

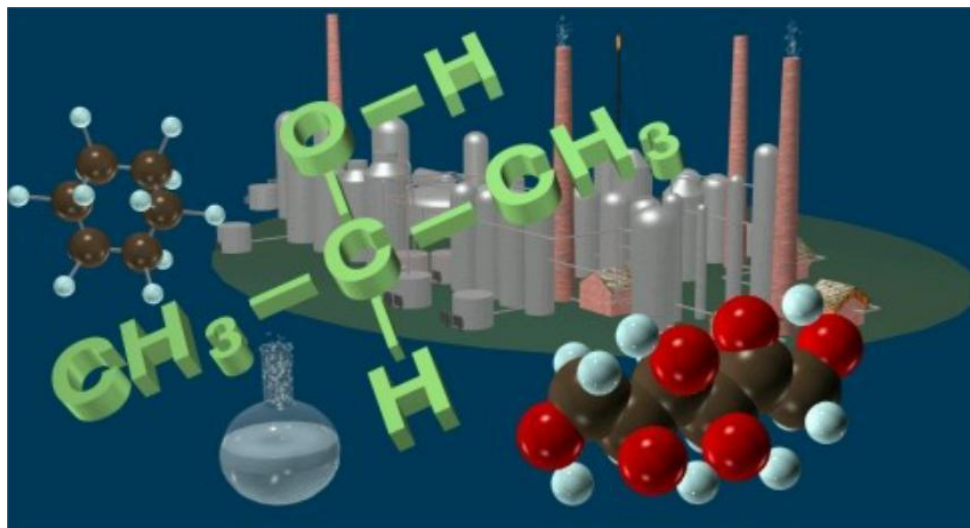
**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS
TA‘LIM VAZIRLIGI**

**S.M.TUROBDJONOV, M.A.ESHMUHAMEDOV, R.I.ISMAILOV,
U.K.URINOV**

ORGANIK KIMYO

O‘QUV QO‘LLANMA

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi – oliy o‘quv yurtlarining 5321400 – neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi yo‘nalishida o‘qiydigan talabalar uchun o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etilgan



TOSHKENT-2020

BBK 24.2
O-64
UO‘K 547

Organik kimyo o‘quv qo‘llanma. S.M.Turobdjonov, M.A.Eshmuhamedov, R.I.Ismailov, U.K.Urinov - Toshkent: 2020. -268 b.

Taqrizchilar: Abdushukurov A.K.-O‘zMU, “Kimyo” fakulteti,
“Organik kimyo” kafedrası, k.f.d., professor
Valeyeva N.G. -ToshDTU, “Umumiy kimyo” kafedrası, k.f.n.,
dotsent

Organik kimyo kursi zamonaviy biologik fanlarning, tabiiy birikmalarning va neftgaz sanoati ishlab chiqarishining nazariy asosidir. Organik kimyoning tezda rifoqlanib borishi organik birikmalarni ajratish, tozalash va ularning tuzilishini aniqlash, reaksiya jarayonlari va ularning mexanizmini o‘rganishda yangi fizik-kimyoviy usullarni qo‘llay bilishni talab etadi. O‘quv qo‘llanma O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi tomonidan tasdiqlangan namunaviy dastur asosida tayyorlangan bo‘lib, 5321400 – neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi yo‘nalishi talabalari uchun mo‘ljallangan.

Курс органической химии является теоретической основой современных биологических наук, природных соединений и производств нефтегазовой промышленности. Быстрого развития органической химии требует умение использование физико-химических методов при разделении, очистки и определение их структуры, механизма протекания процесса реакции. Учебное пособие подготовлен на основе типового плана утвержденной министерством высшего и средне специального образования Республики Узбекистан. Пособие предназначена для студентов, обучающихся по направлению 5321400 – технология нефтегазовой промышленности (по отраслям и направлениям).

The Course to organic chemistry is a theoretical base of the modern biological sciences, natural join and production oil to gas industry. Information are brought in allowance about syntheses of the organic join concerning with specialist with complex material of the branches to oils and gas. In each chapter are considered nomenclature, construction, physic-chemical characteristic, using and their production. The manual was prepared on the basis of a standard plan approved by the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan. The manual is intended for students studying in the direction 5321400 - technology of the oil and gas industry (in industries and directions).

KIRISH

Hozirgi davrda fan va texnika taraqqiyoti o'zining eng yuksak rivojlanish bosqichiga erishgan. Yer osti va ustki qazilma boyliklarini kimyoviy qayta ishlash sohalari kun sayin ortib bormoqda.

Yangi organik va noorganik birikmalarning bir necha yuz minglab turlari sintez qilingan. Ayniqsa, organik birikmalar soni har yili bir necha yuz mingga oshib bormoqda. Organik kimyoning tezda rivojlanib borishi esa organik birikmalarni ajratish, tozalash va ularning tuzilishini aniqlash, reaksiya jarayonlari va ularning mexanizmini o'rganishda yangi fizik-kimyoviy usullarni qo'llay bilishni talab etadi.

Ushbu qo'llanmada murakkab biologik tizimlar bilan shug'ullanadigan biotexnologiya sohasi mutaxassislari uchun muhim bo'lgan biofaol organik birikmalar to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan. Har bir bo'limda organik moddalarning tuzilishi, nomlanishi, fizik-kimyoviy xossalari ko'rib chiqilgan.

O'quv qo'llanma kirish va 20 bobdan iborat bo'lib, unda neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi sohasi har bir mutaxassisi bilishi zarur bo'lgan organik kimyo fanining asosiy bo'limlari – uglevodorodlar, uglevodorodlarning funksional almashgan hosilalari, galoid birikmalar, spirtlar, fenollar, al'degid va ketonlar, karbon kislotalar, galoidkislotalar, nitrobirikmalar, aminobirikmalar, sulfobirikmalar, diazobirikmalar, oksi-, okso- va aminokislotalar, geterotsiklik birikmalar, uglevodlar mavzisiga oid ma'lumotlar keltirilgan.

Hozirgi kimyoviy sanoat rivojlanayotgan davrda organik kimyo - aniq bir yangi mahsulot olish va uning texnologiyasini yaratishda, shuningdek, tibbiyot va qishloq xo'jaligida zarur bo'lgan mahsulotlar olish texnologiyalarini ishlab chiqishda muhim ahamiyatga egadir.

Organik kimyo – eng zarur bo'lgan quyidagi texnologik tarmoqlar: neft kimyoviy sintez, asosiy organik sintez, nozik organik sintez, polimerlar sanoati, farmatsevtika sanoati kabilarda asosiy nazariy tayanch bo'lib xizmat qiladi.

Hozirgi kimyoviy sanoat rivojlanayotgan davrda organik kimyo - aniq bir yangi mahsulot olish va uning texnologiyasini yaratishda, shuningdek, energetika sanoati va qishloq xo'jaligida zarur bo'lgan mahsulotlar olish texnologiyalarini ishlab chiqishda muhim ahamiyatga egadir.

Ushbu organik kimyodan o'quv qo'llanma neft-gazkimyo sanoati texnologiyasi dasturi asosida tuzilgan. Bu qo'llanma talabalarning "Organik kimyo" fanini nazariy jihatdan o'zlashtirishlarida katta yordam beradi degan umiddamiz.

Mualliflar.

I-BOB. UGLEVODORODLAR. FANNING RIVOJLANISHI

1.1. Organik kimyo asoslari

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

Organik kimyoning alohida fan sifatida ajralib chiqishiga quyidagilar sabab bo'lgan:

-organik moddalar sonining ko'pligi, hozirgi vaqtda ularning soni o'n milliondan ortib ketgan;

-organik moddalaning inson hayoti faoliyatidagi ahamiyatining katta ekanligi;

-organik moddalarning o'ziga xos xususiyatlarga ega ekanligi, ularning barchasi yonuvchan, aksariyati dissotsiatsiyaga uchramaydi va tashqi ta'sirga chidamsiz;

-organik kimyo yuksak taraqqiy etgan materiyani o'rganadi.

Organik kimyo fanining paydo bo'lishi va rivojlanish bosqichlari. Organik kimyo mustaqil fan sifatida XIX asrning ikkinchi yarimlaridan boshlab shakllana boshladi. Ammo, bizning ajdodlarimiz organik birikmalar bilan bundan ming yillar avval ham tanish bo'lganlar. Ular o'simliklardan yog'larni ajratib olishni, bo'yoqlar, qand, efir moylari, vino, sirka, sovun tayyorlashni bilganlar. Keyinchalik bu birikmalarni shaklini o'zgartirish bilan shug'ullanganlar.

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

XVIII asrning ikkinchi yarimida M.V.Lomonosov va Lavuazyelar, moddalar massasining saqlanish qonunini kashf etdilar. Shu vaqtdan boshlab kimyoda kimyoviy tahlil, ya'ni modda tarkibini sifat va miqdor jihatdan aniqlash usuli kirib keldi.

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

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

XIX asrning boshlarida shved kimyogari Berselius organik birikmalarni sifat va miqdor jihatidan tahlil qilish borasida ish olib boradi va buning natijasida u:

“Organik moddalar inson, o‘simlik va hayvon organizmlarida ilohiy kuch ta’sirida hosil bo‘ladi” degan xulosaga keladi.

Bu vitalizm (hayot kuchi) nazariyasining kelib chiqishiga sabab bo‘ldi. Vitalizm nazariyasi organik kimyoning rivojlanishiga sezilarli to‘sqinlik qildi. Organik birikmalarni sintez qilishga urinishlarni chekladi. Ammo, bu nazariya kimyoviy tajribalar asosida tez orada bartaraf etildi.

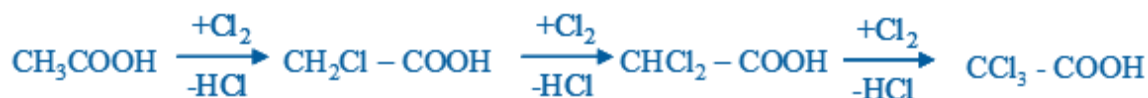
Nemis olimi Vyoler noorganik moddalardan foydalanib 1824– yilda shavel kislotani, 1828– yilda mochevinani sintez qildi. Rus olimi N.N.Zinin 1842 yilda avvallari o‘simliklardan olinadigan anilinni sintez yo‘li bilan oldi. 1845 yilda nemis olimi Kolbe sirka kislotani, 1854– yilda fransuz olimi Bertlo yog‘larni,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

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

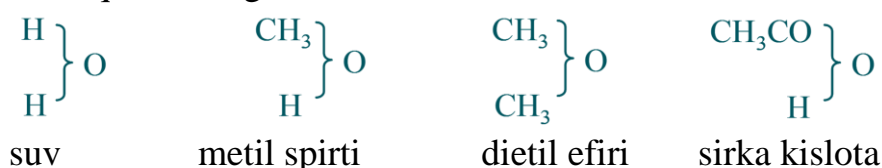
XIX asrning ikkinchi yarmilarida o‘simlik, hayvon va inson organizmlarida uchraydigan juda ko‘p moddalar sintetik usulda olinib boshlandi. Bu sintezlar natijasida olimlar organik moddalarning olinish jarayonlari kimyoning umumiy qonuniyatlariga bo‘ysunishligini aniqladilar.

Dastlab organik kimyoda radikallar nazariyasi vujudga keldi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Dyuma, Berselius, Libix) noorganik birikmalar oddiy radikallardan, organik birikmalar esa murakkab radikallardan (atom yoki atomlar guruhi) tashkil topgan bo‘lib, bu radikallar kimyoviy jarayonlar natijasida bir birikma tarkibidan ikkinchi birikma tarkibiga o‘zgarishdan o‘tadi deb tushuntirdilar. Nemis olimi Libix achchiq danak moyidan foydalanib tarkibida benzoil radikali – C₆H₅CO– bo‘lgan benzoil aldegidini C₆H₅CHO; benzoy kislotani - C₆H₅COOH; benzoil xloridni C₆H₅COCl va boshqalarni ajratib oldi.

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



Shundan so‘ng radikallar nazariyasining o‘rnini ko‘proq takomillashgan hamda katta tajriba natijalariga asoslangan tiplar nazariyasi egallaydi. Bu nazariyaning tarafdorlari (Jerar, Loran, Dyuma)ning fikrlariga ko‘ra, noorganik birikmalar bilan organik birikmalarning tuzilishlari o‘rtasida muayyan o‘xshashlik bor. Bu o‘xshashlik ularning kimyoviy xossalari ham aks etadi. Shunday qilib, dastlab to‘rtta, vodorod xlorid, suv, ammiak va metan tiplari yaratildi. Suv tipiga barcha kislorod saqlovchi organik birikmalar kiritildi.



Tiplar nazariyasi sun'iy va zo'rma-zo'rakilik bilan XIX asr o'rtalarida boshlangan katta tajribalar natijasida olingan moddalarni sinflashga imkon berdi. Lekin bu nazariya organik birikmalarning yangi sinflari mavjudligini va ularni olish usullarini oldindan aytib berishga ojizlik qildi. Organik kimyoning keyingi taraqqiyoti tubdan yangi nazariya yaratishni taqozo etar edi.

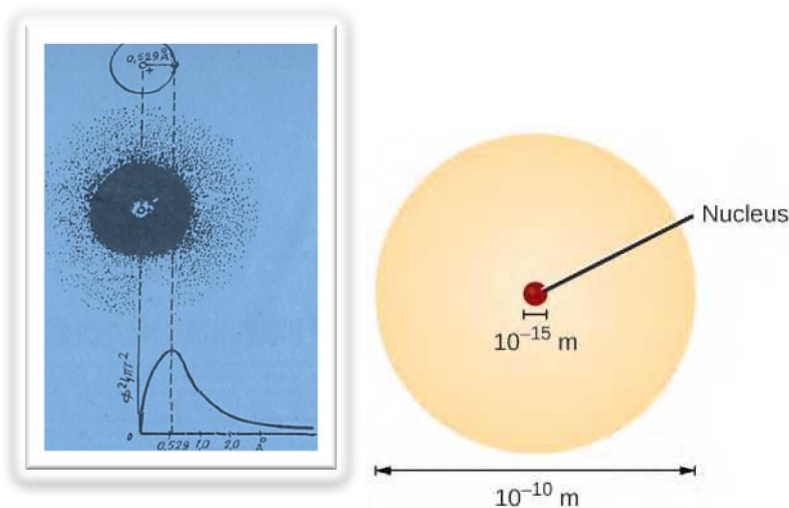
XIX asrning 60 yillariga kelib organik kimyoda katta boy materiallar to'plangan edi, nemis kimyogarlari Kekule va Kolbelar shotlandiyalik olim Ko'per bilan bir vaqtda uglerodning to'rt valentligini, uning o'z-o'zi bilan, metall va metallmaslar bilan ochiq yoki yopiq zanjir hosil qilib birika olishligini,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

Kimyoviy bog' va uning turlari.

Kimyoviy bog'lar va organik molekulalardagi atomlarning o'zaro ta'siri

Organik birikmalarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati ular molekulasidagi kimyoviy bog'larning turlari va atomlarning o'zaro ta'siri bilan belgilanadi. Bu omillar o'z navbatida atom orbitallarning o'zaro bog'lanishi bilan aniqlanadi.

Kimyoviy bog'larning elektron nazariyasi. Organik kimyoda kvant mexanikasining qo'llanilishi tuzilish nazariyasining rivojlanishida va kimyoviy bog'lar mohiyatini tushunishda yangi davr bo'ldi. Kvant mexanika atom tuzilishi haqidagi tushunchalarni tubdan o'zgartirib yubordi. Bor nazariyasi bo'yicha vodorod atomi musbat zaryadlangan yadrodan iborat bo'lib, uning atrofida aylanma orbita bo'ylab 0.529 \AA (0.0529 nm) radiusda nuqtali zaryad ko'rinishida elektron aylanib yuradi deyilsa, kvant mexanikasi nuqtai nazaridan vodorod atomining tuzilishi boshqacha: elektron juda katta tezlik bilan harakat qiladi. Bunday harakat qilganda elektron go'yo atom yadrosini ma'lum masofada o'rab turuvchi manfiy elektron bulutini hosil qiladi. Bunday bulutning zichligi bir xil emas: elektronning bo'lish ehtimolligi ko'p bo'lgan joyda zichlik katta, elektron kam bo'ladigan joyda zichlik ham kam bo'ladi. Elektron bulutning zichligi kuzatilsa, u yadroning yonida nolga teng bo'ladi, keyin tez ortib boradi va yadroga nisbatan 0.529 \AA (0.0529 nm) masofada maksimumga yetadi, so'ngra esa asta-sekin kamayadi. 1.1- rasmda vodorod atomining Bor nazariyasi bo'yicha tuzilish tasviri va uning zamonaviy kvant-mexanika manzarasi egriliklari taqqoslangan.



1.1-rasm. Vodorod atomi tuzilishining Bor bo'yicha tasviriva elektron zichligining atom yadrosi orasidagi masofaga bog'liqlik grafigi.

Bu grafikning absissalar o'qida atom markazi orasidagi masofa A da, ordinatalar o'qida esa elektron buluti zichligini ifodalovchi qiymatlar $\psi^2 4\pi R^2$ qo'yilgan. Ma'lumki elektron bir vaqtning ozida ham zarracha, ham to'lqin xossalariga ega. Elektronning yadro atrofidagi harakatini ifodalash uchun tulqin funksiyasi $\psi(x, u, g)$ dan foydalaniladi, Bu yerda x, u, z -fazoviy koordinatlardir. Bu funktsiyaning kvadrat moduli $|\psi|^2$ elektronning elementar hajmda bo'lish ehtimolligini aniqlasa, funktsiyaning o'zi orbitalni tasvirlaydi. Elektronning bo'lish ehtimolligi eng yuqori darajada bo'lgan fazo atom orbital (AO) deyiladi.

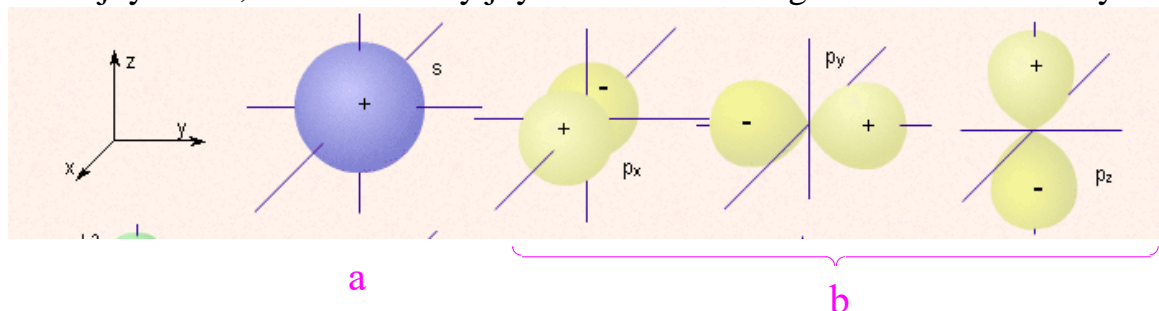
Orbitallar va ularni egallaydigan elektronlarning holati kvant sonlari bilan belgilanadi. Bosh kvant soni p orbital energiyasining darajasini ifodalaydi. Orbital kvant soni n orbitalning shaklini belgilaydi. $n = 0$ bo'lganda AO shar shakliga ega bo'ladi va u s-orbital deb ataladi. $n=1$ bo'lganda AO gantelsimon (sakkiz raqamiga o'xshash) shaklga ega bo'ladi va u r-orbital deb ataladi. Magnit kvant soni t orbitalning fazoda yo'nalishini ko'rsatadi. Elektronning o'z o'qi atrofida aylanishi spin deb atalib, u spin kvant soni s bilan xarakterlanadi. Spin kvant soni quyidagi ikki qiymatning: $+1/2$ yoki $-1/2$ biriga teng bo'ladi.

Hozirgi vaqtda energiyasi yaqin bo'lgan har xil AO lar o'zaro ta'sirlashib bir xil energiyali gibril orbitallarni hosil qiladi deb faraz qilinadi. Organik kimyoda uglerod atomining gibril orbitallari degan tushunchadan keng foydalaniladi.

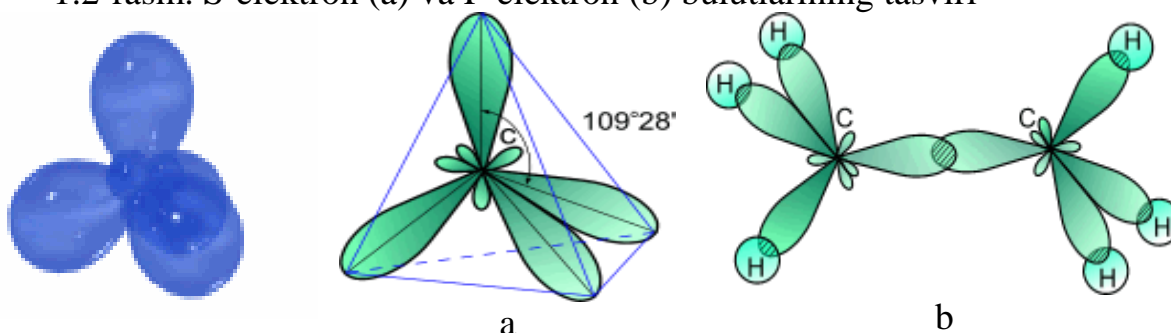
Ma'lumki, uglerod atomi qo'zg'algan holatda tashqi elektron qavatida shar shaklidagi bitta s-elektron va uch xil o'zaro perpendikulyar yo'nalishda joylashgan gantelsimon uchta p-elektronga ega bo'ladi (1.2-rasm, a va b). Birikmalarning hosil bo'lishida elektronlarning gibril lanishi ro'y beradi. Masalan, qo'zg'algan uglerod atomining bitta s-hamda uchta p-orbitallari qo'shib turta oraliq orbital hosil bo'ladi va u gibril orbital yoki gibril langan elektron buluti deb ataladi (gibril -qo'shilish, chatishish degan ma'noni bildiradi).

Uglerod atomidagi bitta S- va uchta P-orbitallarning qo'shilishidan hosil bo'lgan to'rtta gibril orbital bir xil shaklga ega (1.2- rasm). Gibril orbitallarning bir tomonida elektron buluti ko'p, ikkinchi tomonida esa kam. Gibril orbital boshqa orbitalni ana shu elektron buluti ko'p tomoni bilan qoplaydi. Natijada

qoplanish eng yuqori darajada bo‘ladi, yadrolar o‘rtasida elektron bulutining zichligi ortadi, demak, yuzaga keladigan bog‘ ham barqaror bo‘ladi. 1.3- rasm (a) da uglerodning s- va p-orbitallaridan to‘rtta gibril orbitalning hosil bo‘lish sxemasi keltirilgan. To‘rttala gibril orbital tetraedr markazidan uning uchlariga tomon yo‘nalib joylanadi, chunki bunday joylashishda ularning o‘zaro ta’sirlanish yotadi.



1.2-rasm. S-elektron (a) va P-elektron (b) bulutlarining tasviri



1.3-rasm. a -S-va P- orbitallardan uglerod gibril orbitalning hosil bo‘lishi. b -etan molekulasidagi C– C va C–H bog‘larning hosil bo‘lishi.

Gibril orbitalning yo‘nalishlari orasidagi burchaklar $109^{\circ}, 28'$ ga teng. Uglerod atomining yuqorida bayon qilingan gibril orbitallari sp^3 yoki tetraedrik gibril orbitallari deb ataladi. Tetraedrik gibril orbitallarga ega bo‘lgan uglerodni «uglerod atomi birinchi valentlik holatida» deyiladi. Uglerod atomlari o‘zaro bog‘langanda (masalan, etan molekulasining hosil bo‘lishi) ularning gibril orbitallari bir-birini qoplaydi va σ -bog‘ni hosil qiladi. Uglerod atomining gibril orbitallari va vodorod atomlarining 1s-orbitallari o‘zaro qoplanib uglerod bilan vodorod orasidagi σ -bog‘larni hosil qiladi (1.3- rasm, b).

