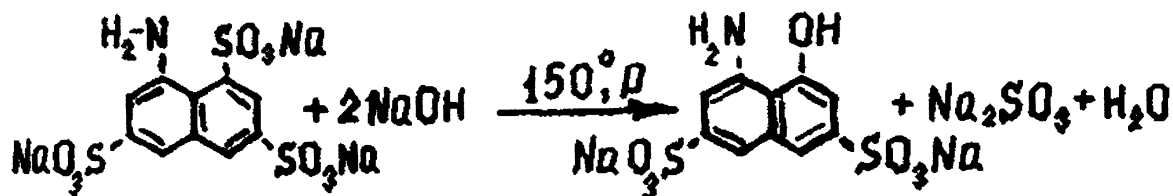
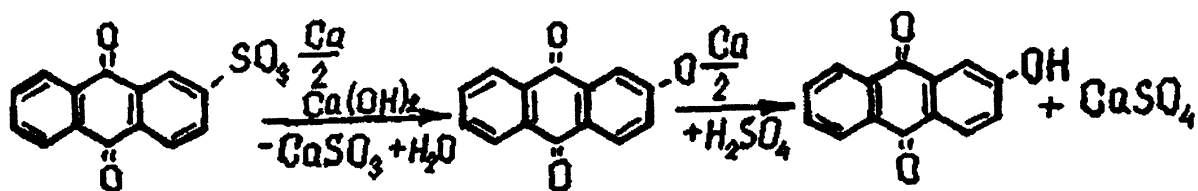
Ишқорий суюлтириш усули. Ароматик сульфокислоталарни ишқққорий қққайтариш йўули билан феноллар ва нафтоллар олиш катта саноат ахамиятига эга. Ароматик сульфокислоталарнинг натрийли тузини натрий ишқори билан реакцияси қуйидагича боради:



Ишқорий қайтариш билан бирга оксидланиш реакцияси бориши натижасида диоксибирикмалар ҳосил бўлади, бу реакция ализарин олишда ишлатилади.



Саноат миқёсида ишқорий қайтаришқуйидаги уч усул ёрдамида олинади: очиқ ишқорий суюлтириш; автоклавли ишқорий суюлтириш, бунда сулфогурухнинг гидроксил гурухга алмашиниши босим остида ишқор эритмасида амалга ошади, бу усулдан поли- ва аминосульфокислоталардаги бир сулфогурухни алмашритиш учун ишлатилади, масалан Аш-кислота, И-кислота, Гамма-кислоталарни олишда; гидроксид кальций билан автоклавли ишқорий суюлтириш. Бу усул юқорида икки усул билан фақат икки гидроксил гурух киритиш мумкин бўлганда ишлатилади, масалан, 2-оксиантрахинон олишда:



Аминогурухни алмаштириш. Бу реакциялар уч хил амалга оширилади:

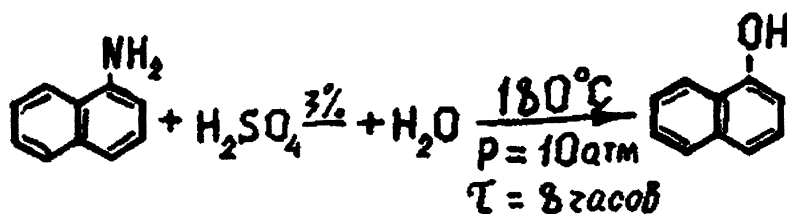
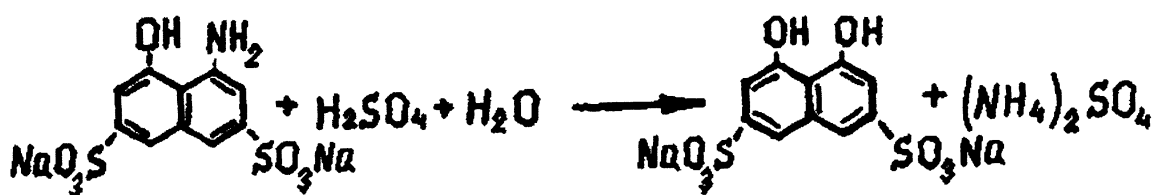
1. диазотирлаш ва ҳосил ўлган диазоний тузини парчалаш:



2. кислотали гидролиз: $\text{Ar-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Ar-OH} + \text{NH}_3$;

3. сульфит кислота тузлари ёрдамида: $\text{Ar-NH}_2 + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Ar-OH}$

Бу реакциялар ичида энг аҳамиятлиси кислотали гидролиз реакцияларидир. Реакция 10-200атм. Босим остида, 180-350°C температурада боради.