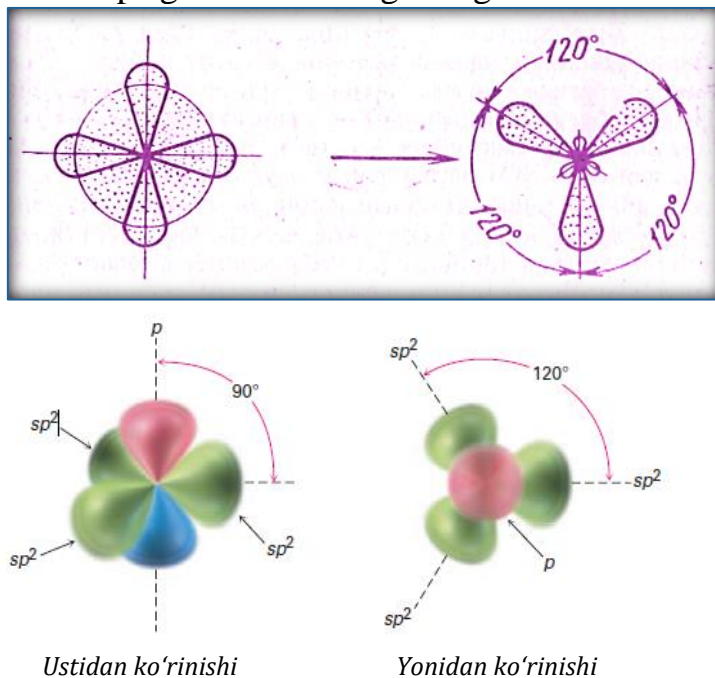
Qo‘sh va uch bog‘ tutgan birikmalarda uglerod AO- larining gibril orbitallari boshqacharoq. Masalan, etilen molekulasida har bir uglerod atomining to‘rtta valent elektronlaridan bitta s-elektron va ikkita p-elektron gibril orbitallari hosil bo‘ladi. Har bir uglerod atomida bittadan p-elektron, bittadan s- elektron AO o‘zgarmasdan «sof» holda qoladi (1.1- jadval).

1.1-jadval.

Turli uglerod atomlaridagi elektron bulutlar

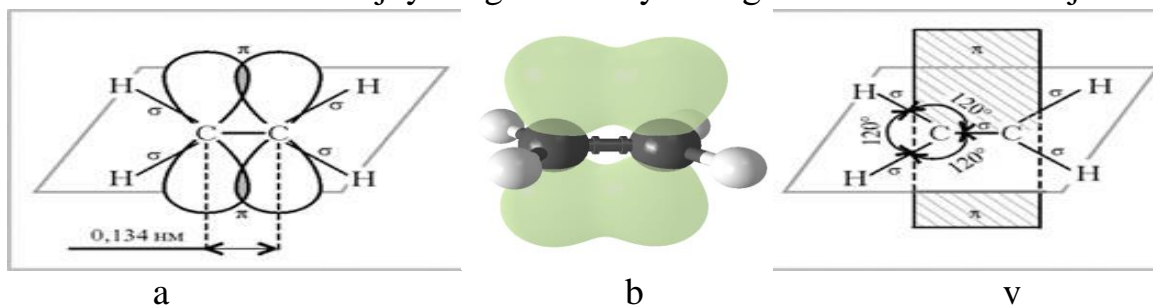
Uglerod nomi	Elektron bulutlar			
Qo‘zg‘atilgan dastlabki holat	S	p	p	p
Qo‘zg‘atilgan to‘yingan birikmalarda	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3
Qo‘zg‘atilgan, etilen birikmalarda	sp^2	sp^2	sp^2	p
Qo‘zg‘atilgan, atsetilen birikmalari	Sp	sp	P	p

Hosil boʻlgan gibril orbitallar bir-biridan 120° burchak ostida joylashsagina, ularning bir-biridan itarilishi eng kam darajada boʻladi. Tabiiyki, bu orbitallar fazoviy emas, balki siklda joylashadi (1.4-rasm). Bunday gibrilalanish sp^2 -gibrilalanish, shu holatdagi uglerod atomi esa «ikkinchi valentlik holatida» deyiladi. Baʼzi hollarda sp^2 -gibrilalanish trigonal gibrilalanish deb ham ataladi.



1.4- rasm, sp^2 - gibril orbitallarini hosil boʻlishi

sp - gibrilangan ikkita uglerod atomi bir-biri bilan bogʻlanganda gibril orbitallar bir-birini qoplaydi, natijada σ -bogʻ hosil boʻladi (1.5-rasm, a). Etilen molekulasida bir tekislikda joylashgan bunday σ -bogʻlardan beshtasi mavjud.



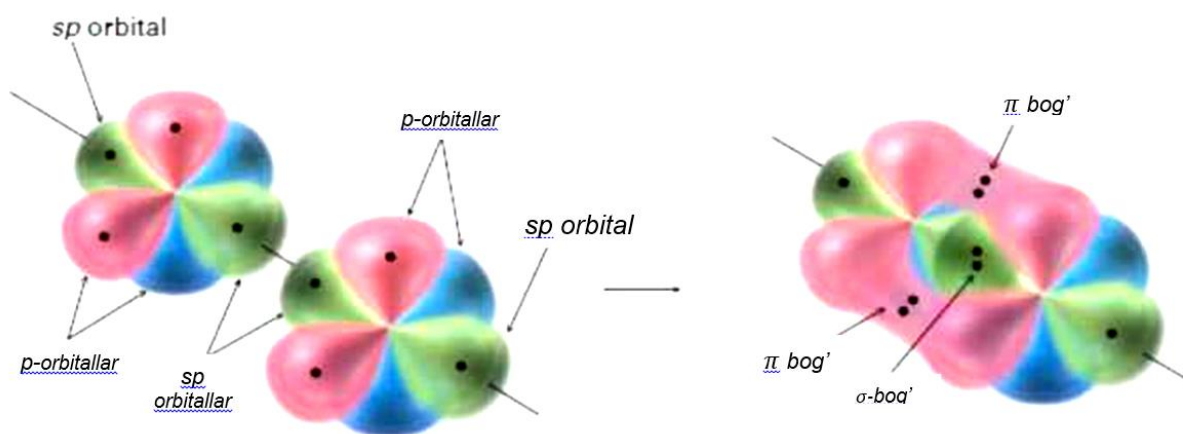
1.5- rasm. Etilen bogʻlarining tuzilish tasviri

Har qaysi uglerod atomida qolgan bittadan «sof» p-elektronlar etilen joylashgan tekislikka perpendikulyar yoʻnalishda bir-birini qoplab, uglerod atomlari orasidagi ikkinchi bogʻni hosil qiladi (1.5- rasm, b). Bu bogʻni (π)-bogʻ deb ataladi. Etilen molekulasidagi σ - va π -bogʻlarning joylanishi 1.5- rasm, v da koʻrsatilgan.

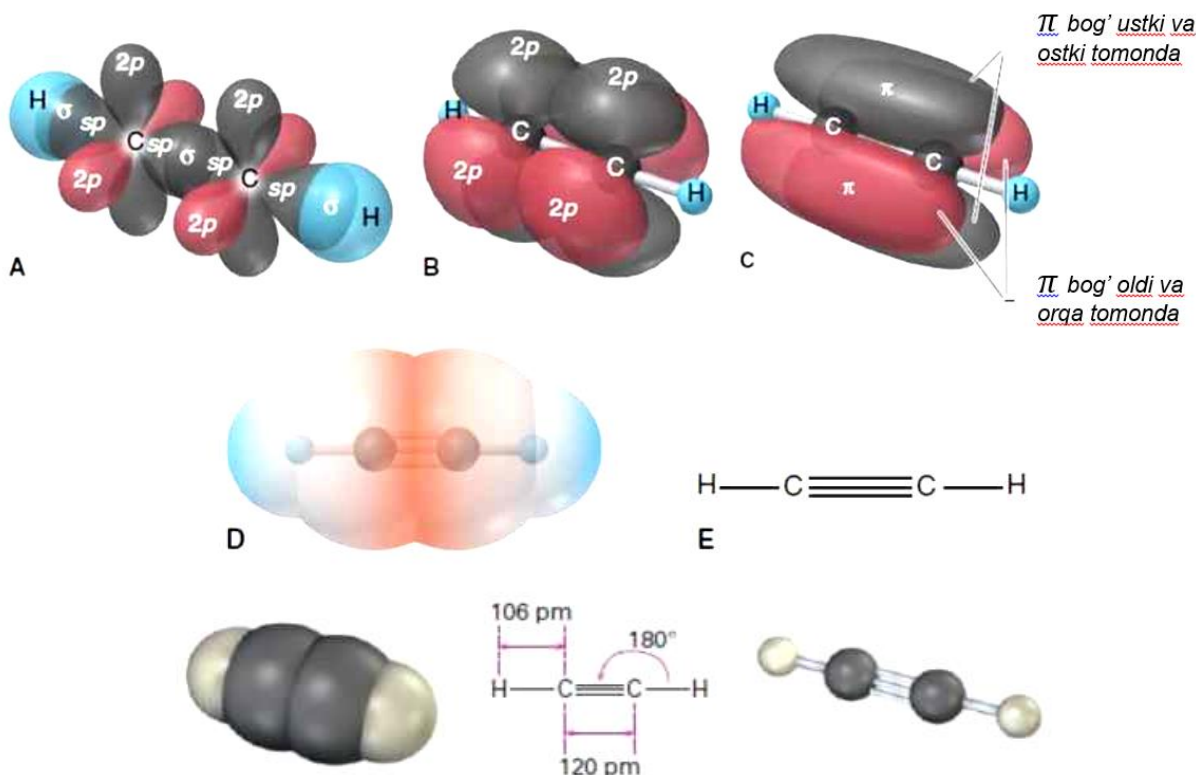
Ammo p-elektronlarning bir-birini qoplash darajasi atom yadrolarini biriktiruvchi toʻgʻri chiziq yoʻnalishida taʼsirlashuvchi bulutlarnikidan kam boʻladi. Shuning uchun π -bogʻ σ -bogʻga nisbatan boʻshroq boʻladi.

Shunga qaramay, bunday bog‘lanish vujudga kelgach atomlar bir-biriga yanada ko‘proq yaqinlashadi. Etan molekulasidagi uglerod atomlari yadrolari orasidagi masofa 1.54 A (0.154 nm), etilen molekulasida esa 1.34 A (0.134 nm) ga teng.

Atsetilen $H-C\equiv C-H$ dagi kabi uch bog‘larda gibridlanish bitta s- va bitta p- elektronlar (hammasi bo‘lib ikkita atom orbital) hisobiga sodir bo‘ladi. Bunday gibridlanish sp-gibridlanish deyiladi. sp-Gibridlanish holatidagi uglerod atomi «uchinchi valentlik holatda» deb ataladi. Hosil bo‘ladigan ikkita bir xil gibrid orbital bir-biri bilan 180° burchak ostida joylashadi (6- rasm, a) Bu gibrid orbitallardan atsetilen molekulasi hosil bo‘lishida ular σ -bog‘ hosil qilib bog‘lanadi (1.6-rasm, b).



σ - va π -bog‘larning hosil bo‘lishi



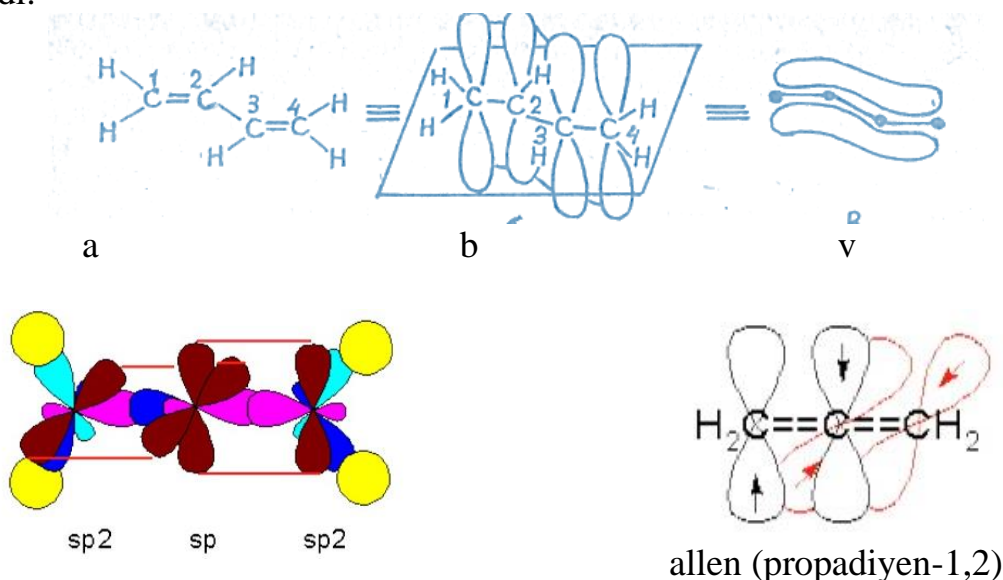
1.6- rasm, sp-gibridlanish va atsetilen molekulasining elektron tuzilishi

Har bir uglerod atomida gibridlanmay qolgan ikkitadan «sof» p-elektronlar bir-birini o'zaro perpendikulyar tekislikda qoplaydi va ikkita l-bog'ni hosil qiladi (1.6- rasm, a, b, c, d, e). Demak, atsetilen molekulasidagi uglerod atomlarini biriktiruvchi uchta bog'ning biri σ -bog', qolgan ikkitasi esa π -bog'dir: sp-bog' gibridlangan sp-elektronlardan, π -bog'lar esa gibridlanmagan «sof» p-elektron (p-AO) larning ikki juftidan hosil bo'ladi.

Organik birikmalarning reaksiya qobiliyatlari.

Organik molekulalardagi atomlarning o'zaro ta'siri ochiq, zanjirli o'zaro ta'sirlashgan sistemalar. Molekulasida oddiy va qo'sh bog'lar navbatma-navbat keladigan yoki qo'sh bog' tutgan uglerod bilan bo'lgan atom o'zida umumlashmagan elektronlar jufti saqlagan birikmalar o'zaro ta'sirlashgan sistemalar deyiladi. O'zaro ta'sirlashgan sistemalar ochiq zanjirli va yopiq zanjirli bo'ladi.

Ochiq zanjirli o'zaro ta'sirlashgan sistemalarga oddiy misol qilib 1,3-butadiyenni ko'rsatish mumkin (1.7-rasm, a). Elektronlarning difraksiyasini tekshirish usuli 1,3-butadiyen molekulasidagi σ -bog'lar bitta tekislikda yotishini ko'rsatdi.



1.7-rasm. Butadiyen-1,3 va allenning atom - orbital nusxasi.

Hamma uglerod atomlari sp²-gibridlangan holatda bo'ladi. Har bir uglerod atomining gibridlashmagan sp-orbitali σ -bog'lar tekisligiga perpendikulyar hamda o'zaro bir-biriga juft yo'nalishda joylashgan bo'ladi. Bunday sharoitda C-1 va C-2, C-3 va C-4 hamda C-2 va C-3 atomlarining p_z-AO lari o'zaro qoplanadi (1.7- rasm, b). C-2 va C-3 p₂- AO larining qo'shimcha qoplanishi hisobiga qo'sh bog'larning o'zaro ta'sirlanishi sodir bo'ladi. O'zaro ta'sirlanishning bu turi 1, 1-ta'sirlanish deyiladi, chunki π -bog'larning orbitallari o'zaro qoplanadi. O'zaro ta'sirlanish natijasida elektronlar teng taqsimlangan l-sistema vujudga keladi (1.7-rasm, v).

Organik birikmalarda 1, 1-ta'sirlanishdan tashkari r, 1-ta'sirlanish ham bo'lishi mumkin. p, 1-ta'sirlanishda qo'sh bog'ning l-orbitali bilan undan bitta a-

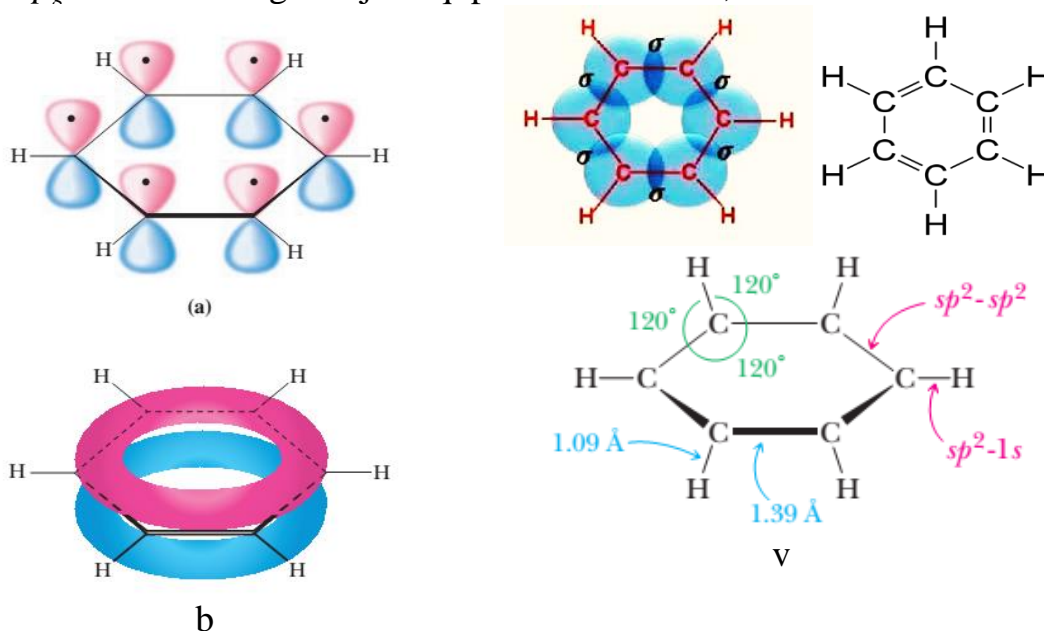
bog' bilan ajralgan p-orbital o'zaro ta'sirlashadi. Masalan, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$, bu yerda X-galogen, NR_2 , OR va boshqalar bo'lishi mumkin:



O'zaro ta'sirlanish energetik jihatdan foydali jarayon, chunki l-bog'lar elektronlarining qaytadan taqsimlanishida energiya ajralib chiqali. O'zaro ta'sirlashgan sistemalar hammavaqt kamroq energiya saqlaydi, ya'ni ajratilgan qo'sh bog'lar tutgan shunga o'xshash sistemalar nisbatan ichki energiyasi kam. Shu tufayli o'zaro ta'sirlashgan sistemalar yuqori termodinamik turg'unlikka ega. Termodinamik turg'unlik darajasini miqdoran topish uchun hamma to'plangan l-bog'lar energiyasidan o'zaro ta'sirlashgan bog'lar energiyasini ayirish kerak. Bu farq o'zaro ta'sirlanish energiyasi (taqsimlanish energiyasi) deyiladi. O'zaro ta'sirlanish energiyasi yana mezomeriya energiyasi ham deyiladi. O'zaro ta'sirlanish energiyasi 1,3-butadiyen uchun katta emas, u taxminan 15 kDj/mol ga teng. O'zaro ta'sirlashgan zanjirning uzunligi ortgan sari l-bog'larning taqsimlanishi ham kuchayadi, ta'sirlanish energiyasi va birikmaning termodinamik turg'unligi ham oshadi. O'zaro ta'sirlashgan polienlardan tabiatda eng ko'p tarqalgani karotinidlar.

Yopiq, zanjirli o'zaro ta'sirlashgan sistemalar.

π , π -va p , π -ta'sirlanish faqat ochiq zanjirli birikmalardagina emas, balki halqali birikmalarda ham mavjuddir. O'zaro ta'sirlashgan qo'sh bog'lar tutgan halqali birikmalar ichida aromatik uglevodorodlar va ularning hosilalari o'zlarining xususiy xossalari bilan ajralib turadi. Aromatik uglevodorodlar elektron tuzilishining o'ziga xosligi benzolning atom-orbital nusxasida yaqqol namoyon bo'ladi. Oltita sp^2 -gibridlangan uglerod atomlari benzol molekulasining qovurg'asini tashkil etadi. Hamma C-C va C-H bog'lar bir tekislikda yotadi. Gibridlashmagan oltita p_z -AO lar molekula tekisligiga perpendikulyar, o'zaro esa juft yo'nalishda joylashgan (1.8-rasm, a). Shuning uchun ham har bir p_z -AO ikkita qo'shni p_z -AO bilan teng darajada qoplanishi mumkin, holos.



1.8- rasm. Benzolning atom-orbitallari nusxasi.

Shunday qoplanish natijasida elektronlar qayta taqsimlangan umumiy l-sistema vujudga kelib, uning eng kup elektron zichlikka ega bo'lgan qismi b-qovurg'a tekisligining yuqorisiga va pastiga tutri keladi hamda halqaning hamma uglerod atomlarini qamrab oladi (1.8-rasm, a, b). Benzol molekulasida l-elektron zichlikning bir xil taqsimlanganligini ko'rsatish uchun uning tuzilish formulasi ko'pincha ichida doyra chizilgan olti burchak ko'rinishida tasvirlanadi (1.8-rasm, v). Benzol molekulasidagi uglerod atomlari orasidagi masofalar teng bo'lib, u ham o'z navbatida 0.139 nm ga teng.

Reaksiya mexanizmi haqida tushuncha

Birikmaning kimyoviy reaksiyaga kirib, u yoki bu tezlikda ta'sirlanishi uning reaksion qobiliyati deyiladi. Reaksiyaga kirishayotgan modda substrat, unga ta'sir qilayotgan birikma (reaksion zarracha) - reagent deb ataladi.

O'zaro ta'sirlashayotgan modda tashqi elektron qobig'idagi elektronlar taqsimotining o'zgarishi bilan boradigan jarayonlar kimyoviy reaksiya deyiladi. Yangi, kichikroq energiyali va, binobarin turg'unroq sistemalar hosil qilishga intilish kimyoviy reaksiyalarning harakatlantiruvchi kuchidir. Konkret reaksiyaning yo'nalishi dastlabki birikmalardagi elektron zichlikning taqsimlanishi (statik omil) va mumkin bo'lgan oraliq zarrachalarning nisbiy turg'unligi (dinamik omil) bilan aniqlanadi.

Ko'pchilik organik reaksiyalar bir necha ketma-ket keladigan bosqichlarda boradi. Bu bosqichlarning hammasini batafsil bayon qilish reaksiya mexanizmi deyiladi. Reaksiya mexanizmi - tajribada oliigan ma'lumotlarni tushuntirish uchun taklif etilgan taxmindir. U yangi dalillarning paydo bo'lishi, bilimimizning kamol topishi oqibatida oydinlashishi va hatto o'zgarishi mumkin.

Organik reaksiyalar mexanizmini aniqlash juda murakkab vazifa. Uni xal qilish uchun hozirgi zamon bilimi darajasida oraliq bosqichlar va oraliq moddalar (intermediatlar) haqida, o'zaro ta'sirlashayotgan zarrachalar tabiati haqida, bog'lar uzilishi va hosil bo'lishining tabiati haqida va, nihoyat, dastlabki holatdan oxirgi holatgacha o'tish jarayonida kimyoviy sistema energiyasining o'zgarishi to'grisida to'liq tasavvurga ega bo'lish kerak. Reaksiya mexanizmi fazoviy kimyo va jarayonning tezligi bilan uyg'unlashishi kerak.

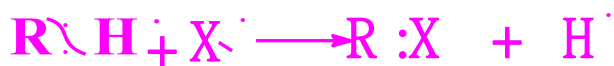
Quyida biz organik reaksiyalar va reagentlarning tasnifi bilan tanishib chiqamiz.

Kimyoviy reaksiyalar bir necha usullar bilan tasnif qilinadi.

1. Substratda bog'larning uzilish tabiati va reagentning tabiatiga qarab hamma reaksiyalar radikal, ionli va muvofiqlashgan reaksiyalarga bo'linadi. Substratdagi bog'larning o'zgarish tabiati deganda molekula reaksion markazidagi, ya'ni u yoki bu o'zgarish sodir bo'layotgan atomdagi o'zgarish tushuniladi. Reaksion markazga hujum qilayotgan reagentlar uch turli - radikal, elektrofil va nukleofil bo'lishi mumkin.

Elektron nazariya bo'yicha kimyoviy reaksiya mexanizmi deganda kovalent bog'ning mumkin bo'lgan uzilish usullari tushuniladi. Kovalent bog' ikki usul bilan uzilishi mumkinligidan bu tip reaksiyalar ikki xil - gomolitik va geterolitik

mexanizmda boradi. Gomolitik (yoki radikal) mexanizmda reaksiya dastlabki moddalar molekulalaridagi elektronlar juftining uzilishi bilan boradi:



reagent va substrat

Bu reaksiyada yangi bog‘ hosil bo‘lishida reagent va substratning har ikkalasidan bittadan elektron qatnashadi. Bunda X atom yoki erkin radikal bo‘ladi (radikal X da hamma vaqt juftlashmagan bitta elektron bo‘ladi).

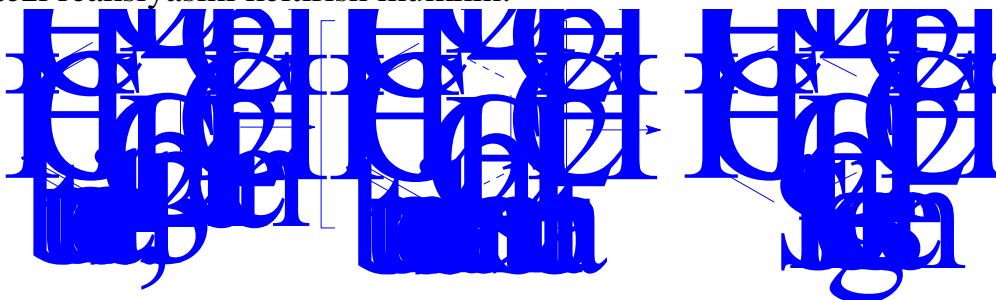
Radikal reaksiyalar (belgisi R) yorug‘lik, yuqori harorat, erkin radikallar ta‘sirida tezlashadi, ular qutblanmagan erituvchilarda yoki gaz muhitida boradi va, ko‘pincha, zanjir reaksiyalar bo‘ladi.

Geterolitik (yoki ionli) mexanizmda reaksiyaga kirishuvchi molekuladagi elektronlar jufti buzilmasdan reaksiya mahsuloti molekulasiga o‘tadi, ya‘ni reaksiyagacha bo‘lgan dastlabki molekuladagi elektronlar jufti hisobiga yangi kovalent bog‘ hosil bo‘ladi. Ionlar musbat va manfiy bo‘lishi tufayli geterolitik reaksiyalar quyidagicha ikki xil borishi mumkin:



Geterolitik (ionli) reaksiyalar aksariyati yorug‘lik va erkin radikallar ta‘sirida tezlashmaydi, ammo kislotalar va asoslar katalizatorligida tezlashadi. Bu reaksiyalar eritmalarda boradi, erituvchilarning qutblanganligi reaksiya tezligiga katta ta‘sir ko‘rsatadi. Ionli reaksiyalar qattiq, katalizatorlarning qutblangan yuzasida ham boradi. Geterolitik reaksiyalarda oraliq zarrachalari sifatida ko‘pincha karbkation R_3C^+ lar va karbanion R_3C^- lar ishtirok etadi.

Muvofiqlashgan reaksiyalarda, radikal va ionli reaksiyalardan farqli ravishda, sobiq bog‘larning uzilishi va yangi bog‘larning hosil bo‘lishi bir vaqtning o‘zida radikal yoki ionlarning ishtirokisiz sodir bo‘ladi. Bunday reaksiyalarga misol qilib dien sintezi reaksiyasini keltirish mumkin:



Bu tur reaksiyalar nurlatilganda yoki qizdirilganda sodir bo‘ladi va ular uchun reagent hamda substrat tushunchalari o‘z mazmunini yo‘qotadi.

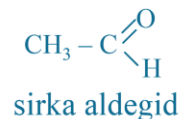
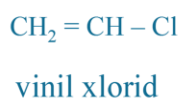
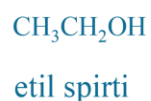
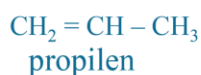
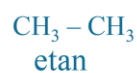
2. Kimyoviy reaksiyalar o‘rin olish, birikish, ajralish, qayta guruhlanish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga bo‘linadi. Ajralish reaksiyalari yani eliminatsiya reaksiyalari deb ham ataladi.

3. Kimyoviy reaksiyalar yana monomolekulyar va biomolekulyar reaksiyalarga tafovut qilinadi. Monomolekulyar jarayonlarda reaksiya jarayonida bitta, biomolekulyar reaksiyalarda esa ikkita zarrachalar ishtirok etadi.

Organik birikmalarni bayon etish jarayonida eng ko'p o'rganilgan ba'zi bir reaksiyalarning mexanizmi to'g'risida to'xtalib o'tamiz.

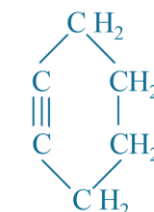
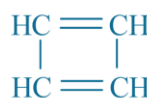
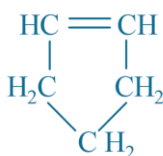
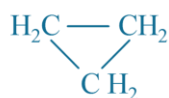
Uglerodning zanjirli va halqali birikmalari.

1. Ochiq zanjirli birikmalar:

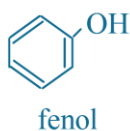
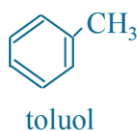


2. Karbosiklik birikmalar:

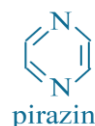
a) alisiklik birikmalar:



b) aromatik birikmalar



3. Geterotsiklik birikmalar:



Har qaysi qator organik birikmalar o'z tuzilishi va tarkibiga qarab sinflarga bo'linadi.

1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi va uning ahamiyati.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Organik moddalar haqidagi asosiy tushunchalar. Organik birikmalarning asosiy xom ashyo manbalari bo'lib tabiiy gaz, neft, toshko'mir va toshko'mir qatroni, torf, qishloq va o'rmon xo'jaligi mahsulotlari xizmat qiladi.

Tabiiy gazlarning asosiy tarkibini (92-96% gacha) metan tashkil etadi. Ularning tarkibida 6% gacha boshqa uglevdorodlar (etan, propan, butan va

oltingugurt birikmalari hamda uglerod-(IV)-oksidi) bo'ladi. Sanoatda metandan atsetilen, vodorod, qorakuya, xlorli erituvchilar va boshqalar olinadi. Metan asosida yuzlab organik birikmalarni hosil qilish mumkin. Tabiiy gazlarni qazib olish vaqtida gaz kondensati ham ajralib chiqadi. Gaz kondensat suyuq uglevodorodlarning aralashmasi bo'lib, undan juda ko'p alohida uglevodorodlarni ajratib olish mumkin. O'zbekiston tabiiy gazlarning katta miqdori Gazli, Sho'rtan, Surxandaryo viloyati, Muborak va boshqa rayonlardan qazib olinmoqda. O'zbekistonda har yili 55 mlrd kubometr dan ortiq tabiiy gaz, 3,5 mln. tonnagacha gaz kondensati qazib olinadi.

Neft uglevodorodlarning aralashmasidan tashkil topgan bo'lib, nihoyatda murakkab tarkibga ega. Uning tarkibi o'zgaruvchan bo'lib, unga uglevodorodlardan tashqari, azotli, kislorodli va oltingugurtli birikmalar va boshqa birikmalar ham kiradi. Neftning kelib chiqishi to'g'risida hozirgi kunda ikki xil qarash mavjud. Ko'pchilik olimlarning fikriga ko'ra, neft o'tmishda mavjud bo'lgan hayvonot va o'simlik olamining geokimyoviy o'zgarishi natijasida hosil bo'lgan. Neftning organik birikmalardan hosil bo'lishi to'g'risidagi bu nazariya tarkibida azotli, oltingugurtli birikmalar bo'lishi bilan isbotlanadi. Bu birikmalar hayvon to'qimalarida va o'simliklarda mavjud bo'lgan oqsil va boshqa organik birikmalar parchalanishidan hosil bo'lgan deb faraz qilinadi. Boshqa guruh olimlari esa neftni noorganik birikmalar, ya'ni metall karbidlaridan paydo bo'lgan degan fikrdalar.

Neftning eng katta miqdori (butun dunyodagi neftning taxminan 65 % dan ortig'i) Saudiya Arabistonida joylashgan. Neftning katta konlari Tyumen, Boshqirdiston, Kavkaz va Markaziy Osiyodadir. Neft gazlar, suv, mexanik aralashmalardan (qum, tuproq va boshqalar) tozalangandan so'ng asosan uch qismga haydab ajratiladi: benzin (30-180⁰C gacha qaynaydigan bo'lak), kerosin (180-300⁰C gacha qaynaydigan bo'lak) va mazut (qoldiq): neftning bu asosiy bo'laklaridan yana petroley (neft) efiri (30-80⁰C), ligroin (110-140⁰C), uayt spirt (150-200⁰C), gazoil (270-300⁰C) kabilar ajratib olinadi. Mazutni past bosimda yoki suv bug'i bilan haydab solyar moylari, surkov moylari, vazelin, parafin va boshqalar olinadi.

Neftni to'g'ridan-to'g'ri haydalganda juda kam miqdorda (25% gacha) benzin ajratib olinadi. Benzinning miqdorini oshirish maqsadida yuqori haroratda qaynaydigan neftning bo'laklari – kerosin, gazoil, mazut va boshqalar krekinglanadi, ya'ni past haroratda qaynaydigan bo'lakalarga parchalanadi. Kreking jarayoni birinchi marta 1871-1878 yillarda Peterburg texnologiya institutining xodimi A.A.Letniy tomonidan o'rganilgan bo'lib, 1891-yilda rus muhandisi V.G.Shuxov kreking qurilmasini yaratadi. Sanoat miqyosida kreking jarayoni 1920-yillardan boshlab qo'llanilmoqda. Krekingning bir necha turlari mavjud.

Suyuq fazadagi kreking 2,0-6,0 MPa, 430-550⁰C da olib boriladi. Bunda olinadigan benzinning miqdori 50% atrofida bo'ladi.

Bug' fazadagi kreking 600⁰C da olib boriladi. Bunda olinadigan benzinning miqdori 50% dan kam bo'lib, 40-50% atrofida etilen uglevodorodlari hosil bo'ladi.

Vodorod ishtirokida parchalashda neft mahsulotlari 20,0-25,0 MPa bosim, 300-400⁰C harorat, temir, nikel, volfram katalizatorligida vodorod ishtiroki bilan olib boriladi. Benzinning miqdori 90% gacha yetadi. Hozirgi kunda sanoatda katalitik kreking keng tarqalgan bo'lib neft mahsulotlari 300-500⁰C da alyuminoselekat, seolit, xrom oksidi va boshqa katalizatorlar ishtirokida krekinglanadi. Buning natijasida yuqori navli benzin olinadi. Krekingni yana bir necha turlari mavjud. O'zbekistonda yiliga 6 mln. tonnadan ortiq neft qazib olinmoqda.

Toshko'mirning tabiatdagi miqdori neftnikiga nisbatan bir necha marotaba ko'p bo'lganligi uchun buni qayta ishlash muhim ahamiyatga egadir. Hozirgi vaqtda toshko'mirni koksga aylantiradigan bir qancha o'nlab koks-kimyoviy zavodlari ishlab turibdi. Toshko'mirni havosiz 1000-1200⁰C da qizdirilganda koks va gaz hosil bo'ladi. Bu gaz tarkibida metan, etilen, vodorod va uglerod oksidi bo'ladi. Bundan tashqari toshko'mirni koksga aylantirishda hosil bo'ladigan gaz sovutilganda 3-5% gacha moysimon qora suyuqlik - toshko'mir qatroni hosil bo'ladi. Toshko'mir qatronini haydash orqali aromatik uglevodorodlar - benzol, toluol, ksilollar, fenol, naftalin, antrasen, fenantren, piridin asoslari va boshqalar ajratib olinadi.

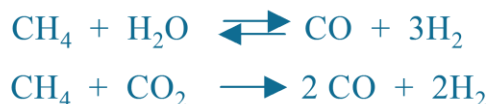
Ko'mirni gidrogenlash 400-600⁰C da 25,0 MPa bosim ostida temir oksidi katalizatorligida olib boriladi. Bunda suyuq uglevodorodlar aralashmasi hosil bo'ladi.

Toshko'mirdan generator gazi va suv gazini olish quyidagi reaksiyalarga asoslangan:



Uglerod oksidi bilan vodorod aralashmasi metil spirti, sirka kislotasi, suyuq uglevodorodlar olishda, oksisintez jarayonida katta ahamiyatga ega.

Hozirgi kunda uglerod oksidi bilan vodorod aralashmasi metanga 800-900⁰C da NiO va Al₂O₃ katalizatorligida suv bug'i ta'sir ettirib olinmoqda:



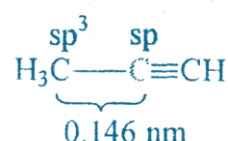
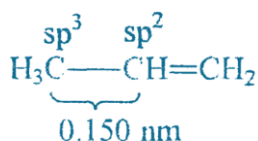
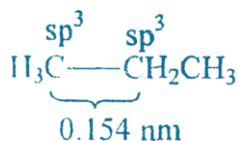
O'zbekistonda organik kimyoning rivojlanishi va mamlakat iqtisodiyatida organik moddalar ishlab chiqarishning ahamiyati. Respublikamiz mustaqillikka erishgandan so'ng kimyo fani va sanoatining rivojlanishiga juda katta imkoniyatlar ochildi. 1997-yilda kimyo fanlari tizimida «Tovarlarni kimyoviy tarkibi asosida sinflash va sertifikatlash» nomli dunyoning barcha mamlakatlari orasidagi tovarlar eksport-importi faoliyatlarini me'yorlashtirish imkonini beruvchi yangi fan o'zbek olimlari I.R.Asqarov va T.T.Risqiyev tomonidan yaratildi. Ushbu yangi kimyo fanining shakllanishida o'zbek olimlari A.A.Ibragimov, G'.X.Hamroqulov, M.A.Rahimjonov, M.Yu.Isaqov, Q.M.Karimqulov, O.A.Toshpo'latov, A.A.Namozov, M.Shodiyev, N.X.To'xtaboyev, L.Po'latova va boshqalar

tomonidan amalga oshirilgan va olib borilayotgan ilmiy tadqiqot natijalari muhim ahamiyatga ega bo'ldi.

Gibridlanish. sp^3 -gibridlanish. Uglerod atomi kimyoviy reaksiyalarga kirishayotganda asosiy holatdan ($1s^2 2s^2 2p^2$) qo'zg'algan holatga ($1s^2 2s^1 2p^3$) o'tadi. Tashqi pog'onadagi 4ta atom orbitaldan shakl va energiyalari bir xil bo'lgan 4ta gibrid sp^3 -orbitallar yuzaga keladi. Ular tetraedr uchlariga yo'nalgan holda 109.5° burchak hosil qilib fazoda joylashadi. Bunday gibridlanish to'yingan uglevodorodlar va ularning hosilalaridagi uglerod atomlariga xos bo'ladi. sp^2 -gibridlanish. Uglerod atomidagi tashqi 1ta s va 2ta p orbitallarning gibridlanishidan 3ta sp^2 -gibrid orbitallari yuzaga keladi. Ular tekislikda 120° burchak bilan joylashadi. Gibridlanmagan p orbitallar shu tekislikka perpendikulyar holda bo'ladi. Bunday gibridlanish to'yinmagan uglevodorodlar (alkenlar), karbonil va karboksil funksional guruhlaridagi uglerod atomlariga xos bo'ladi.

sp -gibridlanish. Uglerod atomidagi tashqi 1ta s va 1ta p orbitallarning gibridlanishidan 2ta sp -gibrid orbitallar yuzaga keladi, ular chiziqda 180° burchak hosil qilib joylashadi. Gibridlanmagan 2ta p orbitallar esa o'zaro perpendikulyar tekisliklarda bo'ladi. Bunday gibridlanish alkinlar va nitrillarda kuzatiladi.

Gibridlanish turiga qarab C-C bog' uzunligi o'zgarishini quyidagi misolda yaqqol ko'rish mumkin:



Ugleroddan boshqa element atom orbitallari ham gibridlanishi mumkin. Masalan, ammoniy ioni va unga mos alkilammoniykationlarida azot atomi elektron orbitallari sp^3 , piridinda sp^2 , nitrillarda esa sp -gibridlanish holatida bo'ladi.

Organik birikmalar sinflanishi 1861-yilda A.M. Butlerov tomonidan ishlab chiqilgan "Organik birikmalarning kimyoviy tuzilish nazariyasi"ga asoslangan. Ma'lumki, qovurg'a tuzilishi o'xshash bo'lgan birikmalar bitta sinfga mansubdir.

Har qanday organik birikma asosini uglerod atomlarining o'zaro bog'lanish ketma-ketligi tashkil qiladi, ya'ni bunda uglerod qovurg'asi murakkab organik moddaning kam o'zgaradigan mustahkam qismidir. Organik birikmalarni uglerod zanjiri tuzilishi asosida uchta katta guruhga bo'lish qabul qilingan: alifatik halqali (asiklik), karbon halqali va geterohalqali birikmalar.

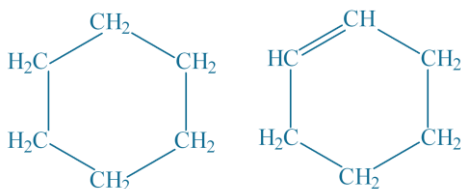
Alifatik (atsiklik) birikmalar— molekulasida to'g'ri va tarmoqlangan lekin halqalanmagan uglerod atomlari zanjiriga ega bo'lgan birikmalardir. Bu guruhlarga to'yingan, to'yinmagan uglevodorodlar va ularning hosilalari kiradi:



etan; etilen; izopren; atsetilen

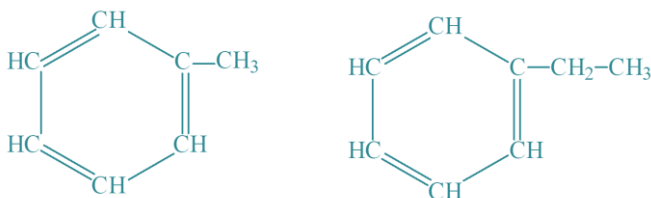
Karbohalqali birikmalar – bu molekulari tarkibida uglerod atomlaridan iborat bo‘lgan halqalar tutuvchi birikmalardir. Bular quyidagilardan iboratdir:

a) **alifatik halqali (alsiklik)** to‘yingan va to‘yinmagan birikmalar



siklogeksan siklogeksen

b) **aromatik** (benzol halqasi tutgan) birikmalar



toluol

etilbenzol

v) **geterohalqali birikmalar** - bu birikmalar molekulari halqasimon bo‘lib, halqa hosil bo‘lishida uglerod atomidan tashqari boshqa element atomlari (geteroatom) ishtirok etadi, masalan:



furan

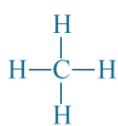
piridin

pirrol

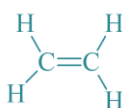
tiofen

Geterohalqali organik birikmalarda «uglerod qovurg‘asi» nomi shartli bo‘lib qoladi, chunki halqa faqat uglerod atomidan iborat emas.

Har bir guruh organik birikmlar molekulari tarkibida turli funksional guruhlar tutuvchi ma‘lum bir sinf birikmalariga bo‘linadi. Bundan funksional guruhlar misollar: galogenlar (-F, -Cl, -Br, -I), gidroksil guruhi (-OH), karbonil guruhi (>C=O), karboksil guruhi (-COOH), aminoguruhi (-NH₂), nitro guruhi (-NO₂), sulfoguruhi (-SO₃H). Funksional guruhlar organik birikmalardagi asosiy kimyoviy o‘zgarish yo‘nalishlarini hamda ayni sinf birikmasining kimyoviy xossasini belgilaydi. Uglerod qovurg‘asiga faqat vodorod birikkan organik birikmalar- ulevodorodlar deb nomlanadi.:



metan



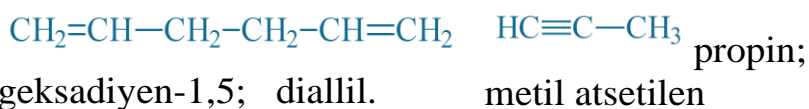
etilen
eten



butadiyen-1,3;
divinil



Vinil atsetilen;
buten-3-in-1.



Shunday qilib, organik birikmalarni quyidagi asosiy sinflarga bo'lish mumkin:

1. Uglevodorodlar (R-H);
 2. Galoidli hosilalar (R-Hal);
 3. Spirtlar (R-OH);
 4. Oddiy va murakkab efirlar;
- $$\text{R}-\text{O}-\text{R} \quad ; \quad \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R} \quad \text{ili, } \text{R}-\text{CO}-\text{OR});$$

Karbonil birikmalar – aldegid va ketonlar



- yoki R-CHO; R-CO-R;
5. Karbon kislotalar R-COOH;



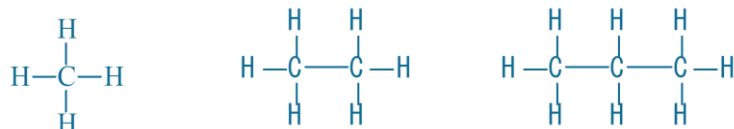
6. Aminlar (R-NH₂; R₂NH; R₃N);
7. Nitrobirikmalar (R-NO₂);
8. Sulfokislotalar (R-SO₃H);
9. Elementorganik birikmalar (R-E); bu yerda E: S, N, O i h.k.

Keltirilgan formuladagi R- bir valentli uglerod radikali bo'lib, C_nH_{2n+1} formulasiga ega, bu radikal esa to'yingan uglevodoroddan bitta vodorodni tortib olinishi natijasida hosil bo'ladi.

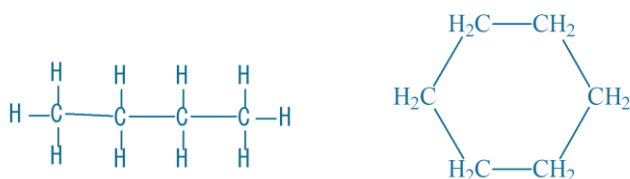
Radikallar– ma'lum barqarorlikka (mutlaq barqarorlik emas) ega bo'lgan, kimyoviy o'zgarish vaqtida ta'sirga uchramasdan qoluvchi va bir birikmadan boshqasiga o'tganda tuzilishi saqlanib qoluvchi atomlar guruhlari (yoki molekulaning bir qismi) hisoblanadi. Ularni erkin holda ajratib bo'lmaydi, lekin radikallar tushunchasini murakkab organik birikmalarni nomlashda qo'llash mumkin.

Uglevodorodlar uchun funksional guruhlar asosidagi sinflanishidan tashqari ularni uglevodorod zanjiridagi bog' turiga qarab turlash ham mavjuddir. Oddiy uglerod-uglerod bog'idan (bita sigma bog'li) iborat birikmalar to'yingan yoki parafin uglevodorodlari deb nomlanadi. Qo'shbog' yoki uch bog'li (uglerod-uglerod bog'ida bir vaqtda σ- va π- bog'lar mavjud) birikmalar esa to'yinmagan birikmalar deb nomlanadi. Masalan:

A) To'yingan uglevodorodlar



metan etan propan

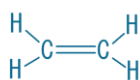


butan siklogeksan

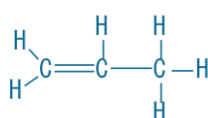
B) To'yinmagan uglevodorodlar



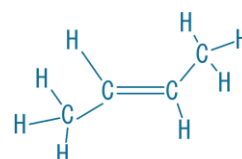
atsetilen



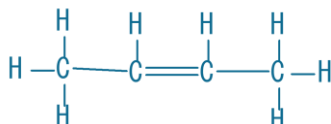
etilen



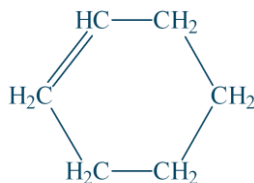
propilen



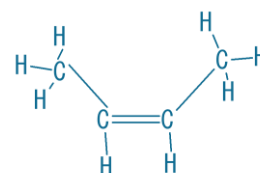
butilen-2 (trans)



simmetrik-
dimetiletilen



siklogeksen



butilen-2 (tsis)

Kimyoviy xossalari yaqin bo'lgan va bir-biridan tuzilishiga asosan CH_2 guruhining xohlagan soni bilan farqlanadigan birikmalar gomologik qator hosil qiladi, shu qatorning alohida a'zolari esa gomologik qatorni hosil qiladi.

Gomologiya hodisasi uglerod atomlarining o'zaro uzun zanjirlarga birikishi natijasida hosil bo'lgan.

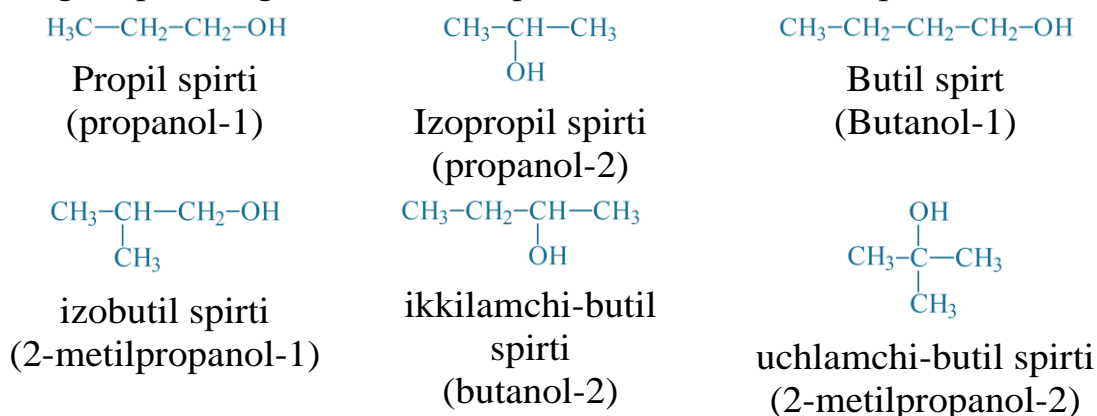
Masalan, to'yinmagan uglevodorodlarni quyidagi gomologik qatorga asosan yozish mumkin:

CH_4	Metan	C_6H_{14}	Geksan
C_2H_6	Etan	C_7H_{16}	Geptan
C_3H_8	Propan	C_8H_{18}	Oktan
C_4H_{10}	Butan	C_9H_{20}	Nonan
C_5H_{12}	Pentan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Dekan

Tarkibi va molekulyar og'irligi bir xil bo'lgan lekin molekula tuzilishi va xossasi turlicha bo'lgan birikmalar *izomerlar* deb nomlanadi.