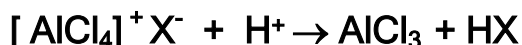
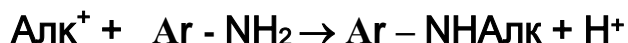
Хлорни окси ёки алкосигурух алмаштириш. Бу реакция фенол, динитрофенол, 2-амино-4-нитрофенол ва бошқалар синтезида ишлатилади. 70% фенол хлорбензолни кумол усули билан гидролизлаб олинади. Хлорли хосиланинг табиатига қараб атмосфера босимида ёки автоклавда босим

остида ароматик хлорли бирикмани 10%ли сувли ишқор ёки сода эритмасида қиздириш йўли билан олинади. ҳосил бўлган маҳсулот водород хлорид ёки сульфат кислота қўшиб, сўнг фильтрлаб ажратиб олинди.

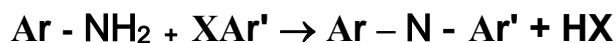
Алкиллаш ва ариллаш реакцияси

Амин-, окси ёки сульфогидрил таркибидаги водород ўрнига алкил ёки арил қолдиғини келиши билан борадиган реакцияларга алкиллаш ёки ариллаш деб аталади. Функционал гуруҳнинг турига қараб N-, O-, ва S-алкиллаш реакцияси деб аталади.

Алкиллаш реакцияси электрофил ўрин олиш моҳияти бўйича боради:



Ариллаш реакцияси умумий кўринишда қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



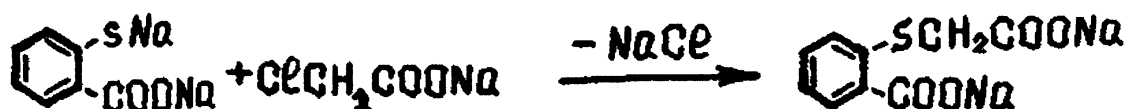
Буерда X – атом ёки гуруҳ

Ароматик аминлар ҳосилалари ичида моно- ва диметил, моно- ва диэтил, оксиэтилларнинг аҳамияти каттадир. Аминогуруҳни алкиллаганда унинг ароматик ядрога таъсири кучаяди. Ароматик аминларни метиллаш ва этиллаш спиртлар таъсирида 200°C 30 атм. босим остида 5-10 соат ичида бироз водород хлорид ёки сульфат кислота қўшган ҳолда қизитиш йўли билан олиб борилади. Алкилловчи омил сифатида галоидалкиллар ишлатилса, жараен кислота ажралиши билан боради.