Masalan, formulasi $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ bo'lgan birikma uchun ikkita izomer mavjud bo'lib, ular turli sinf birikmalariga kiradi. Bular $+78,4^\circ\text{C}$ haroratda qaynovchi etil spirti $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ va -23°C haroratda qaynovchi dimetil efirlaridir $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.

Turli uglerod atomlarida o‘rinbosarlarning tutgan o‘rniga qarab gomologik qatorning har bir a‘zosi qator izomerlarni hosil qiladi. Masalan:



Izomeriya hodisasi esa organik modda molekulasida atomlarning tartibsiz joylashuvi bilan bog‘liq bo‘lib, bu organik birikmalarning turli-tumanligidan dalolat beradi. Shunday qilib, organik birikmalar sinflanishi birikmalar tuzilish formulalarining bir-biriga o‘xshashligi va farq qilishiga asoslangan. Shuning uchun bu holat genetik bo‘lib, organik birikmalarning oddiylikdan murakkab tuzilishlargacha mavjud bo‘lishini ko‘rsatadi.

Organik birikmalar olishning asosiy manbalari.

Neftkimyo sanoati - kimyoviy sanoatning yangi sohasi bo‘lib, arzon xom ashyo bo‘lmish neft va gaz uglevodorodlarini qimmatli kimyoviy moddalar bo‘lgan plastmassalar, kauchuklar, sintetik smolalar va tolalar, sintetik yuvish vositalari va ko‘pgina boshqa moddalarga aylantirib beradi.

Organik moddalar ishlab chiqarish qadim zamondan ma‘lum bo‘lib, xomashyo sifatida o‘simlik va hayvonotdan foydalaniladi. Masalan, shakar, yog‘, sovun, spirt va h.k. ishlab chiqarish. Oddiy moddalar asosida murakkab organik moddalar sintez qilish XIX asr o‘rtalarida paydo bo‘ldi. Toshko‘mir smolasidan aromatik uglevodorodlar sintez qilina boshlandi. Keyinchalik XX asrga kelib organik birikmalar olishda, xomashyo manbai sifatida, neft va tabiiy gaz muhim o‘rinni egalladi.

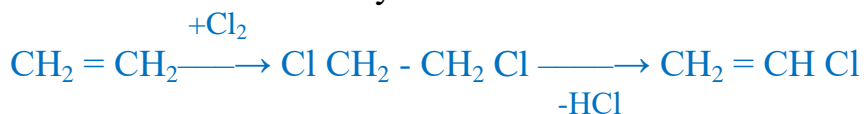
Shunday qilib, yuqoridagi uchta xomashyo: toshko‘mir, neft, gaz asosida organik sintez sanoati rivojlanadi va takomillashadi. Shu uchta xomashyoning fizik bo‘linishi, kokslanishi, asosida bir necha ming boshka birikmalar intez qilishda qo‘llaniladigan beshta asosiy xomashyo moddalari olinadi:

- 1) parafinlar (metandan CH_4 dan boshlab C_{15} - C_{40} u/v);
- 2) olefinlar (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10});
- 3) aromatik u/v (benzol C_6H_6 ; toluol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ksilol naftalin);
- 4) atsetilen ($\text{CH}\equiv\text{CH}$);
- 5) uglerod oksidi va sintez gaz (CO va H_2 aralashmasi).

Rivojlanish natijasida organik sintez bir nechta tarmoqlarga bo‘linadi (bo‘yoqlar texnologiyasi, dori moddalar, plastmassalar, kimyoviy tolalar texnologiyasi va h.k). Bu tarmoqlar orasida asosiy organik va neft kimyosi sintezi sanoati muhim o‘rinni egallaydi. «Asosiy» yoki og‘ir organik sintez degan iborani ma‘nosi - bu ko‘p tonnali mahsulot ishlab chiqarish bo‘lib, ular boshqa organik texnologiyalar uchun asos hisoblanadi.

Asosiy organik sintez sanoati mahsulotlarining turli xil tuzilishga va xossalarga egaligi va ko'p sohalarda qo'llanilishi bilan boshqa sanoat mahsulotlaridan farq qiladi. Asosiy organik sintez sanoati mahsulotlari – bu turli xil uglevodorodlar, xlor va fluorli birikmalar, spirtlar va fenollar, oddiy efirlar, aldegidlar va ketonlar, karbon kislotalar va ularning hosilalari, aminlar va nitrobirikmalar, oltingugurt va fluorli moddalar. Qo'llanilishi bo'yicha yuqoridagi birikmalar ikki guruhga bo'linadi: oraliq mahsulotlar (boshqa moddalar sintezi uchun qo'llaniladi va turli tarmoqlarda qo'llaniladigan maqsadli mahsulotlar).

Oraliq mahsulotlar. Xalq xo'jaligida biror maqsadlar uchun qo'llanilmaydigan ko'pchilik moddalar asosida boshqa kerakli birikmalar sintez qilinadi bu mahsulotlarni - organik sintez oraliq mahsulotlari deyiladi. Masalan, 1,2-dixlorretandan vinilxlorid olishda foydalaniladi:



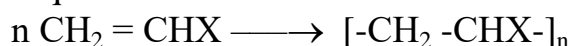
Oraliq mahsulotlar assortimenti juda keng, chunki oddiy va murakkab organik birikmalar sintezida oraliq mahsulotlar hosil bo'ladi.

Monomer va polimer materiallari uchun xomashyolar.

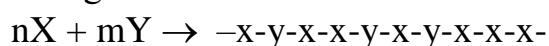
Organik sintez va neft kimyosi sintezida bu moddalar eng muhim o'rinni egallaydi. Ular plastmassalar, sintetik kauchuk, sintetik loklar, yelimlar, plyonka materiallari, tolalar olishda xomashyo sifatida qo'llaniladi.

Barcha sintetik polimerlar asosan ikki usul – polimerlanish va polikondensatsiya yo'li bilan olinadi. Polimerlanish reaksiyalari uchun monomerlar kerak bo'ladi.

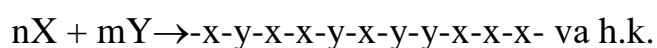
Monomerlar issiqlik, yorug'lik, nurlanish, katalizator, initsiator ishtrokida o'zaro birikishi natijasida elementlar zvenosi monomerga o'xshash yuqori molekulyar birikma hosil qiladi.



Sopolimerlanish reaksiyasida 2 va undan ortiq monomerlarni o'zaro birikishi natijasida hosil bo'lgan molekulyar birikma.



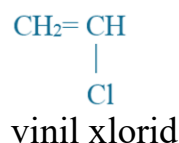
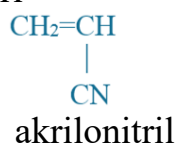
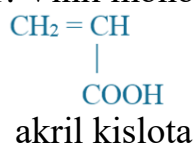
Polikondensatsiya reaksiyasi funksional guruhlarni o'zaro birikishi natijasida polimer molekulyar birikma hosil bo'ladi.



Polikondensatsiya reaksiyasida past molekulyar birikma hosil bo'ladi va hosil bo'lgan polimerlar tarkibi reaksiya uchun qo'llaniladigan reagentlar tarkibidan farq qiladi.

Monomerlar turlari

1. Vinil monomerlari



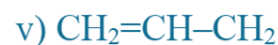
2. Allil monomerlari:



allil atsetat



allil spirti



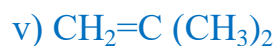
allil xlorid

3. Olefinlar:



etilen

propilen



izobutilen

4) Dienlar:



1,3- butadien

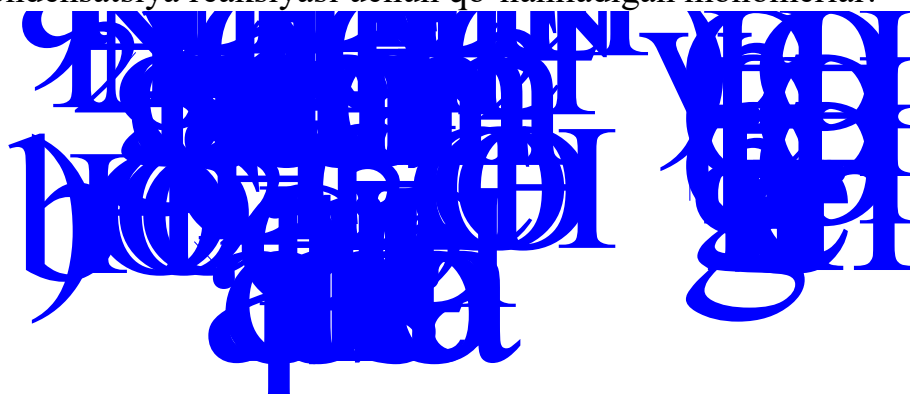


xloropren



izopren

Polikondensatsiya reaksiyasi uchun qo‘llaniladigan monomerlar:



Polimer materiallari uchun plastifikatorlar. Plastifikator (yoki yumshatgichlar) deb, ba'zi bir polimerlarni plastik, elastik xossalarini yaxshilash uchun 30-40% gacha qo'shiladigan moddalarga aytiladi. Bu plastifikatorlar, asosan presslash, valslash va boshqa usullar yordamida polimerlarni qayta ishlash jarayonlarida qo'llaniladi, chunki ishlov berishda polimerlar yetarli darajada oquvchan bo'lishlari, tayyor mahsulotlar elastik xususiyatlari yuqori bo'lishi kerak.

Plastifikatorning eng muhim vakillariga misol: yuqori qaynovchi murakkab efirlar: dibutil-dioktil ftalatlar, yuqori spirtlarni dikarbon yoki yuqori karbon kislotalar bilan hosil qilingan efirlari.

Sintetik faol moddalar va yuvish vositalari. Tarkibida gidrofil va gidrofob guruhlari bo'lgan organik moddalar sirt-faollik xususiyatlarini namoyon qiladi. Oddiy sovun - stearin yoki palmitin kislotaning natriyli tuzida RCOONa bunday karboksilat guruhi bajaradi. Suvli eritmalarda sirt-faol moddalardagi gidrofob guruhi sistemasidagi yog' moy komponenti, gidrofil guruhi esa suvga tomon qaratilgan bo'ladi. Sirt-faol va yuvish vositalari ikki turlarga bo'linadi: ionogen ular suvli eritmalarda dissotsiatsiyalanadi.

Ionogen moddalar ham o'z navbatida anion va kation aktiv guruhlarga bo'linadi. Anion aktiv moddalarga misol qilib sovunni, alkilarensulfonatlar - RC₆H₄SO₂ONa li sulfonatlar RSO₂Na alkilsulfonatlarini RSO₂Na olish mumkin. Kationaktiv yuvish vositalariga misol qilib, aminlar yoki to'rtlamchi tuzlarni olish mumkin.

Neftkimyo sanoati XX asrning 3-4 o'n yilligida rivojlana boshladi. Neftkimyoviy ishlab chiqarishlar Hamdo'stlik mamlakatlarida Ulug' Vatan urushi arafasida vujudga keldi. 1936 yili Bokuda etilenni sulfat kislotasi ishtirokida gidratatsiya qilish yo'li bilan etil spirti ishlab chiqarish bo'yicha birinchi sanoat qurilmasi ishga tushirildi. 1970 yili neft xom ashyosini piroliz qilish orqali etilen va propilen ishlab chiqarish qurilmasi birinchi bor ishga tushirildi. Ushbu qimmatli xom ashyolarni olish hozirgi paytda ham asosiy usul bo'lib kelmoqda.

Kimyo sanoatini rivojlanish sur'atlari ko'lamlarini va hattoki kimyoviy jarayonlar mazmun-mohiyatini neftkimyo rivoji tubdan o'zgartirib yubordi. Kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarish arzon va keng xom ashyo manbalari bo'lmish va kimyoviy sanoatning an'anaviy manbalari bo'lmish kokskimyo va o'rmonkimyo sanoatlarini smolalari, mineral xom ashyo, oziq-ovqat mahsulotlarini siqib chiqarayotgan neft va gaz uglevodorodlariga bog'lanib qolmoqda. Bu esa kimyoviy ishlab chiqarishni tez rivojlanishiga va klassik sintez usullariga taqqoslaganda o'lchab bo'lmaydigan darajada ko'proq quvvatga ega bo'lgan kimyoviy mahsulotlarni olishni boshqa usullarini qo'llashni talab qiladi.

Neftni qayta ishlash sanoati neftkimyoga xom ashyo tayyorlab berganligi sababli neftkimyoviy ishlab chiqarish neftni qayta ishlash zavodlari bazasida yoki unga qo'shni holda rivojlanadi. Shu bois yirik neftkimyoviy kombinatlar Ufa, Kuybishev, Volgograd, Angarsk, Omsk va boshqa rayonlarda vujudga keltirildi.

Kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishda uglevodorod xom ashyosini keng qo'llash xalq xo'jaligi uchun muhim bo'lgan quyidagi vazifalarni echadi:

1. Kimyoviy ishlab chiqarish uchun o'lchamsiz xom ashyo bazasini vujudga keltirish;
2. Avvallari kimyoviy sanoatga xom ashyo qilib ishlatilgan ko'p miqdordagi qimmatli oziq-ovqat materiallarini tejash;
3. Kimyoviy mahsulotlar tannarxini va ularni ishlab chiqarishdagi mehnat sarflarini hamda zavodlar qurilishida ketadigan kapital xarajatlarni kamaytirish;
4. Ishlab chiqarilayotgan kimyoviy mahsulot hajmini bir necha bor ko'paytirish;
5. Mavjud bo'lgan xom ashyo manbalari asosida ilgari amalda mumkin bo'lmagan yangi neftkimyoviy jarayonlarni vujudga keltirish.

Neftkimyo sanoatini katta iqtisodiy effektivligi uni tez sur'atlar bilan rivojlanishini belgilaydi. Sanoatning boshqa turlariga nisbatan kimyo sanoati 1,5-2 barobar tez rivojlanyapti. Kimyo va neft kimyo sanoati rivoji 1971-75 yillarda 1,7 barobar, shu jumladan plastmassalar va sintetik smolalar~2, kauchuklar-1,7, maishiy kimyo tovarlari-1,9 barobar oshgan.

Neftkimyo sanoati o'z ichiga quyidagi bo'limlarni oladi:

Neftkimyoviy sintez uchun xom ashyo ishlab chiqarish. Uglevodorodlarni oksidlab va boshqa usullar (gidratatsiya, formilirlash va boshqalar) bilan kislorod saqlovchi mahsulotlar ishlab chiqarish;

Poliolefinlar va plastmassalar ishlab chiqarish;

Sintetik kauchuklar (ular uchun monomerlarni ham) ishlab chiqarish;

Sintetik smolalar va tolalar ishlab chiqarish.

Neftkimyo sanoati uchun xom ashyo ishlab chiqarish neftkimyoning zaruriy bo'limidir.

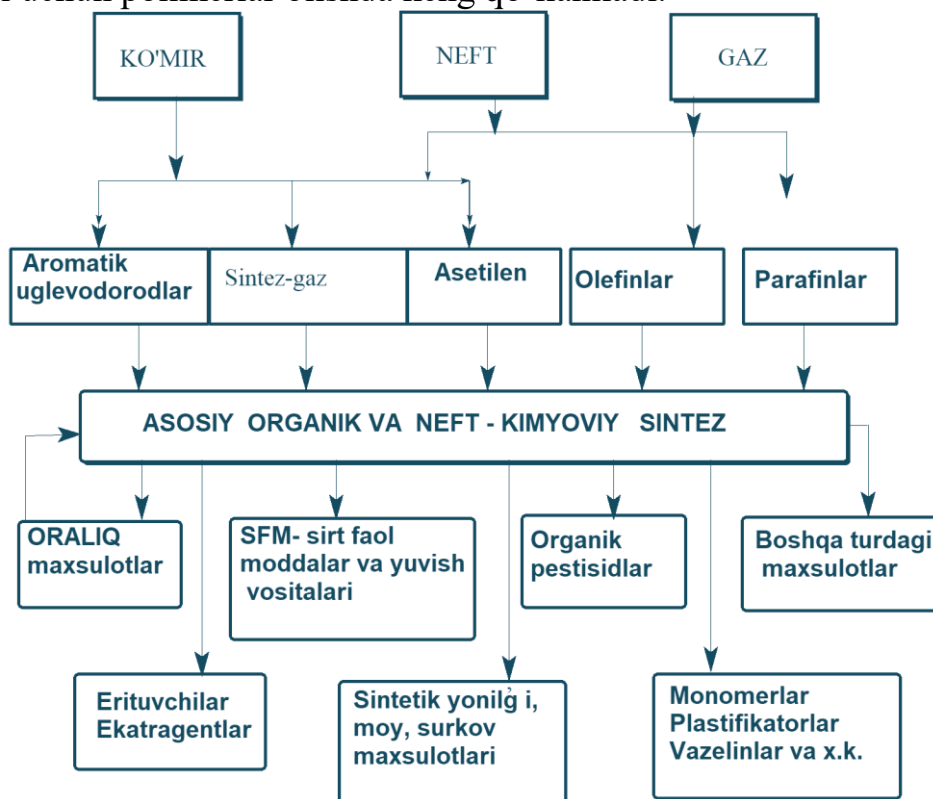
Neft va gaz uglevodorodlaridan kimyoviy mahsulot ishlab chiqarish ko‘mir asosidagidan ancha rentabelroq, chunki ushbu xom ashyo ko‘mirga nisbatan mos ravishda 10 va 20 barobar arzonroq, koklashda gaz va suyuq mahsulotlarning chiqish miqdori nisbatan ko‘p emas. Neft va gaz tarkibida uglevodorod xom ashyosi konsentrlangan holatda mavjud bo‘lib, yirik ko‘lamda olinadi.

Asosiy organik neftkimyo sintezning ko‘pchilik mahsulotlari avtomobil tarnsporti, aviatsiya, raketa texnikasi va boshqa soxalarda keng ko‘llaniladi. Bu mahsulotlarga sintetik motor va raketa yoqilg‘ilari, antifrizlar, motor va tormoz suyuqliklari kiradi.

Xozirgi vaqtda raketa texnikasida sintetik yoqilg‘idan keng foydalaniladi. (metanol, etanol, etilaminlar, metallorganik birikmalar) Surkov moylari, asosan neftdan olinadi. Turli prisadkalar yoqilg‘i va moylarni ekspluatatsiya xossalarini yaxshilash uchun qo‘llaniladi.

Erituvchi va ekstragentlar. Ilgari erituvchilar sifatida benzin, benzol va etanol ko‘p qo‘llaniladi. Sanoat xalq xo‘jaligi rivojlanishi bilan erituvchi va ekstragentlarga bo‘lgan talab oshib bormoqda. Sintetik erituvchilar arzon, zararsiz bo‘lishi kerak. Ularni qaynash haroratsi juda ham past yoki baland bo‘lmasligi kerak. Xozirgi davrga kelib erituvchi va ekstragentlar keng qo‘llanilmoqda: 1) neft mahsulotlaridan aromatik uglevodorodlar ajratishda; azeotrop haydashda; tabiiy moddalardan yog‘ va moylarni ajratishda.

Kimyo sanoatida esa erituvchi va ekstragentlar qayta kristallash va tozalash jarayonlari uchun polimerlar olishda keng qo‘llaniladi.



1.2.1-rasm. Asosiy organika va neft-kimyo sintezi sxemasi

Ko‘p hollarda neftni qayta ishlash va neftkimyo kombinat bir yoki ikki qo‘shni joylashgan korxonada mavjud bo‘lib, buning natijasida umumiy ishlab chiqarish rentabelligini oshiradi. Bunda transport xarajatlari qisqaradi,

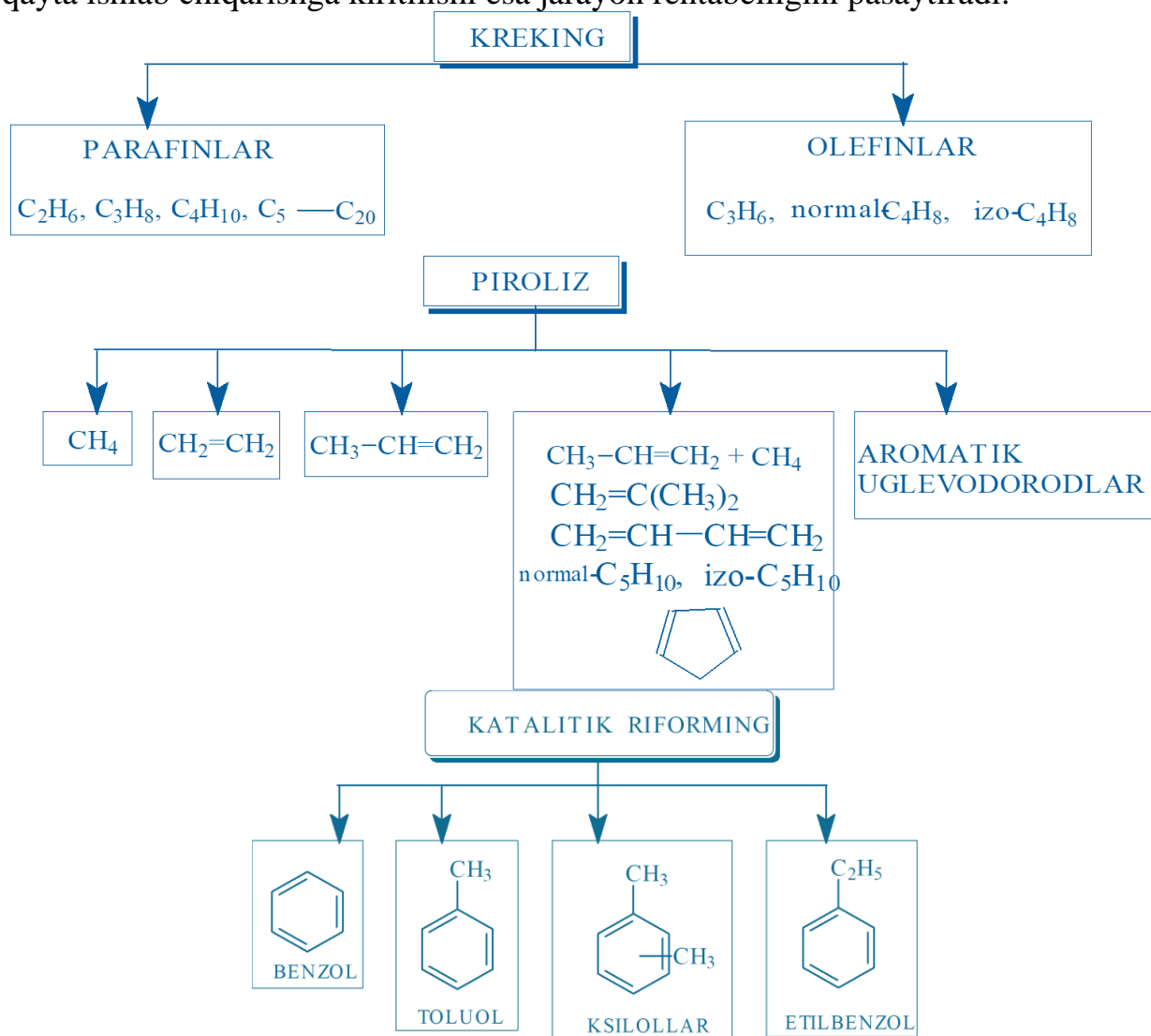
ishlab chiqarilayotgan, neftkimyoviy mahsulot esa neft mahsulotiga nisbatan 8-12 barobar qimmatroqdir.

1.2.1-rasm ma'lumotlar neft xom ashyosini destruktiv qayta ishlash jarayonlarida hosil bo'ladigan neftkimyoviy sintezi uchun ishlatiladigan asosiy uglevodorodlar bilan tanishtiradi.

Neftkimyo sanoatini rivojida neftkimyo mahsulotlarini ishlab chiqarishni o'sishi bilan bir qatorda ma'lum bir umumiy tendensiyani anglash mumkin.

Bunday tendensiyalardan biri sifatida texnologik qurilmalarni yiriklashtirishni ko'rsatish mumkindir.

Xom ashyoni yuqori darajada mahsulotga aylantiruvchi jarayonlarni bunyod etish masalasi zarurdir. Masalan, etilenni to'g'ridan-to'g'ri gidratatsiya qilib etil spirtini olishda bir bor reaktordan o'tganda etilenni bor-yo'g'i 4-5%i, siklogeksanni siklogeksanol va siklogeksanonga oksidlashda 4-5%i, etilenni yuqori zichlikdagi polietilenga polimerizatsiyasida 12-15%i mahsulotga aylanadi. Reaksiyaga past darajada kirishilganda unga kirishmay qolgan xom ashyo qayta-qayta ishlab chiqarishga kiritilishi esa jarayon rentabelligini pasaytiradi.