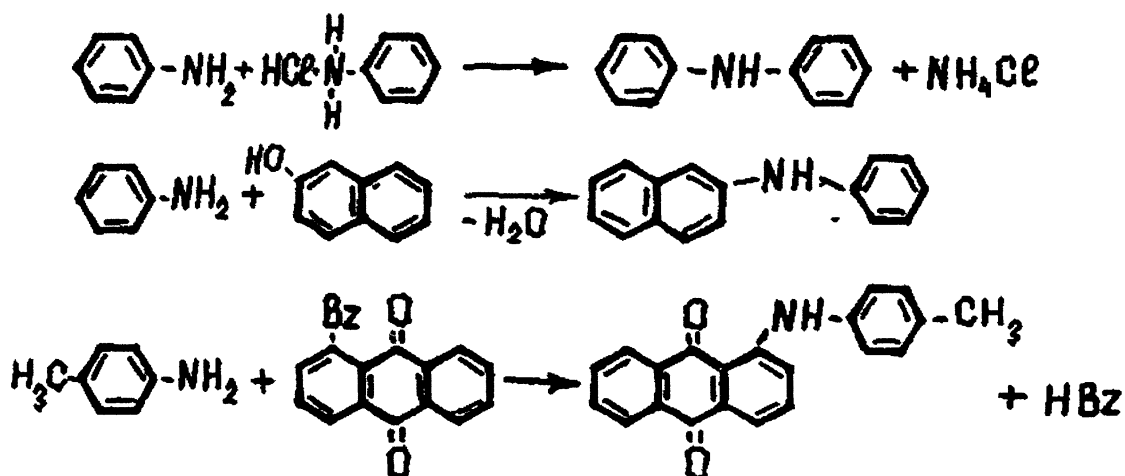
Ароматик окси бирикмаларни алкиллаш кўпроқ тайер бўёвчи моддада амлга оширилади. Бунда бўёвчи модданинг ишқорий агентларга ва ёруғлик нурига чидамлилиги ошади.

Метиллаш ва этиллаш автоклавда бироз босим остида 120 °C да олиб борилади, монохлорсирка кислота таъсирида эса 100°C да боради. Диметилсульфат таъсирида ишқорий муҳитда 100°C да, галоидалкиллар билан шу температурада 20 атм. босимда олиб борилади.

Сульфогидрил гуруҳни алкиллаш камроқ ишлатилади. Бу гуруҳдаги водород жуда осон алмашади. Масалан, индигоид бўёвчи моддалар синтезида қуйидаги реакция ишлатилади:



Ариллаш реакцияси учун ароматик аминга унинг ёки бошқа аминнинг хлорид кислотали тузи, ёки ароматик окси-, ёки галогенли бирикмаси 200-250°C да катализатор иштирокида таъсир эттирилади:



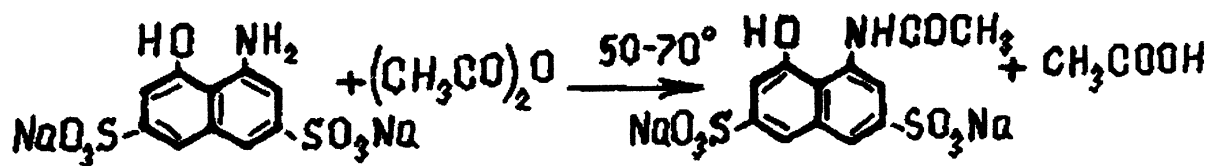
Бундай реакциялар иккиламчи амин олишда кислотали антрахинонли бўёвчи моддалар синтезида ишлатилади.

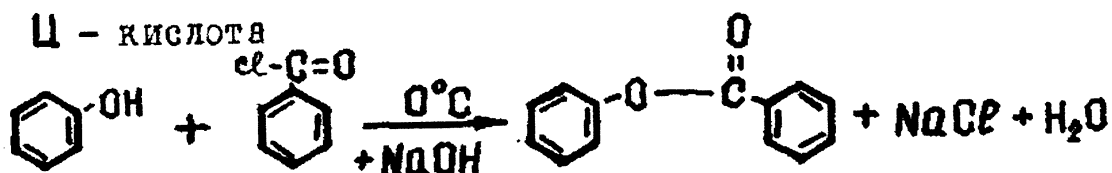
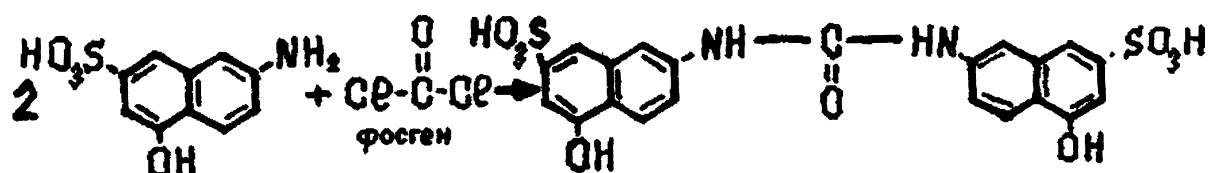
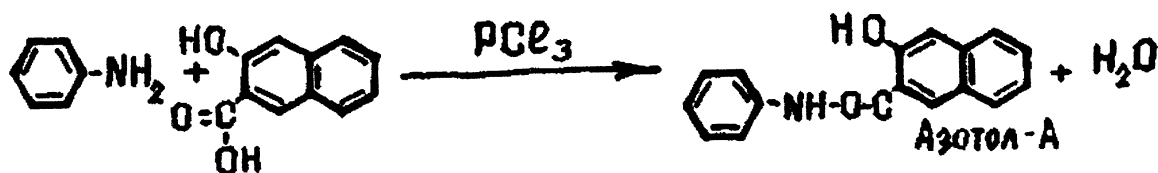
Ароматик амино- ва окси бирикмаларни ациллаш реакциялари. Амино- ва гидроксил гуруҳдаги водород атомини ацил гуруҳга алмаштириш реакцияси ациллаш дейилади. Оксибирикмаларни ациллаш кам ишлатилади. Ациллаш икки мақсадда амалга оширилади:

1. амино- ва оксигуруҳларни нитролаш реакциясидан олдин, оксидланишидан вақтинча химоялаш учун. Бунда ароматик бирикма нитролангандан сўнг ацилланган моддани гидролизлаб яна дастлабки гуруҳ ҳосил қилинади.

2. янги бирикма ҳосил қилиш учун, азотоллар, ацетосирка кислотанинг аририлиди, ациламиноантрахинонлар, кубозоллар ва бошқалар.

Ациллаш реакцияси электрофил ўрин олиш моҳияти бўйича боради. Ацилловчи модда сифатида кислоталар ва уларнинг ангидридлари, хлорангидридлари ишлатилади, айрим реакциялар катализатор иштирокида органик эритувчилик муҳитда боради.





Ароматик халқанинг углерод скелетини ўзгариши билан борадиган реакциялар:

Оксидлаш реакцияси. Ароматик бирикмаларни оксидлаш икки йўналишда боради:

1. янги кислородли функционал гуруҳлар киритиш, ёки фақат водородни органик бирикмадан чиқариш (кислород таъсирида сув ҳосил булиши орқали);

2. углерод скелетни ўзгаритириб, деструктив оксидлаш.

Оксидланишнинг қуйидаги усуллари маълум:

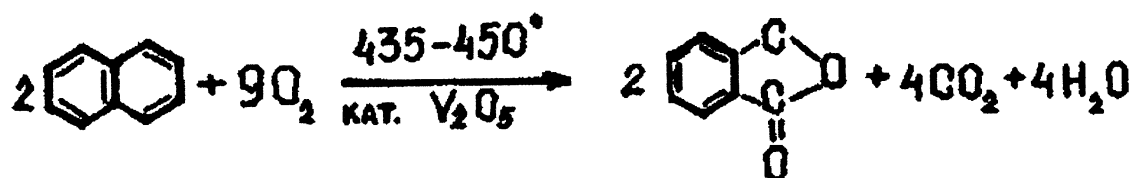
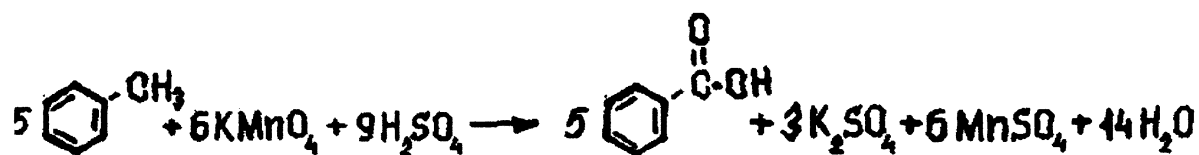
А. Кимевий – оксидлаш кимевий реакция натижасида ажралиб чиқадиган кислород таъсирида боради. Оксидловчи сифатида Марганец пероксид, калий бихромат кислотали муҳитда, калий перманганат кислотали ва ишқорий муҳитда;

Б. Каталитик – оксидлаш катализатор иштирокида молекуляр кислород таъсирида боради, катализатор сифатида ванадий, молибден, мис оксидлари ва бошқалар ишлатилади;

В. Электрокимевий – бу реакцияларда сувнинг электролизи натижасида ҳосил бўлувчи кислород оксидловчи бўлиб хизмат қилади. Оксидлаш реакцияси анодда боради.