1.2.2-rasm. Neft xom ashyosini destruktiv qayta ishlash jarayonlarida olinadigan neftkimyoviy sintezning asosiy uglevodorodlari sxemasi

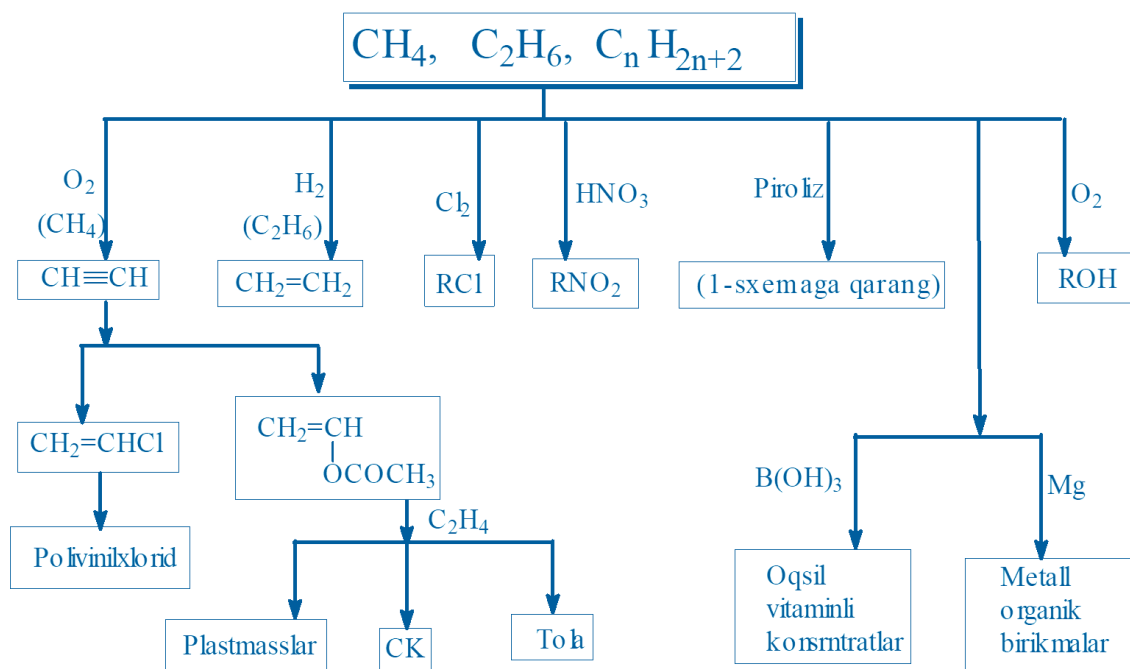
Energiyani xom ashyoni isitishga yoki energetik maqsadlarga ishlatiladigan bo'lsa, neftkimyoviy jarayonlarda uni utilizatsiya qilish muhim muammodir. Issiqlik yutilishi bilan boradigan jarayonlarda, xususan, degidirlash jarayonida uni ekzotermik jarayonlar, masalan, oksidlab degidirlash bilan yonma-yon olib borgan maqsadga muvofiqdir.

Yuqori avtomatlashtirilgan kimyo zavodlarini barpo qilish neftkimyo korxonalarini rivojining eng yaqin kelajagidir. Ushbu muammoni hal qilishda obyektiv sabablardan biri gaz va suyuq uglevodorodlarni qayta ishlashda modda hosil bo'lish jarayonining bitta oqimda borishidir.

Texnologik jarayonning uzluksiz xarakterdaligi-boshqaruvning avtomatik sistemalarini qo'llash imkoniyatini yaratadi.

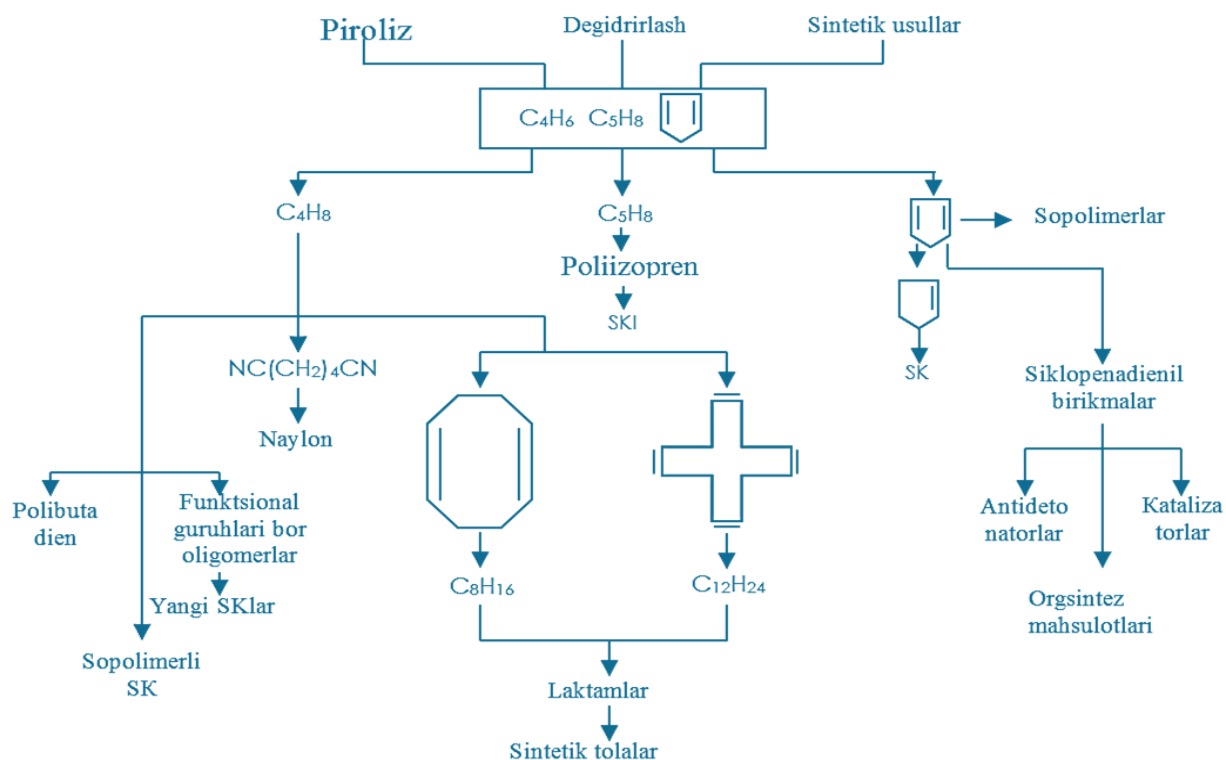
Butun dunyo neftkimyo sanoati hozirgi paytda 1500dan ortiq neftkimyo ishlab chiqarish korxonalaridan iborat va dunyo bo'yicha ishlab chiqarilgan neftning taxminan 4-7%ini (200mln tonna atrofida) va gazning 3,5%ini ishlatadi.

Quyidagi keltirilgan 2-5 sxemalar neftkimyoviy sintez sanoatining parafinlarni, olefinlarni, dienlarni va aromatik uglevodorodlarni qayta ishlash bo'limlarining asosiy yo'nalishlarini namoyon etadi.

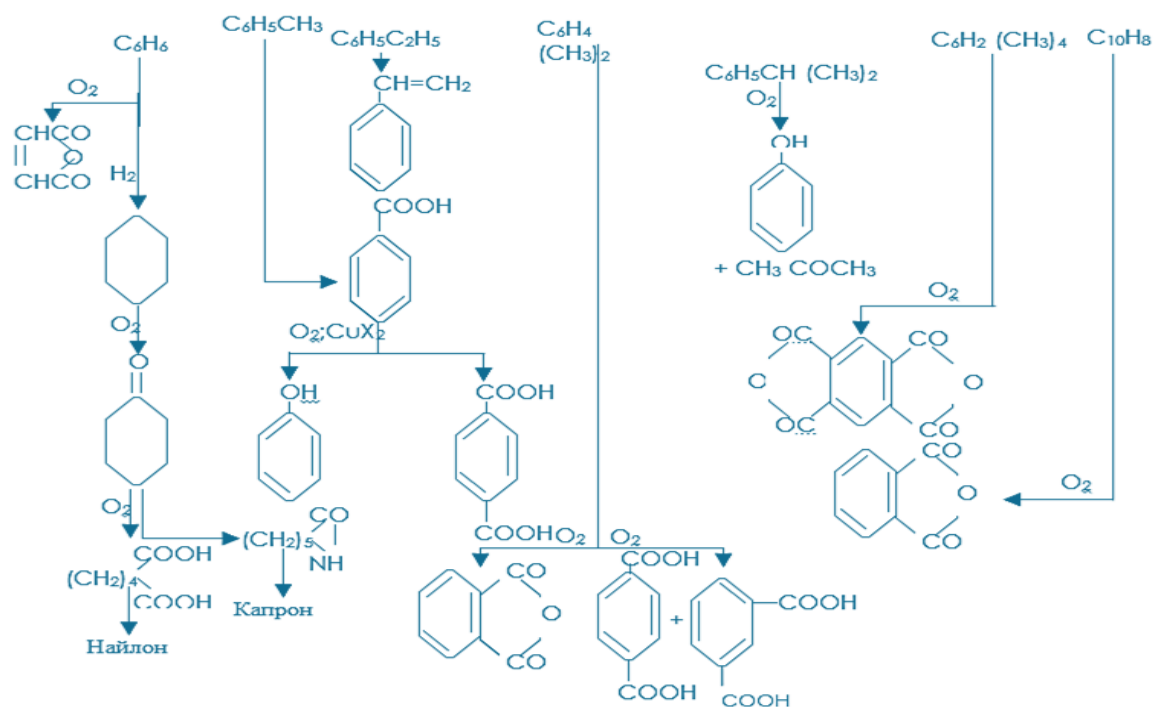


1.2.3-rasm. To'yingan uglevodorodlar asosidagi neftkimyo sintezlarining eng muhim yo'nalishlari sxemasi

Ushbu sxemalar uglevodorod xom ashyosi asosidagi turli-tuman neftkimyoviy jarayonlar haqida tushunchalar beradi va ular haqida kengroq ma'lumotlar ushbu o'quv qo'llanmada yoritiladi.



1.2.4-rasm. Diyenlarning manbalari va ular asosidagi neftkimyo sintezlarning eng myxim yo‘nalishlari sxemasi



1.2.5-rasm. Aromatik uglevodorodlar asosidagi neftkimyo sintezlarning eng myxim yo‘nalishlari sxemasi

Organik kimyo sanoati uchun xom ashyo ishlab chiqarish – neftkimyoning zaruriy bo‘limidir. Kimyo sanoatiga organik sintez uchun xom ashyo bo‘lib xizmat qiluvchi neft va gaz uglevodorodlari alifatik, sikloalifatik va aromatik qatorga mansubdir. Alifatik uglevodorodlarga parafin uglevodorodlari, olefinlar, diolefinlar va atsetilenlar kiradi. Neftkimyoda sikloalifatik uglevodorodlardan eng ko‘p qo‘llaniladigani siklogeksandir. Neftkimyo korxonalarida olinadigan va qayta

ishlanadigan aromatik uglevodorodlardan benzol, toluol, ksilollar hamda etil va izopropilbenzollardir. Kichikroq ko‘lamda bisiklik aromatik uglevodorodlar-naftalin va uning gomologlari olinadi.

Yuqorida qayd qilib o‘tilganidek neftkimyo sintezi uchun xom ashyo sifatida quyidagi turli gaz holdagi, suyuq va qattiq uglevodorodlar ishlatiladi:

1) To‘yingan uglevodorodlar (metan, etan, propan, butanlar va boshqalar).

2) To‘yinmagan uglevodorodlar: monoolefinlar (etilen, propilen, butenlar, pentenlar, yuqori olefinlar), atsetilen va dien (butadiyen-1,3, izopren) uglevodorodlar.

3) Aromatik uglevodorodlar (benzol, toluol, alkilbenzollar, naftalin)

4) Alisiklik uglevodorodlar: naftenlar (siklopentan, siklogeksan), sikloolefinlar (siklogeksen), siklodienlar (siklopentadiyen, siklogeksadiyen va boshqalar).

Neftkimyo ishlab chiqarish korxonalariga xom ashyoni neft va gaz sanoati yetkazib beradi. To‘yinmagan uglevodorodlar sintezi maxsus qurilmalarda amalga oshiriladi; ular neftni qayta ishlash jarayonlarida ham hosil bo‘ladi.

Nazorat savollari

1. Radikallar nazariyasining ijobiy tomonlari va kamchiliklarini izohlab bering.
2. Organik moddalar tuzilishi haqidagi hozirgi zamon nazariyasining mohiyati nimalardan iborat?
3. Kimyoviy bog‘lanishning qaysi turlarini bilasiz? Kovalent bog‘ tabiatini misollarda izohlang.
4. Uglerod atomining organik birikmalar hosil qilishidagi sp^3 , sp^2 , sp – gibridlanishning vujudga kelishi haqida nimalarni bilasiz?
5. Organik moddalardagi izomeriya hodisasining qanday turlarini bilasiz? Misollarda izohlang.
6. Karbozanjir uzilmasdan boradigan reaksiya turlariga misollar keltiring.
7. Karbozanjir uzilishi bilan boradigan reaksiyalarga qaysi reaksiyalar kiradi?
8. Radikal va ionli reaksiyalar deb qanday reaksiyalarga aytiladi? Misollar keltiring.
9. Organik reaksiyalar noorganik reaksiyalardan nimalar bilan farq qiladi?
10. Organik birikmalar tuzilishi haqidagi tiplar nazariyasi nimadan iborat? Siz qaysi tiplarni bilasiz? Misollar keltiring.

II- BOB. ALKANLAR

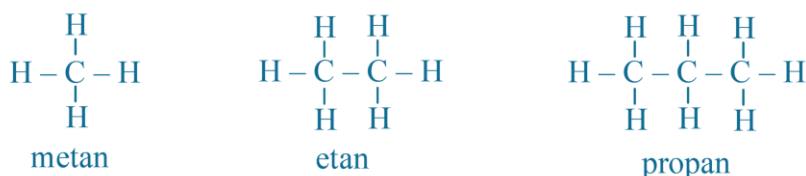
2.1. To‘yingan uglevodorodlar

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

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

To‘yingan uglevodorodlar C_nH_{2n+2} umumiy formulaga muvofiq keladigan gomologik qatorni hosil qiladilar. Bu yerda $n=1,2,3 \dots$ va h.k. butun son.

To‘yingan uglevodorodlarning izomeriyasi va nomlanishi. C_nH_{2n+2} formulada 1,2 va 3 ga teng bo‘lgan uglevodorodlar uchun faqat bitta tuzilish formulalari mavjud.

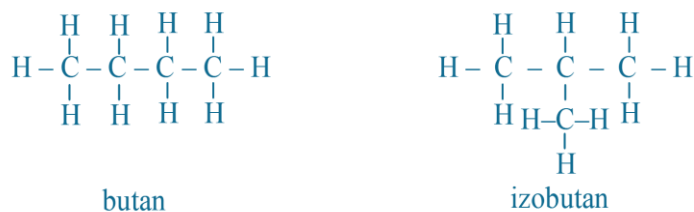


Bularning boshqa tuzilish formulalar yo‘q.



2.1-rasm. Metan, etan, propanlarning Styuard-Brigleb bo‘yicha shar-sterjenli modeli.

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



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

Izomerlarning bunchalik ko'p bo'lishligi ularning nomlashda aniq bir qoidaga amal qilishni taqozo etadi.

2.1-jadval.

To'yingan uglevodorodlardagi izomerlarning sonini oshib borishi

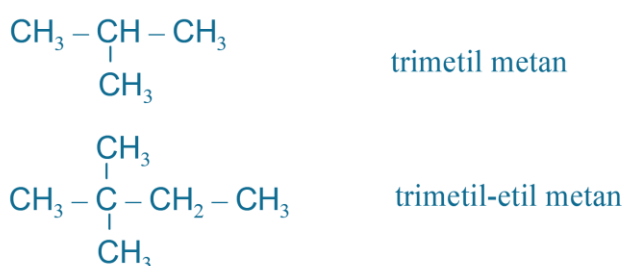
To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni	To'yingan uglevodorodlardagi uglerod atomlari soni	Izomerlar soni
1-3	1	8	18
4	2	9	35
5	3	10	75
6	5	15	4347
7	9	30	4111846763

Organik birimalarni nomlash – nomenklatura deb ataladi. Organik kimyoda uch xil – empirik (tarixiy, tasodifiy), ratsional hamda sistematik nomenklaturadan foydalaniladi.

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

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

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



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

Organik birikmalarni nomlashda eng qulay, zamonaviy nomenklatura bu **sistematik nomenklaturadir**. Bu nomenklaturaning asosiy prinsiplari 1892 yilda Jenevada kimyogarlar syezdida qabul qilingan. Keyinchalik bu nomenklaturaga 1957 va 1965 yillarda amaliy va nazariy kimyo bo'yicha Halqaro kimyogarlar

ittifoqining (IYUPAK) Parijda bo'lgan syezdlarida qo'shimchalar va o'zgartirishlar kiritildi.

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

C_5H_{12}	- pentan	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$
C_6H_{14}	- geksan	$CH_3 - (CH_2)_4 - CH_3$
C_7H_{16}	- geptan	$CH_3 - (CH_2)_5 - CH_3$
C_8H_{18}	- oktan	$CH_3 - (CH_2)_6 - CH_3$
C_9H_{20}	- nonan	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH_3$
$C_{10}H_{22}$	- dekan	$CH_3 - (CH_2)_8 - CH_3$
$C_{11}H_{24}$	- undekan	$CH_3 - (CH_2)_9 - CH_3$
$C_{12}H_{26}$	- dodekan	$CH_3 - (CH_2)_{10} - CH_3$
$C_{15}H_{32}$	- pentadekan	va x.k.

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

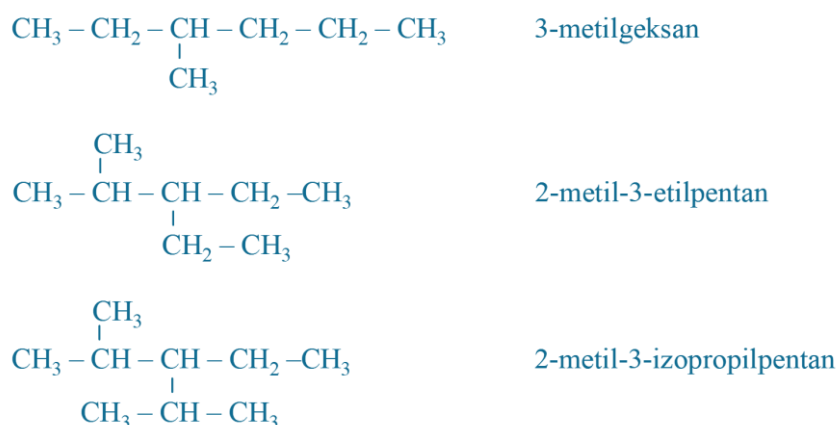
Alkil radikallar. C_nH_{2n+1} umumiy formula bilan ifodalanadi va R harfi bilan belgilanadi. Radikallar nomini tegishli to'yingan uglerod nomi oxiridagi – an qo'shimchasini – il qo'shimchasi bilan almashtirib hosil qilinadi. Metan va etandan faqat bitta radikal hosil bo'ladi:

CH_4 – metan	- CH_3 – metil
C_2H_6 – etan	- C_2H_5 – etil

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

$CH_3 - CH_2 - CH_2 -$	propil
$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} -$	izopropil
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$	butil
$CH_3 - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} -$	ikkilamch butil
$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}}{C} -$	uchlamchi butil

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



Alkanlarning olinish usullari. To‘yingan uglevodorodlarni olish usullarini uchga bo‘lish mumkin:

a) Tabiiy birikmalardan ajratib olish.

To‘yingan uglevodorodlarni $C_{11}H_{24}$ gacha bo‘lganlari neftdan va uni qayta ishlash mahsulotlaridan, tabiiy gaz, tog‘ mumi, gaz kondensatidan olinadi.

Quyi parafinlarni ajratish. Quyi parafinlarning (C_1-C_5) asosiy manbai tabiiy va yo‘ldosh gazlar, neft zavodlarida hosil bo‘ladigan gazlardir.

Tabiiy gazlar deb, gaz konlaridan olinadigan gazlarga aytiladi. Yo‘ldosh gazlar deb, neft konlaridan neftni qazib olish vaqtida ajralib chiqadigan gazlarga aytiladi.

Bu gazlarning bir qismi separatorlar yordamida ajratiladi, qolgan qismi esa neftda erigan holda qoladi va neftni stabillash jarayonida ajratiladi, ya‘ni uchuvchan komponentlarni haydab olinadi. Turli gazlar tarkibi 2.2- jadvalda ko‘rsatilgan 2.2-chi jadvaldan ko‘rinib turibdiki, tabiiy gaz asosan, metan olish uchun man‘ba bo‘lishi mumkin.

2.2- jadval

Uglevodorod gazlari tarkibi (hajm %)

Gaz	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	H ₂ va x.k.
Tabiiy gaz	70-97,5	0,1-8	0,1-4	0,001-1	0-0,3	1-15
Gaz kondensat konlaridagi gaz	75-90	3-9	1-3	0,5-1	0,5-1	1-4
Yo‘ldosh gaz						
Separatorlangandan so‘ng	35-90	4-20	3-30	2-13	1-4	0,5-11
Stabillangandan so‘ng	1-5	5-15	20-30	30-40	15-25	-

Tabiiy gaz va gaz-kondensati konlaridagi gaz tarkibi bir-biriga yaqin. C_3-C_5 parafinlarini olishda yuldosh gazlar muhim ahamiyatga ega.

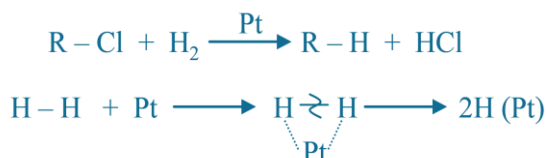
b) Sanoat usuli. Sanoatda to‘yingan uglevodorodlarni CO va vodoroddan, neftni krekinlab, to‘yinmagan uglevodorodlarga vodorod biriktirib olish mumkin.



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

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

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



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



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



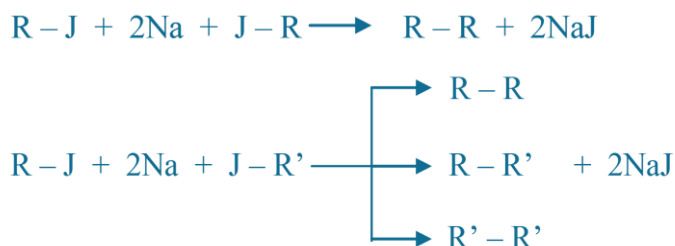
Bu reaksiya dekarboksillash reaksiyasi deyiladi.

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



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

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



Bu reaksiyaning mexanizmini rus olimi P.P.Shorigin o'rgangan bo'lib, bunga ko'ra reaksiya ikki bosqichda boradi:

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



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



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

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

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

Fizik xossalari. To'yingan uglevodorodlarning dastlabki vakillari gazsimon, C_5H_{12} dan $C_{16}H_{34}$ gacha suyuqlik, $C_{16}H_{34}$ dan boshlab esa qattiq moddalardir. Ularning molekulyar massalari ortib borishi bilan qaynash va suyuqlanish haroratlari, zichligi, nur sindirish ko'rsatkichi ortib boradi. To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan uglevodorodlar tarmoqlangan zanjir hosil qilib tuzilgan izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar.

To'yingan uglevodorodlar suvda juda kam eriydilar.

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

YaMR-spektrlarida (yadro-magnit rezonansi) to'yingan uglevodorodlardagi turli protonlar $0,5-2,0 \text{ m.d.}$ o'rtasida yutilishni namoyon qiladilar.

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

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

$C-C$ orasidagi δ -bog'lanishni uzish uchun 3500 kJ/mol energiya talab qilinadi. $C-H$ orasidagi bog'ni uzish uchun esa nisbatan katta 413 kJ/mol energiya sarf etish talab etiladi. Lekin, shunga qarmay ko'pchilik reaksiyalar $C-H$ orasidagi bog'lanishning uzilishi, ya'ni vodorodning boshqa atom yoki atom guruhlariga almashinishi hisobiga sodir bo'ladi. $C-C$ va $C-H$ orasidagi bog'lanishni uzish uchun katta energiya sarf etilishini talab etganligi uchun ularni oddiy sharoitda faqat katalizatorlar ishtirokidagina uzish mumkin. Oddiy sharoitda to'yingan

uglevodorodlarga konsentrlangan mineral kislotalar va oksidlovchilar ta'sir etmaydi (HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4).

Almashinish uchlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlarda juda oson, ikkilamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlarda sekinroq, birlamchi uglerod atomi tutgan uglevodorodlarda qiyinchilik bilan boradi. Chunki uchlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodorodning uzilishi oson. Uning uzilishi uchun 372,6 kJ/mol energiya sarf etish kifoya. Buning natijasida nisbatan barqaror uglevodorod radikali hosil bo'ladi. Birlamchi uglerod atomi bilan bog'langan vodoroni uzish uchun 423 kJ/mol energiya sarf etish kerak.

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

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



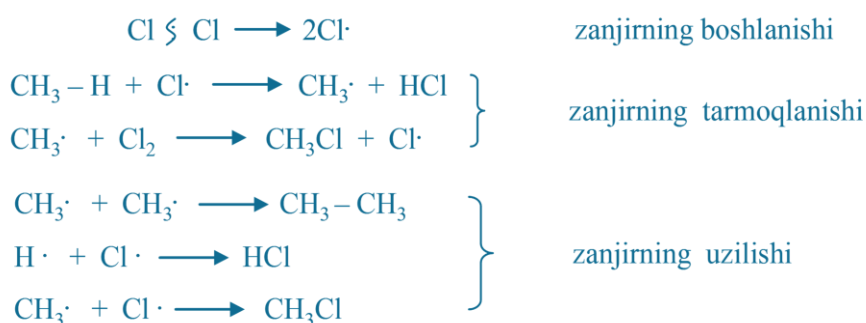
Shuning uchun bu reaksiya sanoatda deyarli qo'llanilmaydi. Ftorlash inert gazlar yoki erituvchilar ishtirokida olib borilganda uglevodorodlarning ko'p ftorli hosillarini olish mumkin. Bunda reaksiyani xavfsiz o'tkazish imkoniyatiga ega bo'linadi. Xlor to'yingan uglevodorodlarga yorug'likda, 300°C haroratda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

Masalan, metanni xlorlash reaksiyasi:

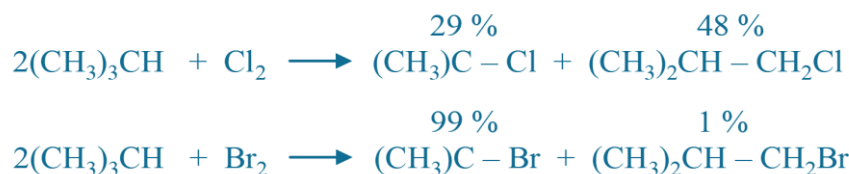


Xlorning metan bilan nur ta'siridagi reaksiyasi portlash bilan ketadi.

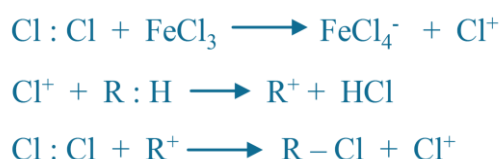
To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida (foto kimyoviy) xlorlash reaksiyasi radikal zanjirli mexanizm bilan borishi isbotlangan. N.N.Semenov metanni xlorlash reaksiyasi mexanizmi quyidagicha borishini tavsifa etgan:



Bromlash reaksiyasi xlrlashga qaraganda oson va maqsadga muvofiq yoʻnalishda boradi. Masalan, 2-metilpropanni fotokimyoviy xlrlash va bromlash reaksiyalarini taqqoslaydigan boʻlsak:



Toʻyingan uglevodorodlarni katalizatorlar – Lyuisning protonsiz kislotalari (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 va h.k.) ishtirokida xlrlash zanjirli ion mexanizmi boʻyicha sodir boʻladi:



Toʻyingan uglevodorodlarning galogenli (ayniqsa, ftorlash va xlrlash) reaksiyasi natijasida arzon sanoat mahsulotlari – erituvchilar, organik sintez uchun xom ashyolar va boshqalar olinadi.

Sulfoxlorlash va sulfooksidlash. Konsentrlangan sulfat kislota toʻyingan uglevodorodlarga oddiy sharoitda taʼsir etmaydi. Qizdirilganda esa ularni oksidlab yuboradi. Katta molekulyar massaga ega boʻlgan alkanlar tutovchi sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishishlari mumkin:



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

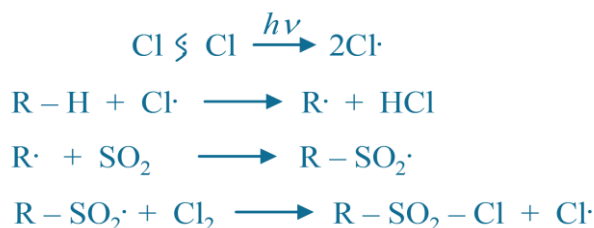
a) sulfoxlorlash



b) sulfooksidlash



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



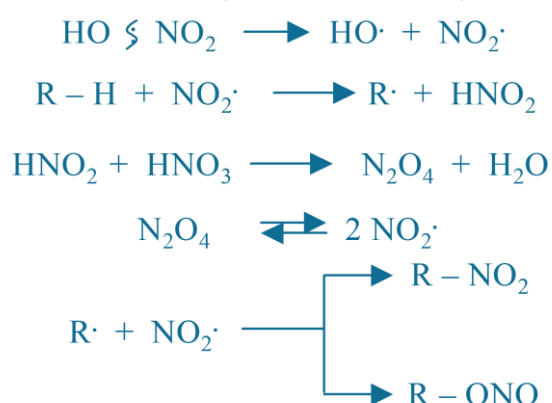
Alkansulfokislotalar va sulfoxloridlar sanoatda sintetik yuvuvchi vositalar, sirt faol moddalar olishda katta ahamiyatga ega.

Nitrolash. Konsentrlangan nitrat kislota alkanlarga past haroratda ta'sir etmaydi. Yuqori haroratda esa ularni oksidlab yuboradi. Alkanlarni nitrolash suyultirilgan (13-40% li) nitrat kislota bilan yuqori haroratda (175-550⁰C) olib boriladi (M.I.Konovalov reaksiyasi).

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

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

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



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

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

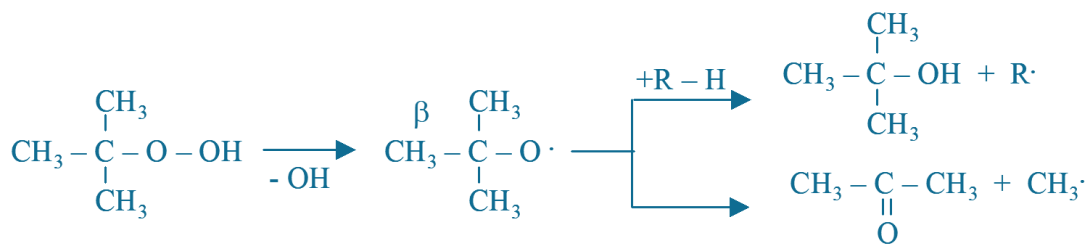
Hozirgi vaqtda alkanlarning oksidlanish jarayoni o'rganilgan. Neftdan olinadigan yuqori parafinlarni past haroratda yog' kislotalarigacha oksidlashning ahamiyati katta bo'lib, bu jarayon 150⁰C haroratda marganes birikmalari katalizatorligida olib boriladi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida turli molekulyar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

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

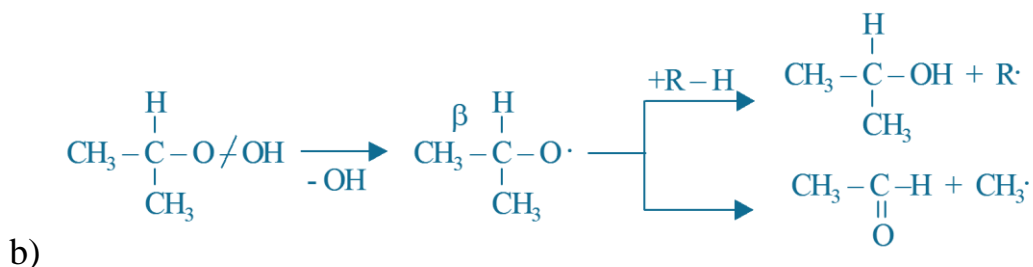
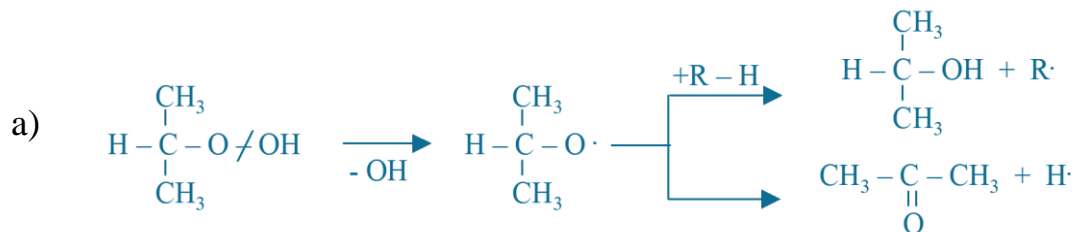


Peroksidlarning keyingi o'zgarishlari natijasida spirtlar, aldegidlar va ketonlar hosil bo'lishi mumkin. Qanday modda hosil bo'lishligi peroksidagi uglevodorod radikalining tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

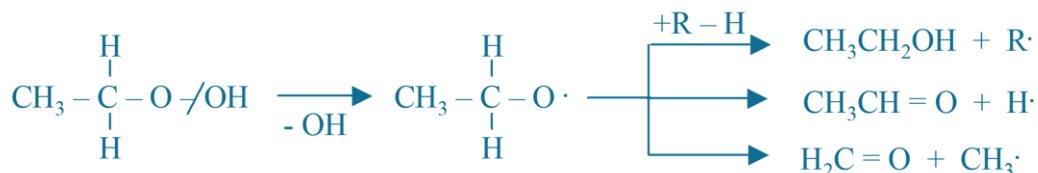
Uchlamchi alkallarning peroksidi quyidagicha parchalanishi mumkin:



Ikkilamchi alkilarning peroksidlarni past haroratda (a) spirtlar va ketonlarga, yuqori haroratda (b) esa aldegidlar va spirtlarga parchalanadilar:



Birlamchi alkilarning peroksidlari ham yuqoridagilarga o'xshash parchalanadi. Bunda β -holatdagi vodorod yoki radikal uziladi.



Aldegidlar yoki spirtlarning keyinchalik oksidlanishi natijasida kislotalar hosil bo'ladi.

Alkanlarning termik o'zgarishi (yuqori haroratda parchalanishi). To'yingan uglevodorodlar harorat ta'siriga chidamli. Metan 2000°C dan keyingina uglerod bilan vodorodga parchalana boshlaydi:



Nisbatan past harortda (1600°C) metan atsetilen va vodorodga parchalanadi:



Uglevodorodning molekulyar massasi ortib borishi bilan parchalanish harorati pasayib boradi.

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

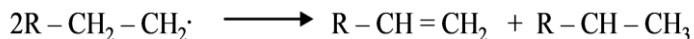


Parchalanish jarayonining mexanizmi murakkab bo‘lib, u quyidagi bosqichlar orqali o‘tadi deb faraz qilinadi.

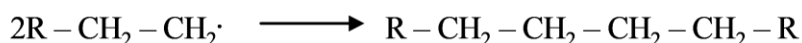
Misol uchun, $R - CH_2 - CH_3$ uglevodorodni parchalanishini ko‘radigan bo‘lsak, unda dastlab $-CH_3$ guruhdan vodorod ajralib chiqadi.

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

Radikallarning birikishi:

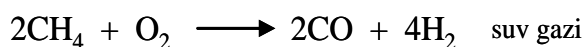
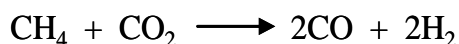


Qayta guruhlanish (disproporsiyalanish):



va h.k.

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



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

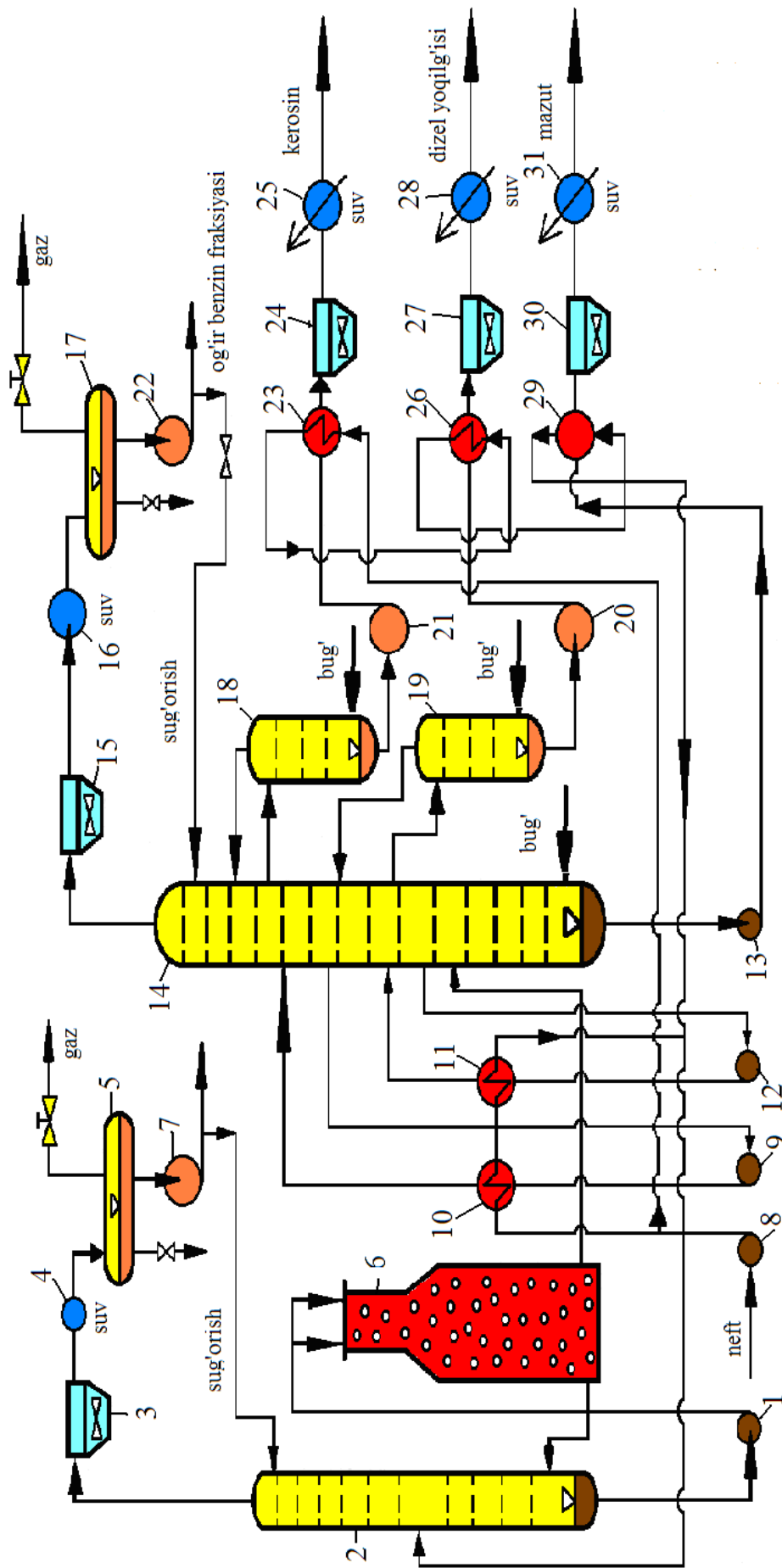
Neft va gazni qayta ishlash. To‘yingan uglevodorodlarning asosiy tabiiy manbalaridan biri bo‘lgan neftning tarkibi uning joylashgan geografik o‘rniga bog‘liq.

Shunday bo‘lsada, barcha neftlar oddiy haydashda quyidagi fraksiyalarga ajraladi; gaz fraksiyasi, benzin, reaktiv yonilg‘i, kerosin, dizel yonilg‘isi, surkov moylari, parafin, gudron (2.2.-rasm).

Gaz fraksiyasi - qaynash harorati 40°C gacha bo‘lgan, tarkibida normal va tarmoqlangan C_5 gacha zanjirga ega alkanlar aralashmasi bo‘lib, asosan propan va butandan iborat. (Tabiiy gaz manbalarining tarkibi esa asosan metan va etandan tashkil topadi).

Aviatsiya benzini - qaynash harorati $40-180^{\circ}\text{C}$ gacha bo‘lgan C_6-C_{10} tarkibli normal va tarmoqlangan alkanlar, shuningdek, sikloalkanlar va alkilbenzollar aralashmasidan iborat. Benzin tarkibida 100 dan ortiq individual moddalar borligi aniqlangan.

Reaktiv yonilg‘i - qaynash harorati $150-280^{\circ}\text{C}$ bo‘lgan uglevodorodlar aralashmasidan tashkil topadi.



2.2-rasm. Neftni atmosferali haydash qurilmasi texnologik sxemasi: 1, 7-9, 13, 20-22 – nasoslar; 2, 14 – rektifikatsion kolonnalar; 3, 15, 24, 27, 30 – havoli sovutgichlar; 4, 16, 25, 28, 31- sovutgichlar; 10, 11, 23, 26, 29 - issiqlik almashtirgichlar; 5, 17 – gazseparator-suv ajratgichlar; 6 - pech; 18, 19 - bug'latuvchi kolonnalar;

Kerosin - qaynash harorati 110-300°C bo'lgan C₇-C₁₄ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Dizel yonilg'isi - qaynash harorati 200-330°C bo'lgan C₁₃-C₁₈ tarkibli uglevodorodlar aralashmasidir. Odatda katta miqdordagi dizel yonilg'isi krekinga uchratilib, kichik molekulyar massali alkan vaalkenlar olinadi.

Surkov moylari- (qayn.T. 340-400°C) C₁₈-C₂₅ tarkibli uglevodorodlardan iborat.

Parafin - (qayn.T. 320-500°C) tarkibi C₁₈-C₂₅ uglevodorodlaridan iborat bo'lib, ulardan vazelin ajratib olish mumkin.

Neftni haydashdan keyin qolgan qoldiq asfalt yoki gudron deb ataladi.

Neft tarkibida uglevodorodlardan tashqari tarkibida O-, S-, N-atamlari tutgan boshqa sinf birikmalari ham uchraydi. Hozirda mavjud nazariyaga ko'ra neft o'simlik va hayvon qoldiqlarining o'zgarish mahsulidir. Bunazariya neft namunalarida porafin qoldiqlari, o'simlik va hayvon steroidlari, planktonlarda uchraydigan organik birikmalar topilganligi bilan izohlanadi. Neft kimyoviy jihatdan boy tabiiy manba bolishiga qaramasdan, uning asosiy qismi yonilg'i ishlab chiqarishga sarflanadi.

Motor yonilg'isi. Ichki yonuv dvigatellarining quvvatini oshirish maqsadida silindrdagi yonilg'ining siqilish darajasini oshirishga harakat qilinadi. Odatda, dvigatel ichida yonilg'ining muddatidan oldin alanganishi - detonatsiya kuzatiladi. Bu esa motor quvvatini kamaytiradi va uni tez ishdan chiqaradi. Bu yonilg'i tarkibidagi uglevodorodlar tuzilishining har xil ekanligi bilan izohlanadi. Normal tuzilishdagi uglevodorodlar ichki yonuv dvigatelida yonishi bo'yicha eng past ko'rsatkichga ega.

Izooktan qattiq siqilganida ham qiyin oksidlanadi va uning detonatsiyaga chidamliligi shartli ravishda 100 deb qabul qilingan. n-geptanning yonishi yuqori darajada siqilmagan holda ham detonatsiyabilan sodir bo'ladi, shuning uchun uning detonatsiyaga chidamliligi 0 gateng. Detonatsiyaga moyilligi katta bo'lgan geptan past ko'rsatkichli yonilg'i standarti sifatida qabul qilingan. Uglevodorod qanchalik ko'p tarmoqlangan bo'lsa, uning silindr ichida siqilishi yaxshi bo'ladi va detonatsiya bermasdan sekin yonadi. Sifatlimotor yonilg'isi standarti sifatida antidetonatsiya xususiyatiga ega bo'lgan 2,2,4-trimetilpentan (izooktan) qabul qilingan. Izooktanning n-geptan bilan turli nisbatlardagi aralashmasi xossalari o'rgangan holda benzinning sifati baholanadi. Agar aralashma 70% izooktandan iborat bo'lsa, benzinning oktan soni 70 deyiladi.

Antidetonatorlar- benzinning antidetonatsiya (detonatsiyaga chidamlilik) xususiyatlarini oshirish uchun qo'shiladigan moddalardir. Masalan, tetraetil qo'rg'oshin (Pb(C₂H₅)₄) samarali antidetonator sifatida ishlatilgan. U benzina 3.3mg/kg gacha qo'shiladi. Lekin Pb(C₂H₅)₄ qo'shilgan benzin va uning yonish mahsulotlari juda zaharli. U organizmga nafas yo'llari va teri orqali o'tib to'planadi. Uning zaharli ta'siri tez namoyon bo'lmaydi, ammo vaqt o'tib uning og'ir oqibatlar yuzaga chiqadi. O'tkir zaharlanishda ko'rish va eshitish gallyutsinatsiyalari, ishtaha yo'qolishi, uyqusizlik va b., xronik zaharlanish esa og'ir nerv va asabiy holatlarga olib keladi. Hozirda zaharliligi kam bo'lgan yangi antidetonatorlar topilgan (masalan, C₃H₅Mn(CO)₅ marganes siklopenta-

dienilpentakarbonili). Ularni qollash orqali oktan soni 135bo'lgan benzin olish mumkin. Tarkibida metall bo'lmagan antidetonatorlar izlash muhim ekologik ahamiyatga ega.

Yonilg'ini sinash. Yonilg'ining detonatsiyaga chidamliligi to'liqo'lchamdagi yoki maxsus bir silindrli avtomobil yurituvchisida sinovdan o'tkaziladi. To'liq o'lchamdagi yurituvchida amaldagi oktan soni (AOS)to'xtab turgan avtomobilda, harakatdagi avtomobil bilan esa yo'ldagi oktan soni (YOS) aniqlanadi. Maxsus bir silindrli uskunalarda oktansonini aniqlash ikki usulda amalga oshiriladi: 1. Nisbatan qattiq (motor)usuli. 2. Qattiqligi kam (tadqiqot) usuli. Tadqiqot usulida aniqlangan yonilg'ining oktan soni odatda motor usulida aniqlanganidan yuqoribo'ladi. Oktan sonini aniqlashda aniqlik tashkil qiladi (aniqlikning takrorlanishi). Masalan biror uskunada benzinning oktan soni 93 debaniqlangan bo'lsa, boshqa uskunada barcha talablarga rioya qilinibaniqlansa ham 92ni tashkil etishi mumkin. Bu qiymatlarning har birianiq va to'g'ri hisoblanadi.

Motor usulida oktan sonini (MOS) aniqlash ham yuqoridagi kabi amalga oshiriladi, ammo tirsakningchastotasi 900ayl/daq bo'lib, aralashma dastlab qizdiriladi. Uning qiymatiTOS qiymatidan kam bo'ladi va benzinning yuqori siqilishdagi o'zinitutishini ko'rsatadi. Zamonaviy etillanmagan benzinlamin (AI-80, AI-91,AI-95 va AI-98) oktan soni faqat TOS usulida aniqlanadi.

A-avtomobil, I-tadqiqot usuli.Benzin navida "I" belgi bo'lmasa oktan soni MOS usulida aniqlanganbo'ladi.

A-80 benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini.Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi, etillanganida Pb miqdori0.15g/l va etillanmaganida 0.013g/l dan oshmaydi. Oltingugurt miqdori 0.05% gacha bo'ladi. Zichligi 0.755g/ml. MOS 76, TOS 80. (ilgari A-76 navli benzin bo'lgan, MOS 76).

A-92 benzin - oddiy sifatdagi avtomobil benzini. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi. Etillangan va etillanmagan turlarida Pb, S miqdorlari A-80 bilan bir xil. Zichligi 0.77g/ml dan oshmaydi. MOS 83, TOS 92.

AI-91 benzin - oddiy sifatdagi avtomobilbenzini. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi. Etillanmagan holda ishlab chiqariladi, Pb miqdori 0,013 g/l, S miqdori 0.1% dan oshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 82.5, TOS 91.