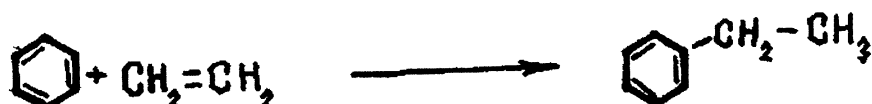
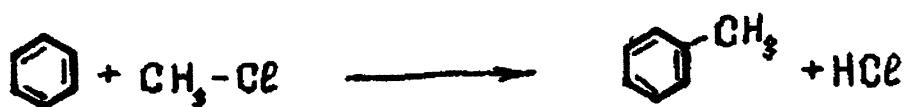
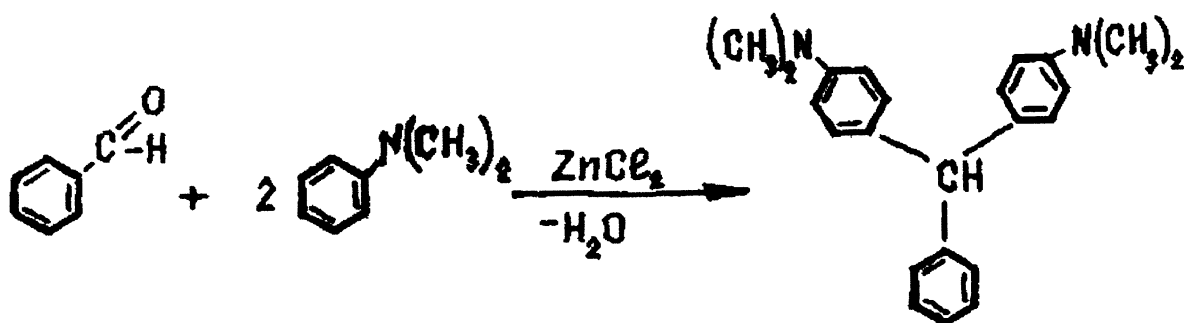
Мисоллар:

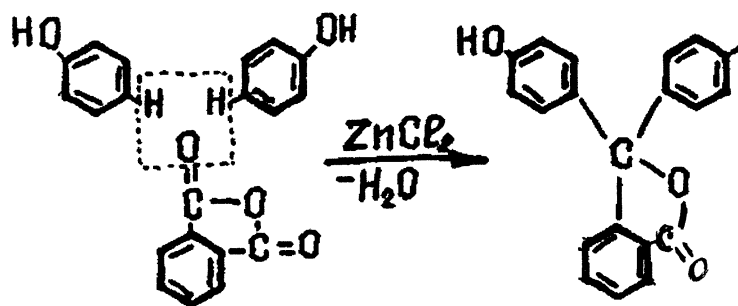




Конденсирлаш реакцияси. Конденсирлаш реакцияси натижасида молекулалараро ёки ички молекуляр янги углерод-углеродли ёки углерод-гетероатомли (N, S, O ва бошқалар) боғланишлар ҳосил булади, Бунда оддий моддалар (H_2 , H_2O , HX) ажралиб чиқиб, мураккаброқ органик ёки гетероциклик модда ҳосил бўлади. Конденсация реакцияси конденсирловчи моддалар иштирокида боради. Бу моддаларнинг айримлари ажралиб чиққан моддаларни боғловчи, бошқалари эса катализатор бўлиб хизмат қилади.