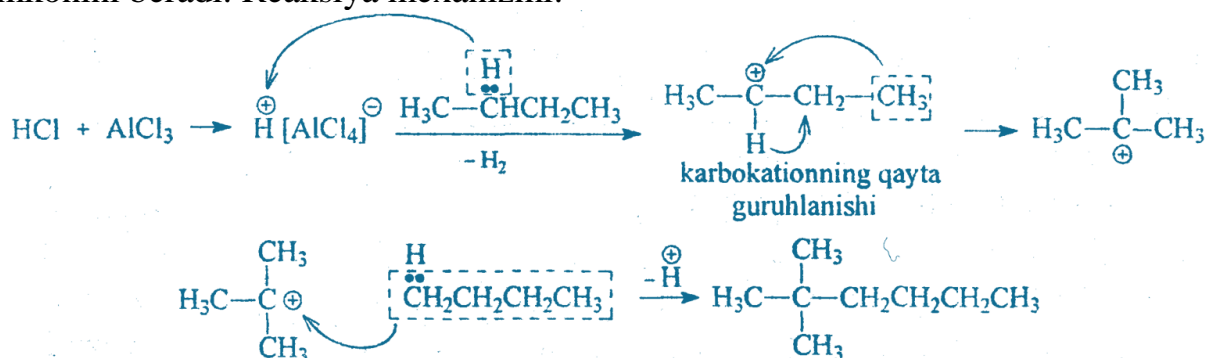
AI-93 benzin - oddiy sifatdagi avtomobilbenzini. Etillangan AI-93 yumshoq rejimdagi katalitikriforming benzini asosida toloul va alkilbenzollar qo'shibtayyorlanadi. Bug' bosimini oshirish uchun neftni to'g'ridan-to'g'ri haydash fraksiyasi (qayn.T. 62°C gacha) yoki butan-butilen fraksiyasi qo'shiladi. Etillanmagan AI-93 neftning qattiq rejimdagi katalitik riformingi benziniga alkilbenzollar, izopentan va butan-butilen fraksiyalari qo'shib tayyorlanadi. Antidetonatorlar qo'shiladi. Etillangan (sarg'ish-qizil tusli) AI-93 tarkibida Pb miqdori 0.37g/l va etillanmaganida Pb miqdori 0.013g/l, S miqdori 0.1% danoshmaydi. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85, TOS 93.

AI-95 benzin - yuqori sifatli avtomobil benzini. Yengil distillyat xom ashyoning katalitik kreking benzini asosida izoparafinar, aromatic komponentlar va gaz benzini qo'shib tayyorlanadi. Detonatsiyaga qarshi qo'shimchalar tutadi. Etillanmagan holda ishlab chiqariladi, Pb miqdori 0.013g/l. Zichligi meyorlanmaydi. MOS 85, TOS 95.

Raketa va dizel dvigatellari uchun normal tuzilishdagi uglevodorodlar qimmatbaho yonilg'i hisoblanadi. Ular eng kamalanganish haroratiga ega. Bu sifat setan soni bilan tavsiflanadi. n-C₁₆H₃₄ uglevodorodi uchun setan soni - 100, 1-metilnaftalinniki esa 0. Sintin va neftning benzin fraksiyalari tarkibidagi normal vatarmoqlangan tuzilishdagi uglevodorodlarni ajratish usullari taklifetilgan. Ulardan biri klatrat ajratish usuli deb ataladi.

Neft krekingi. Neftni birinchi qayta ishlash usuli uni haydash hisoblanadi. Bunda turli yoqilg'ilar olinishi yuqorida ko'rib o'tildi. Neftni ikkilamchi qayta ishlash usuli - neft yuqori fraksiyalarining krekingi hisoblanadi. Bu usul benzirining unumi va sifatini oshirishda kata ahamiyatga ega.

Katalitik kreking alyumosilikat katalizatorlari ishtirokida uzun zanjirli uglevodorodlardan qisqa zanjirli alkan va alkenlar, shuningdek, tarmoqlangan zanjirli alkanlar olish imkonini beradi. Katalitik krekingda dastlab hosil bo'lgan karbokationlar nisbatan barqaror, ko'ptarmoqlangan alkan hosil qiluvchi karbokationlarga qayta guruhlanadi. Buoktan soni yuqori bo'lgan benzin olish imkonini beradi. Reaksiya mexanizmi:



Neftni oddiy haydash orqali 20% benzin olinsa, krekinglash orqali 80% benzin olishga erishiladi. Katalitik krekingda etilen, propilen, butilen, benzol, toluol, ksilol kabi kimyo sanoatining muhim xom ashyolari ham hosil bo'ladi. O'zbekistonda Sho'rtangaz, Muborak, Uchquduq kabi tabiiy gaz vauni qayta ishlash mahsulotlari olinadigan korxonalar faoliyat ko'rsatmoqda. Avtomobillar yonilg'isi sifatidasiqilgan gaz (metan yoki propan) ishlatiladi.

Tabiiy gazni katalitik krekinglash ham muhim ahamiyatga ega. Shu usulda metandan (1500°C) atsetilen, etandan etilen, propandan esa propen olinadi. Reaksiyalar 400-600°C haroratda, Pt, Ni, Al₂O₃, Cr₂O₃ katalizatorlari ishlatish bilan olib boriladi.

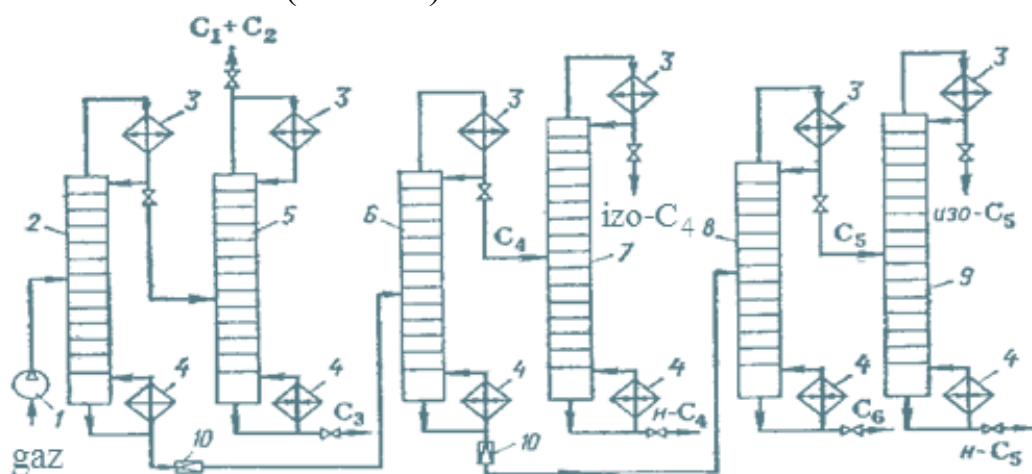
Petroley efiri - (qayn.T. 40-70°C va 70-90°C) pentan, geksan va geptan aralashmasi bo'lib, erituvchi sifatida va kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladi.

Sho'rtangaz kimyo majmuasida Muborak gazni qayta ishlash zavodida tabiiy gazdan propan-butan aralashmasi olish majmuasi barpo etildi. Zavoddayiliga 12 mid. m³ gaz qayta ishlanib, 258 ming t suyultirilgan gaz va 125 ming t gaz kondensati ishlab chiqarilmoqda. Zavodda siquv-kompressor stansiyasi, seolit yordamida quritish va propan-butan olish texnologik qurilmalaridan iborat gazni qayta ishlash tizimi ishlatiladi. Majmuaning 3ta texnologik tizimi bir kecha-kunduzda 705 t propan-butan aralashmasi ishlab chiqarish imkonini beradi. Shunday qurilmalar "Sho'rtanneftgaz" unitar sho'ba korxonasi va "Sho'rtan

gazmahsulot” qo‘shma korxonasida ham mavjud. Sho‘rtan gaz-kimyomajmuasi (ShGKM) 2001 yil 20 dekabr kuni O‘zbekiston Prezidenti I.A.Karimov tomonidan ochilgan.

Gazlarni fraksiyalarga ajratish moslamalari. Yo‘ldosh gazlarni ajratish uchun absorbsiya, adsorbsiya, kondensatsiya va rektifikatsiya usullaridan foydalaniladi. Ularni orasida eng ko‘p qo‘llaniladigan rektifikatsiya bo‘lib, bu usul yordamida 2-4 MPa bosim ostida sovuqda yo‘ldosh gazlar individual komponentlarga ajratib olinadi.

Metan, etanni boshqa uglevodorodlardan ajratishda past xaroratdagi rektifikatsiya bilan adsorbsiya usuli birgalikda qo‘llaniladi. Yo‘ldosh gazlarni qayta ishlash korxonalarida gazlarni ajratish uchun gaz fraksiyalovchi qurilmalardan foydalaniladi. Bu qurilmalar 6-10 kolonnadan iborat bo‘lib, ulardagi tarelkalarining miqdori 400 dan 700 gacha etadi. C_1-C_5 uglevodorodlarini ajratish sxemasi bilan tanishamiz (2.2-rasm).



2.2-rasm. C_1-C_5 uglevodorodlarini ajratish texnologik sxemasi: 1- kompressor; 2,5,6,7,8,9-rektifikatsiya kolonnalari; 3-deflegmatorlar; 4- qaynatkichlar; 10- drossel ventili.

Yo‘ldosh gaz 1 kompressorda suv yordamida sovutilgandan so‘ng 2 rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi, u yerda C_1-H_3 uglevodorodlar ajratiladi. Flegma hosil qilish uchun 3- deflegmatorda sovutish vositasi sifatida suv yoki qaynovchi propandan foydalaniladi. Engil fraksiya 5 kolonnada rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi. U yerda flegma hosil qilish uchun sovutish siklida qaynovchi propandan foydalaniladi. Kolonnaning yuqori qismidagi mahsulot gaz, qoldiqqismida esa suyuq propan qoladi.

C_4-H_6 dan iborat og‘ir fraksiya 2 kolonnadan 0,8 MPa bosim ostida 6 kolonnaga yuboriladi va u yerda C_4 fraksiya haydaladi va 7 kolonnaga rektifikatsiya jarayoniga yuboriladi. Natijada 98% (mass) n- va izobutan fraksiyalari hosil bo‘ladi. 6-kolonnadagi kub suyuqligi 0,3 MPa bosimgacha drossellanadi va rektifikatsiyalanishi uchun 8-kolonnaga keladi. U yerda C_5 uglevodorodlar boshqalaridan ajratiladi. 9-rektifikatsiya kolonnasida esa C_5 fraksiyalar n-pentan va izopentanga ajratiladi. Pentan va butanlar izomerlarini qaynash haroratsi bir- biriga yaqin bo‘lganligi sababli, ularni ajratish uchun kolonnalarga 100-180 tarelka o‘rnatiladi.

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

Nazorat savollari

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

III- BOB.ALKENLAR

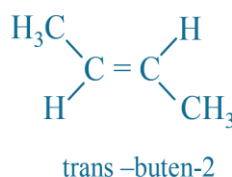
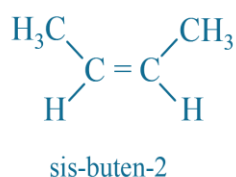
3.1. To'yinmagan uglevodorodlar

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

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

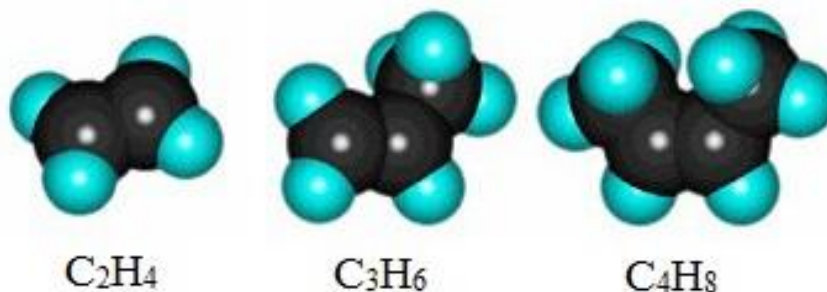
Etilen uglevodorodlari C_nH_{2n} umumiy formulaga bo'ysunadigan gomologik qatorni hosil qiladilar. Bu yerda $n \leq 2$ shartni qoniqtirishi kerak. Ularning gomologik qatori etilendan boshlanadi.

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



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

Etilen uglevodorodlarini ham uch xil nomenklaturada nomlash qabul qilingan. Empirik nomenklatura bo'yicha nomlaganda to'yingan uglevodorodlar nomi oxiridagi - an qo'shimchasini - ilen qo'shimchasiga almashtirib hosil qilinadi:



3.1.1-rasm. Etilen, propilen va butilenlarning Styuard-Brigleb bo'yicha sharsterjenli modeli.

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



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

3.1.1-jadval.

Etilen uglevodorodlarining nomlash usullari

Alkenlarning formulasi	Emperik nomenklaturadagi nomi	Rawional nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	etilen	etilen	eten
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	propilen	metiletilen	propen
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	butilen	etiletilen	buten-2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	psevdobutilen	sim-dimetiletilen	buten-1
$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_3$	izobutilen	nosim-dimetiletilen	2-metilpropen-1

Etilendan bitta vodorodni tortib olish natijasida hosil bo'lgan qoldiq $\text{CH}_2=\text{CH}-$ vinil, propilendan hosil bo'ladigan qoldiq $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ni allil deb ataladi.

Sistematik nomlash bo'yicha:

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



propenil-2



propenil-1

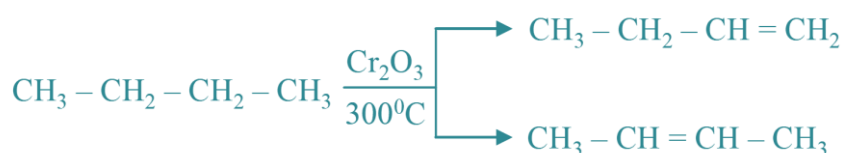


1-metiletlenil,
izopropenil

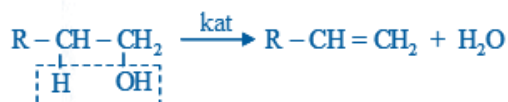
Olinish usullari. Etilen uglevodorodlari neft tarkibida uchraydi. Neft tarkibidan C_6H_{12} dan $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ gacha bo'lganlari ajratib olinadi.

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

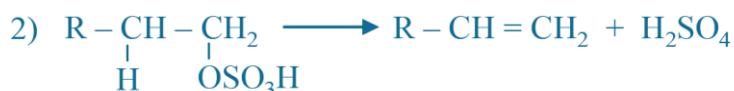
Sanoatda etilen uglevodorodlari asosan to'yingan uglevodorodlardan vodorodlarni tortib olish (degidrogenlash) orqali olinadi. Bu jarayonda katalizator sifatida xrom oksidi ishlatiladi:



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

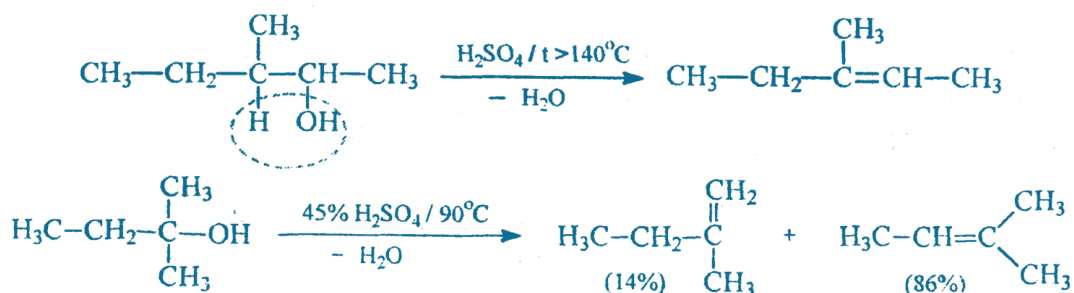
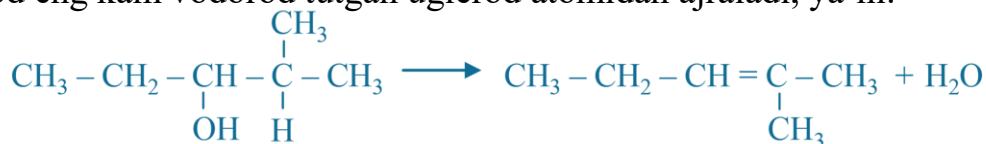


Katalizator sifatida suvni tortib oluvchi vositalar – sulfat va fosfat kislotalar, kaliy bisulfat, fosfor-(V)-oksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar jarayon bug‘ fazada o‘tkaziladigan bo‘lsa, katalizator sifatida alyuminiy oksidi ishlatilishi mumkin. Jarayon sulfat kislota katalizatorligida o‘tkazilganda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



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

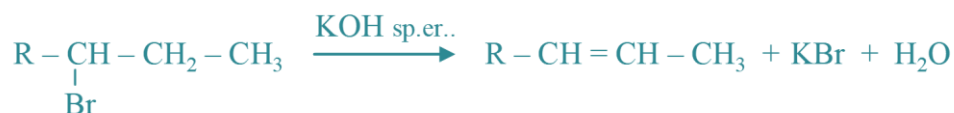
Spirtlardan suvning ajralib chiqishi Zaysev qoidasiga binoan boradi, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajraladi, ya’ni:



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

Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning galogenli hosilalaridan galoid vodorodni tortib olish orqali ham olish mumkin. Bunda galoid vodorodni tortib oluvchi vosita sifatida quruq ishqorning spirtidagi eritmasi, uchlamchi amin, xinolin va boshqalardan foydalaniladi. Galoidli hosila sifatida yodli yoki bromli

hosilalari ishlatilganda yaxshi natija olinadi. Xlorli hosilalar bilan jarayon qiyinchilik bilan boradi:



Etilen uglevodorodlarini uglevodorodlarning ikki galogenli hosilalaridan ham olish mumkin:

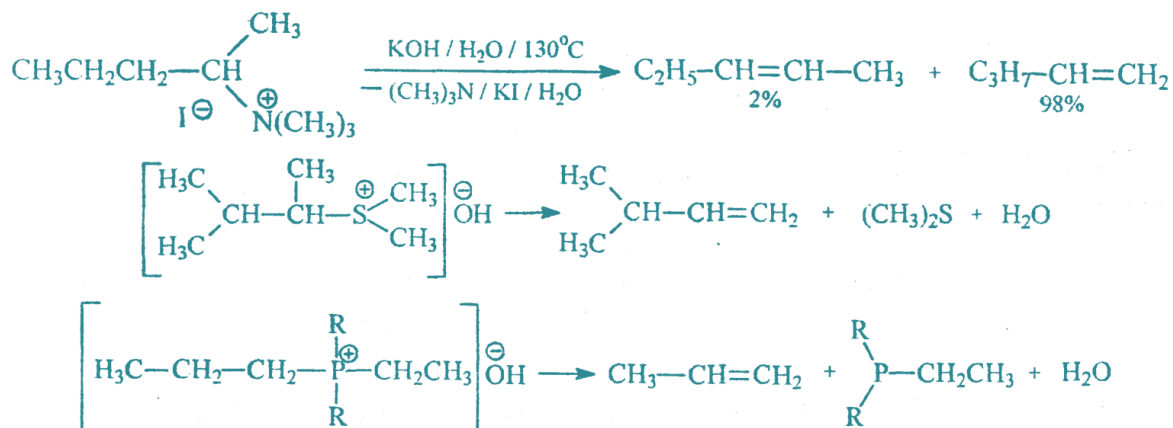


Lekin bunda hosil bo'lgan etilen uglevodorodlari rux galogeni ishtirokida izomerlanishi mumkin. Shuning uchun rux kukuni o'rniga bu jarayonlarda ikki valentli xrom tuzlari, natriy yodid va boshqalardan foydalaniladi.

Etilen uglevodorodlarini atsetilenga palladiy katalizatorligida vodorod biriktirib olish mumkin:



To'rtlamchi ammoniy, sulfoniy va fosfoniyl tuzlari eliminirlanishida esa kamroq almashgan alken hosil bo'ladi (Gofman qoidasi):



Etilen uglevodorodlarini biz yuqorida ko'rib chiqqan usullardan boshqa yana bir necha usullar bilan: sirka kislotasi efirlarini yuqori haroratda parchalab, karbon kislotasi efirlaridan, Wittig reaksiyasi yordamida va boshqa usullar bilan olish mumkin.

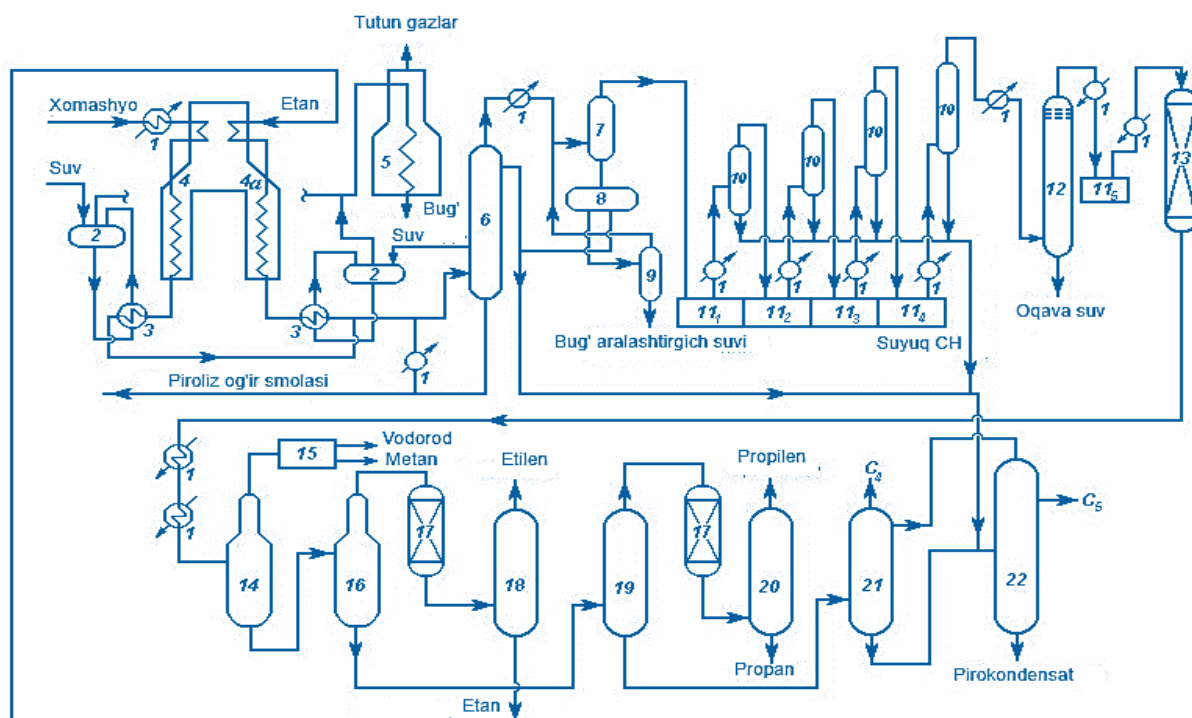
Etanni pirolizlab etilen olish texnologiyasi.

Termik krekingning qat'iy shakli bo'lgan piroliz jarayonining maqsadi – tarkibida cheksiz ko'p uglevodorod gazlarning bo'lgani, birinchi navbatda etileni bor bo'lganini olishdir, shuning uchun bu qurilma ko'pincha etilen qurilmasi deyiladi. Jarayon yana propilen yoki butilen va butadiyenning maksimal chiqishiga yo'naltirilgan bo'lishi mumkin.

Piroliz yordamida olinadigan etilen oksidi plastmassa va polimerlar ishlab chiqarishga ketadi. Piroliz jarayonida hosil qilinadigan polipropilen asosan polipropilen, akrilonitril va butadiyen ishlab chiqarish uchun qo'llaniladi.

Piroliz jarayoni uchun xom ashyo sifatida uglevodorod gazlari yengil benzol fraksiyalari, gazkondensati, katalitik reforming rafinati, kerosin va gazoyl

fraksiyalari xizmat qiladi. Xom ashyoni tanlovi piroliz maqsadiga qarab aniqlanadi, shuningdek xom ashyoning arzonligi, uning miqdori, qiymati, shuningdek jarayonning iqtisodiy ko'rsatkichlari ham aniqlanadi. Xom ashyo sifati va qurilmaning texnologik rejimi piroliz mahsulotlarining chiqishiga bog'liq.

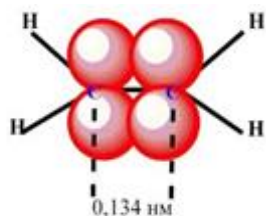
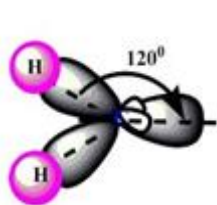


3.1.2-rasm. Etanni pirolizlab etilen olish texnologik sxemasi

1-issiqlik almashtirgich; 1,1-nasos, 2-saturator; 3-Toblash bug'latish apparati; 4-piroliz pechi; 5-yig'gich; 6-kolonna; 7-separator; 8-omcтойник; 9-bug'latish kolonnasi; 10-separator; 11-kompressor; 12-tozalash uchun kolonna; 13-quritish kolonnasi; 14-demetanizator; 15-sovutgich; 16-etan va etilen kolonnasi; 17-gidriqlash reaktori; 18-deetanizator; 19-propan propilen kolonnasi; 20-depropaniztor; 21-debutanizator; 22-depentanizator; 23-vodorodni tozalash qurilmasi.