Мисоллар:



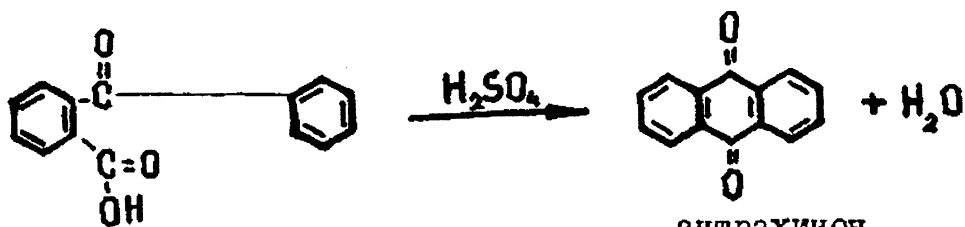


фенолфталеин

катализатор

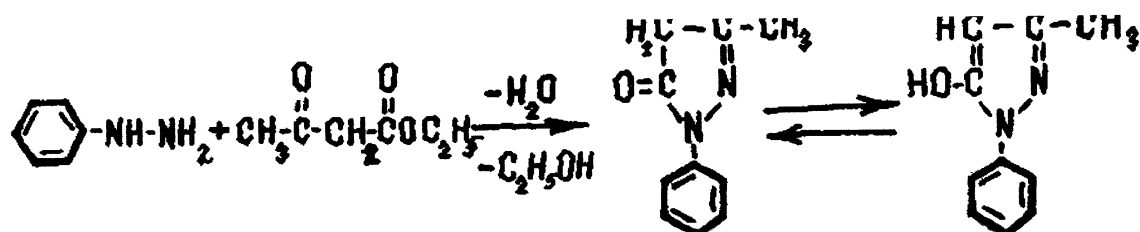


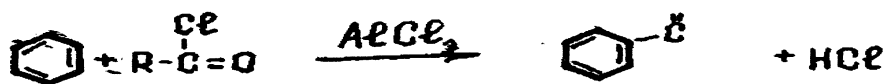
динитростильбендисульфок-та



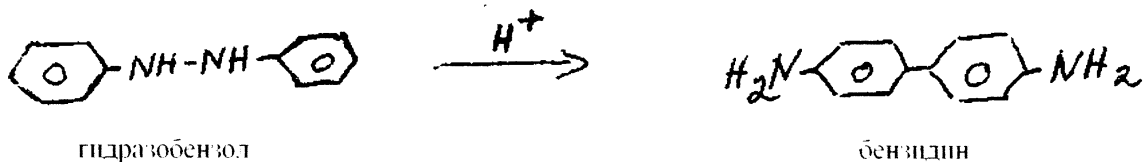
антрахинон

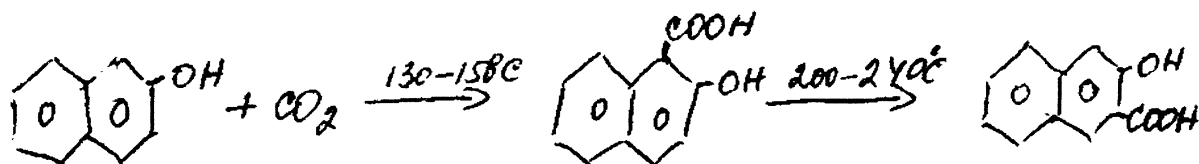
0 - бензо**л**бензой
кислота





Ўайта гурухлаш реакцияси. Ўайта гурухлаш реакцияси натижасида молекуланинг таркиби ўзгармай, молекуладаги боғланишлар ўзгаради. Бундай ўзгаришлар мухит рНи ёки температура таъсирида содир бўлади. Масалан, бензидин қайта гурух реакцияси, 2-оксинафтой кислота синтези:





Тест саволлари

1. Сульфолаш, нитролаш ва нитрозирлаш реакцияларнинг моҳияти қандай?
 А. электрофил ўрин олиш Б. нуклеофил ўрин олиш В. радикал бирикиш
 Г. нуклеофил бирикиш Д. Электрофил бирикиш
2. Сульфат кислотанинг қандай концентрацияли эритмаси сульфолаш реакциясида ишлатилади?
 А, 60-70 %ли Б. 70-80%ли В. 92-93%ли Г 98-100%ли Д. В,Г
3. Ҳуйидаги омилларнинг қайси бири қўлланганда сульфолаш реакцияси натижасида сув ажралмайди?
 А. купорос мойи (92-93%ли H_2SO_4) Б. моногидрат(98-100%ли H_2SO_4)
 В. олеум Г. А, Б Д. 50-60%ли H_2SO_4
4. Ҳуйидаги қандай заррача сульфоловчи омил бўлиб хизмат қилади?
 А. SO_4^- Б. HSO_4^- В. SO_2 Г. SO_3 Д. А, Б
5. Нитролаш реакцияси нима мақсадда амалга оширилади?
 А. Молекулага эрувчанлик бериш учун
 Б. оралик маҳсулот олиш учун
 В. Бўёвчи моддалар олиш учун
 Г. Б, В
 Д. Молекулага кислотали хусусият бериш учун
6. Нитролаш реакцияни олиб боришда температуранинг аҳамияти нимада?
 А. оксидаш реакцияни тезлатади
 Б. портлашга олиб келиши мумкин
 В А, Б
 Г. қайтариш реакциясини тезлатади
 Д. Температуранинг аҳамияти йўқ
7. Нитрозирлаш рекацияси қандай температурада олиб борилади?
 А. 100°C да Б. $120-140^{\circ}\text{C}$ да В. $5-10^{\circ}\text{C}$ да Г 150°C да
 Д. 200°C да
8. Ҳандай шароитда хлорлаш радикал моҳиятда боради?
 А. қоронғиликда Б. Ёруғлик нури таъсирида В. катализатор иштирокида Г.
 А, В Д. Паст температурада

9. . Ҳандай шароитда хлорлаш электрофил ўрин олиш моҳиятда боради?
А. қоронғиликда Б. Ёруғлик нури таъсирида В. катализатор иштирокида Г.
Паст температурада Д.. А, В, Г

10. Қандай реакциялар ёрдамида ароматик халкага аминогурух киритилади?
А. Нитро-, нитрози, азо- ва б.гурухларни қайтариб
Б. галогенни алмаштириб
В. фенол гидроксидини алмаштириб
Г. ишқорий қайтариш реакцияси ёрдамида
Д. А, Б, В

11. Аминобирикмалар саноатда кўпроқ қайси усул билан олинади?
А.Электролит иштирокида қайтариш
Б.Кислотали мухитда қайтариш
В.ишқорий усулда қайтариш
Г. каталитик усулда
Д. Электрохимевий усулда

12. Электродит иштирокида қайтариш усулда қандай қайтарувчи ишлатилади?
А. натрий сульфид
Б. водород
В.натрий бисульфит
Г. чўян қириндилари
Д. А, Б

13.Диниробирикмалардаги фақат битта нитрогурухни қайтариш учун қандай қайтарувчи ишлатиди?
А. водород Б. натрий сульфид В. чўян қириндилари Г. А. В
Д. Натрий бисульфит

14.Каталитик усулда қайтариш қайси аминларни олишда ишлатилади?
А. 1,5 – динитроантрахинон,
Б. ксилидинлар
В. анилин
Г. толуилендиаминлар
Д. Б,В,Г

15. Амино- ёки гидроксилгурух алмашинадиган хлор унга нисбатан орто- ёки пара-холатда жойлашган қуйидаги қандой гурухлар таъсирида фаоллашади?
А. нитро-
Б. сульфо-
В амино-
Г.А,Б

Д. Гидроксил

16. Ишқорий суюлтириш реакцияси ёрдамида қандай оралиқ маҳсулотлар олинади?

А. нитробирикмалар; Б. Аминобирикмалар; В. Оксобирикмалар Г. Сульфобирикмалар Д. А, Б, Г

17. Аминобирикмалардан оксобирикмалар олиш қандай усуллар билан олиб борилади?

А. диазотираш ва парчалаш Б. кислотали гидролиз
В. Аминга сульфит кислота таъсир эттириб Г. А,Б,В
Д. Ишқорий суюлтириш

18. Ациллаш реакцияси нима мақсадда амалга оширилади?

А. амино- ва оксигурухларни нитролаш ва оксидлашдан олдин вақтинча сақлаш учун;
Б. Янги оралиқ маҳсулот олиш учун
В. А, Б Г. Ишқор тасирга чидамлилигини ошириш учун
Д. Ароматик ядрога аминогурух таъсирини кучайтириш учун

19. Оксидлашнинг қандай усуллари маълум?

А. Кимевий; Б. Катлитик В. Электрокимевий Г. Ишқорий суюлтириш
Д. А, Б, В

20. Конденсация реакцияси қандай моддалар ажралиб чиқиши билан боради?

А. сув Б. водород хлорид В А, Б Г. метил хлорид Д. Этил хлорид

Машқлар

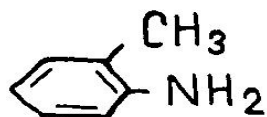
1. Қуйидаги моддани бензолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



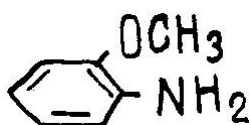
2. Қуйидаги моддани бензолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



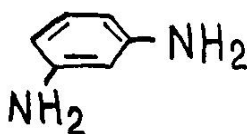
3. Қуйидаги моддани толуолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



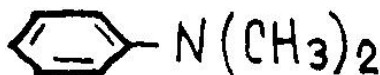
4. Қуйидаги моддани бензолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



5. Қуйидаги моддани бензолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



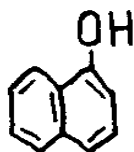
6. Қуйидаги моддани бензолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



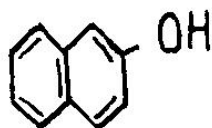
7. Қуйидаги моддани бензолдан синтез қилишнинг энг мақбул реакцияларини ёзинг



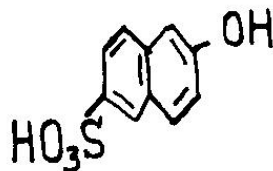
8. Қуйидаги моддани нафталиндан қандай реакциялар ёрдамида синтез қилиш мумкин? Реакцияларни ёзинг



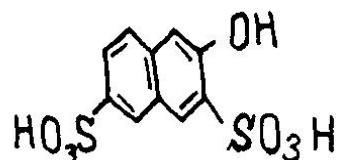
9. Қуйидаги моддани нафталиндан қандай реакциялар ёрдамида синтез қилиш мумкин? Реакцияларни ёзинг



10. Қуйидаги моддани нафталиндан қандай реакциялар ёрдамида синтез қилиш мумкин? Реакцияларни ёзинг



11. Қуйидаги моддани нафталиндан қандай реакциялар ёрдамида синтез қилиш мумкин? Реакцияларни ёзинг



Адабиёт рўйхати

1. Чекалин М.А. и др. «Технология органических красителей и промежуточных продуктов» Л. Химия, 1980, 472 с.
2. Бородкин В.Ф. «Химия красителей» М. Химия, 1981, 248 с.
3. Абдукаримова М. Метод указания к самостоятельной работе студентов по Химии красителей Раздел «Промежуточные продукты».
4. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях, Л. Химия, 1086 416 с.
5. Лисицин В.Н. «Химия и технология промежуточных продуктов», М. Химия, 1984, 368 с.

6. Абдукаримова М.З. «Бўёвчи моддалар кимесидан амалий машғулот», Тошкент, 2000, 122б.

Мундарижа

Оралиқ маҳсулотлар синтези-----	2
Ароматик моддалар хоссасига ўринбосарларнинг таъсири-----	3
Оралиқ маҳсулотларни синтез қилиш 1. Ароматик ҳалқага ўринбосарлар киритиш реакциялари Сульфолаш реакцияси-----	4
Ароматик ҳалқадаги ўринбосарларни алмаштириш реакциялари-----	9
Ароматик ҳақанинг углерод скелетини ўзгариши билан борадиган реакциялар-----	16
Тест саволлари-----	20
Машқлар-----	22