Fizik xossalari. Gomologik qatorning dastlabki to'rt vakili gazsimon C_5H_{10} dan to $C_{12}H_{24}$ gacha suyuqlik, qolganlari qattiq moddalardir.

Etilen molekulasining tuzilishi



$E_{CB} C-C$ 348 kJ/mol σ – bog';
 $E_{CB} C-C$ 272 kJ/mol π – bog';
 $C-C$ σ – bog' uzunligi 0,154 nm;
 $C-C$ π – bog' uzunligi 0,134 nm.

To'g'ri zanjir hosil qilib tuzilgan olefinlar tarmoqlangan zanjirli izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar. Sis-izomerlari trans-izomerlariga nisbatan yuqori haroratda qaynaydilar. Olefinlarning zichligi birdan kichik, lekin tegishli parafinlarnikidan katta. Olefinlar suvda oz eriydilar, lekin ularning eruvchanligi parafinlarnikiga qaraganda yuqori. Ular ayrim og'ir metallar tuzlari eritmalarida (Cu_2Cl_2 , Pt va h.k.) yaxshi eriydilar va ular bilan kompleks birikmalar hosil

qiladilar. Ular uchun infraqizil spektrlar xarakterili bo‘lib, vinil guruhidagi qo‘shbog‘ning valent tebranishlari 1050 cm^{-1} da C – H – bog‘lanishning deformatsiya tebranishi 920 va 980 cm^{-1} da namoyon bo‘ladi. Olefinlar ultrabinafsha nurlarni $190\text{-}200\text{ nm}$ li to‘lqin uzunligida yutadilar. Yadro-magnit rezonansi spektrlari olefinlar uchun xarakteril bo‘lib, olefin protonlari $4,5\text{-}6,0$ m.u. da xarakterli signal beradi.

3.1.2-jadval

Ba’zi alkenlarning xossalari

Molekulyar formulasi	Nomi	Tuzilishi	Suyuq.T., °C	Qayn.T., °C
C_2H_4	Eten (etilen)		-169	-104
C_3H_6	Propen (propilen)		-186	-47
C_4H_8	Buten-1		-130	-6
C_4H_8	<i>sis</i> -Buten-2		-139	4
C_4H_8	<i>trans</i> -Buten-2		-105	1
C_4H_8	2-Metilpropen (izobutilen)		-140	-7

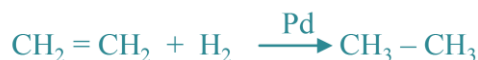
Dastlabki alkenlar (etilen, propilen, butilen) - gazlar, tarkibidagi uglerod atomlari soni C_5 dan boshlab oson qaynaydigan suyuqliklar, C_{18} dan keyingilari esa qattiq moddalardir. Molekulyar massalari ortib borishi bilan suyuqlanish va qaynash haroratlari ham ortadi. Etilen va propilen tutovchi yorug‘ alanga berib yonadi. Alkenlar kam qutbli, ammo oson qutblanuvchan birikmalardir.

Kimyoviy xossalari. Etilen uglevodorodlarining tuzilishida qo‘shbog‘lar bo‘lganligi sababli ular uchun turli molekulalarni biriktirib olish jarayonlari xosdir. Birikish sp^2 -gibridlangan holatdagi uglerod – uglerod orasidagi π -bog‘lanishning uzilishi hisobiga sodir bo‘ladi. Olefinlar almashinish reaksiyalariga ham kirisha oladilar. Almashinish qo‘shbog‘ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

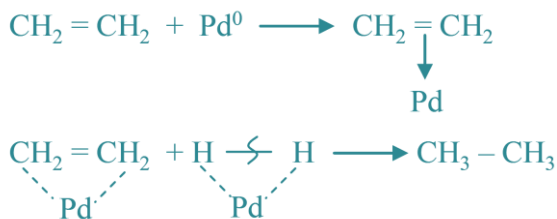


Birikish reaksiyalarida qo‘shbog‘ elektronlarining donori hisoblanganligi sababli, bu reaksiyalar asosan elektrofil birikish mexanizmi bo‘yicha sodir bo‘ladi.

Etilen uglevodorodlarining muhim kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz. Alkenlar vodorodni foqat Pt, Pd, Ni kabi katalizatorlar ishtirokida biriktirib oladilar:

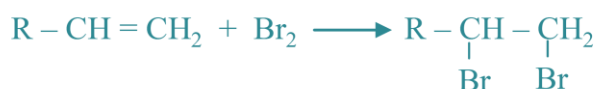


Bunda etilen uglevodorodi katalizator yuzasida yutilib π -bog‘larning uzilishi osonlashadi. Vodorod ham katalizator yuzasida yutiladi, natijada H – H orasidagi bog‘lanish bo‘shashadi.



Etilenning gomologlari etilenga qaraganda vodorodni oson biriktirib oladilar.

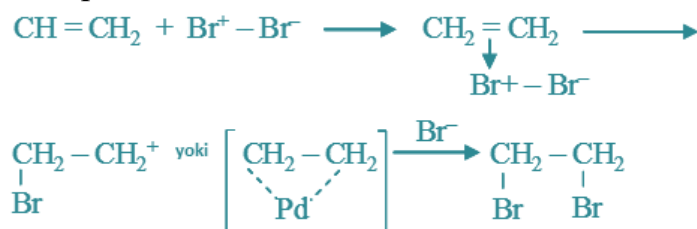
Galogenlash. Olefinlar galogenlarni oson biriktirib oladilar:



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

Etilen uglevodorodlariga galogenlarning birikish reaksiyasi qo‘shbog‘ borligini ko‘rsatuvchi sifat reaksiyasi bo‘lib xizmat qiladi. Galogenlarni etilen uglevodorodlariga ionli mexanizm bo‘yicha birikishi elektrofil birikish mexanizmi bo‘yicha boradi.

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



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

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



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

unki nosimmetrik tuzilishga ega bo‘lgan etilen uglevodorodlarida elektron bulutining zichligi quyidagi ko‘rinishda siljigan bo‘ladi:



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

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



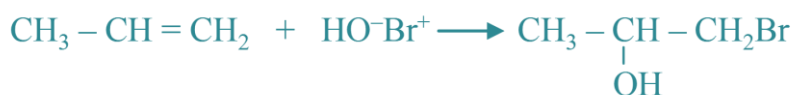
Bu radikal chekkadagi uglerod atomiga borib birikadi, chunki bunda nisbatan barqaror oraliq modda hosil bo'ladi:



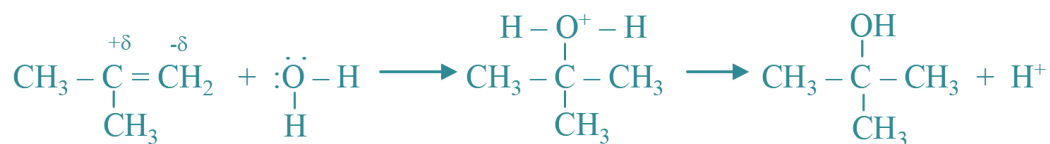
Bu oraliq modda reaksiyani davom ettirib oxirgi moddani hosil qiladi:



Gipogalogenlash. Olefinlarga gipogalogenlarning birikishi ham Markovnikov qoidasiga nisbatan boradi:



Suvning birikishi. Olefinlar katalizator ishtirokida suvni biriktirib, bir atomli spirtlarni hosil qiladilar.

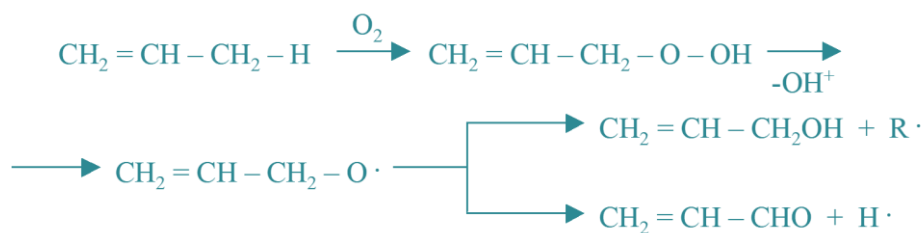


Katalizator sifatida odatda konsentrlangan sulfat kislota ishlatilari. Bunda jarayon karbokationli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi, ya'ni olefin molekulasida qanchalik tarmoqlangan bo'lsa, reaksiya shunchalik oson boradi va sulfat kislotaning konsentratsiyasi shunchalik past bo'ladi. Masalan, etilenga suvni biriktirishda 96-98%-ni, propilenga suvni birikishida 75-80%-li sulfat kislota ishlatilsa, izobutilen suvni 34-50%-li sulfat kislota ishtirokida oson birikib oladi.

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

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

Olefinlar havo kislorodi bilan katalizatorlar (vismut, molibden, vanadiy oksidlari) ishtirokida yuqori harorat (380-450°C) da oksidlanishi natijasida to'yinmagan spirtlar, karbonilli birikmalar va kislotalar hosil bo'ladi. Masalan, propenning oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



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

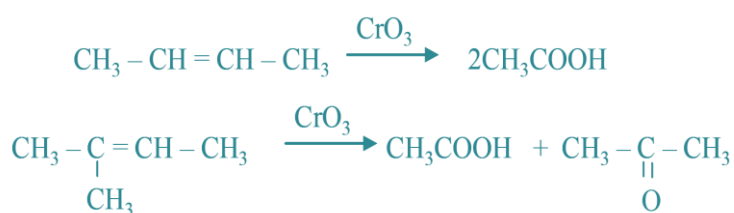
Kaliy permanganatning suvdagi eritmasi olefinlarni ikki atomli spirtlarga oksidlaydi:



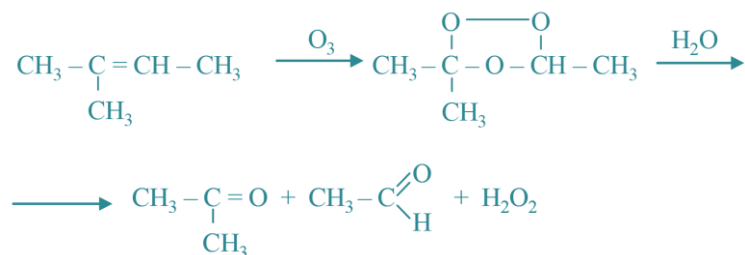
Reaksiya mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



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



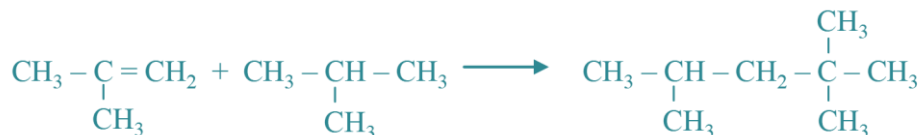
Ozonlash reaksiyasi. Bu reaksiya olefinlarning tuzilishini aniqlashda katta ahamiyatga ega. Olefinlarga ozon bilan ta'sir etilganda ozon qo'shbog'ga borib birikib ozonidlarni hosil qiladi. Ozonidlar beqaror birikmalar bo'lib, salgina tashqi ta'sir etishi natijasida portlaydilar. Ularga suv bilan ta'sir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



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

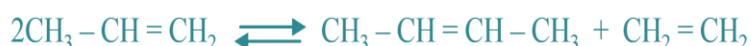
Alkillash. Turli organik birikmalar molekulariga uglevodorod qoldiq (alkil)larini kiritish alkillash reaksiyasi deyiladi.

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



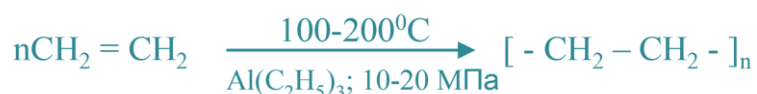
Qayta guruhlanish. Olefinlar katalizator ishtirokida qayta guruhlanish reaksiyalariga kirisha oladilar.

Masalan:

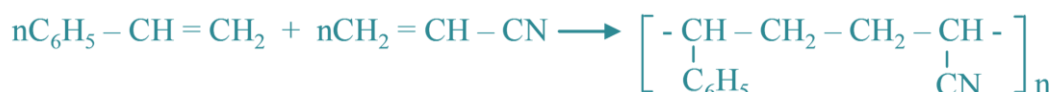


Polimerlanish. Oddiy molekularning o'zaro birikib, yuqori molekulari birikmalar hosil qilishiga polimerlanish reaksiyasi deyiladi. Polimerlanishda bir xil molekular ishtirok etsa, bunday jarayonni gomopolimerlanish deyiladi. Agar polimerlanishda har xil molekular ishtirok etsa sopolimerlanish, ya'ni birgalikda polimerlanish deyiladi.

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



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



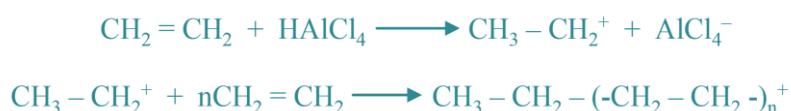
Polimerlanish jarayoni radikal yoki ionli (katalitik) mexanizm bilan sodir bo'lishi mumkin.

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

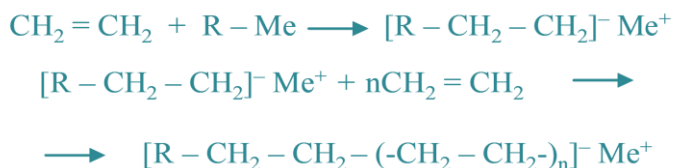
Hosil bo'ladigan radikallar oxirgi mahsulot – polimerning tarkibiga kiradi:



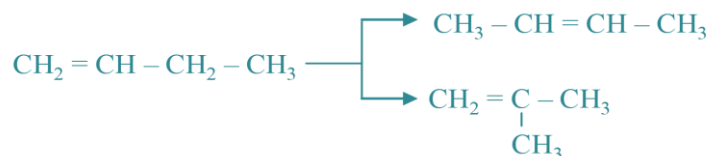
Katalitik yoki ionli polimerlanishda oraliq mahsulot sifatida kation yoki anionlar hosil bo'ladi. Masalan, etilennig HCl va AlCl₃ ishtirokidagi polimerlanishni quyidagicha tasavvur etish mumkin:



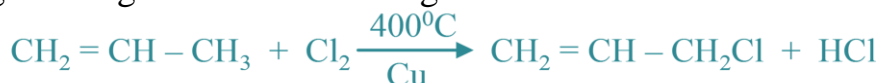
Ishqoriy metallar, metalloorganik birikmalar va boshqalar ishtirokida olefinlar anionli polimerlanadilar:



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

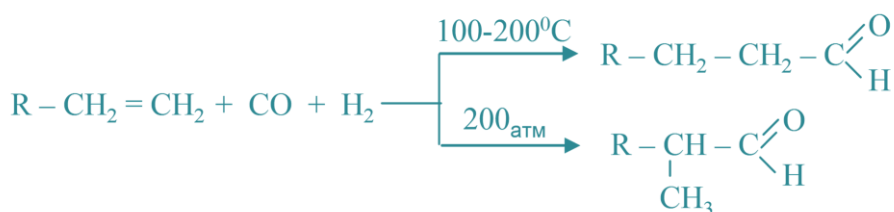


Almashinish reaksiyalari. Olefinlar yuqori harorat va katalizatorlar ishtirokida galogenlar, kislorod va boshqa molekulalar bilan almashinish reaksiyalariga kirisha oladilar. Bunda almashinish qo‘shbog‘ga nisbatan α -holatda joylashgan ugleroddagi vodorodlar hisobiga boradi:

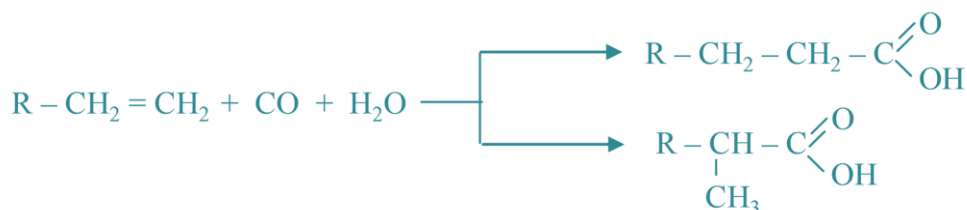


Sanoatda bu jarayondan glitserin ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Oksosintez. Olefinlarning eng qimmatli xususiyatlaridan biri uglerod oksidi bilan vodorod, suv ishtirokida birika olishi hisoblanadi. Bu reaksiyaga oksosintez deb ataladi. Reaksiya yuqori bosim (100-500 atm), harorat (100-500⁰S) va kobalt karbonili katalizatorligida boradi:



yoki



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

3.1.3-jadvalda sanoatdagi ba’zi muhim alkenlarning polimerlari, ularning qo‘llanish sohalari keltirilgan.

Ba'zi alkenlarning polimerlari va ularning qo'llanish sohasi

Monomer	Formula	Polimerning sanoatdagi nomi	Qo'llanilish sohasi
1	2	3	4
Etilen	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	Polietilen	Qadoqlash, bakalashka
Propen(propilen)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	Polipropilen	Arqon, gilamlar
1	2	3	4
Xloretilen (vinil xlorid)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	Poli(vinil xlorid)	Izolyator plonka, quvur
Stirol	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$	Polistirol	Gupka
Tetraftoretillen	$\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$	Teflon	Kasketlar, yonishga chidamli
Akrilonitril	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$	Orlon, akrilan	Tolalar
Metil metakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{OCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Polimetilmetakrilat	Bo'yoq, planjaral
Vinil atsetat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	Polivinilatsetat (PVA)	Bo'yoq, gupka elim

Polietilen ishlab chiqarish texnologik jarayonlari. Polietilen past haroratda (110-130°C) yumshaydigan termoplastik polimer bo'lib, xona sharoitida bironta ham erituvchida erimaydi. Aromatik va xlorlangan uglevodorodlarda 70°S dan yuqorida bo'kadi va eriydi. Polietilen konsentrlangan kislota va ishqorlar, tuzlarning suvdagi eritmaları ta'siriga ham chidamli. Atmosfera ta'siriga hamda issiqlikda oksidlanishga chidamliligini oshirish maqsadida polimer tarkibiga turli xil stabilizator-antioksidantlar qo'shiladi. Polietilen radiotexnikada va televizor qismlarini olishda elektroizolyatsiya materiali sifatida, korroziyaga chidamli qoplamlar, turli maqsadlarda ishlatiluvchi plenkalar, idishlar olishda, qog'oz, yog'och, matolarni shimdirishda va h.k. ishlatiladi. Mexanik va fizik-kimyoviy xususiyatlarini yaxshiligi, qayta ishlashning osonligi hamda arzonligi dunyo bo'yicha ishlab chiqarilayotgan sintetik polimerlar orasida polietilenni birinchi o'ringa chiqib olishiga sabab bo'ldi. Hozirgi kunda polietilen yuqori bosimda, past bosimda, o'rta bosimda, hamda "SKLEARTECH" texnologiyalari bo'yicha ishlab chiqariladi.

Sanoatda yuqori bosimli polietilen etilenni 200-280°C da 150-300 MPa bosim ostida kondensirlangan gaz fazasida radikal polimerlanish initsiatorlari ishtirokida polimerlab olinadi. Olingan polimer 920-930 kg/m³ zichlikka, 80000-500000 o'rtacha massaviy molekulyar og'irlikka va 50-65% kristallik darajasiga ega bo'ladi.

Sanoatda past bosimli polietilen gaz va suyuq fazalarda ionli yoki koordinatsion ionli polimerlash orqali olinadi. Jarayonni (0.3-0.5) - (2-2.5) MPa

bosimda (70-80) °C - (90-105) °C haroratda, Sigler-Natta yoki xromorganik, xrom oksidlari kabi katalizatorlar ishtirokida olib boriladi.

Bu usulda olingan polietilenning molekula massasi, olish usuli va ishlatilgan katalizator xiliga bog'liq bo'ladi. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida molekula massasi 2-3 mln ga teng polimerlar olish mumkin.

Sanoatda asosan 80000-500000 molekula massasiga ega polietilen ishlab chiqariladi. Molekula massasi juda yuqori bo'lgan polietilenni qayta ishlashni maxsus usullari ishlab chiqilgan.

Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida quyidagi turlardagi poliolefinlar ishlab chiqarilmoqda:

- 1) polietilen, yuqori haroratlar va bosimlarda olinadigan yoki katalizatorlar ishtirokida past va o'rtacha bosimlarda olinadi;
- 2) kompleks metallorganik katalizatorlar ishtirokida olinadigan polipropilen;
- 3) kompleks metallorganik katalizatorlar ishtirokida olinadigan boshqa yuqori poliolefinlar (polibuten, poliamilenlar, poligeksilenlar va h.k.);
- 4) gamma-nurlanish bilan (tajriba-sanoat qurilmasida) polimerlanish reaksiyasi natijasida olinadigan polietilen;
- 5) kompleks metallorganik katalizatorlar ishtirokida olinadigan etilenning propilen bilan sopolimeri;
- 6) buten-1 hamda propilenning sopolimerlari va boshqa ko'pgina sopolimerlarni aytish mumkin.

Poliolefinlarni qo'llanilishi. Hozirgi vaqtda amalda xo'jaligining xech bir soxasi yo'qki, u yerda poliolefinlar ishlatilmagan bo'lsa. Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha yuqori bosim polietileni birinchi o'rinda turadi. Polietilenni yuqori dielektrik xossalari suv bug'larini kam o'tkazuvchanlik, uni turli aloqa vositalarida (telefon, telegraf) ishlatiluvchi, signal qurilmalarda, dispetcherlik teleboshqarish sistemalarida, yuqori chastotali ustanovkalarda, yuqori kuchlanish texnikasida, suvda ishlaydigan dvigatel o'tkazgich simlarini o'rashda hamda, suv osti kabellarini izolyatsiya qilishda keng qo'llaniladi. Polietilen bilan izolyatsiya qilingan kabel kauchukli izolyatsiyaga nisbatan afzalliklarga ega. U yengilroq, ko'proq egiluvchan, kattaroq teshib o'tish kuchlanishiga ega.

Hamma mavjud plastmassa tiplaridan ko'ra polietilen quvurlar tayyorlashda eng ko'p qo'llaniladi. Polietilen quvurlari yengil, korroziyaga chidamli, suyuqlik harakatiga kichkina qarshilik, montaj qilishni soddaligi, egiluvchan, sovuqqa chidamli, payvandlashni osonligi kabi xususiyatlarga ega.

Polietilenli mahsulotning o'ziga xos tomoni shundaki, boshqa polimerlarga nisbatan (sintetik tolalarga nisbatan) uning zichligi kichikdir (0,905). 1 kg polietilendan esa diametri 0,075 mm bo'lgan 240000 metr monotola olish mumkin, ya'ni, ana shunday monotola ishlab chiqariladigan xohlagan sintetik materialdan ko'proqdir.

Polietilenli monotolaning zichligining kichikligi uning mustaxkamligi va yuqori elastikligi birlashib ketgan. Shu bilan birga polipropilenli tola ham doimiy yuklanishda kam ishqalanishga ega, qarorli, polietilenga nisbatan yuqori haroratlarga chidamlidir (30°C). Biroq, shu vaqtgacha polipropilenli tola Ultrabinafsha nurlanishdan barqarorli holatga o'tkazish muammosi echilmagan. Bu

esa uning tekstil sanoatida ishlatilishini chegaralaydi. Bu tolaning muhim kamchiligi uning gigroskopikliligidir, nisbatan sirtining rangga bo'yalshi yomondir va muzlashga qarorliligi to'liq talabga javob bermaydi.

Ushbu kamchiliklarni yechimini topish uchun polimerlarni modifikatsiyalash mumkin, buning uchun ularga har xil qo'shimchalar qo'shish kerak bo'ladi (masalan, gidrofil xossasi yaxsh bo'lgan moddalar yoki bo'yashga kerakli, UB nurlanishga ta'siriga bardosh beruvchi muzlashga bardoshli reaksiya qobiliyatli guruhlari bo'lishi kerak).

Polietilenning modifikatsiyalash muammosi to'liq xal qilinmagan ekan, ba'zi chet el firmalari ana shunday bo'yalgan, muzlashga qarorli barqarorlashtirilgan tolalarni amaliy miqdorlarda ishlab chiqarmoqdalar. Ushbu muammoni yechish amalda mumkin faqatgina vaqt talab qilinadi.

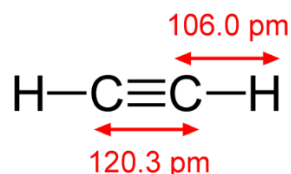
Nazorat savollari

1. Alkenlardagi qo'shbog' uzunligi va uning tabiati haqida nimalarni bilasiz?
2. Nima sababdan bir xil sondagi uglerod saqlovchi alkenlarda izomerlar soni alkanlarga nisbatan ko'p? Misollar keltiring.
3. Alkenlarda cis-va trans- izomerlarning hosil bo'lishiga asosiy sabab nima?
4. Alkenlar kimyoviy xossaligidagi Markovnikov qoidasi va Harash effektini misollarda tushuntiring.
5. Spirtlarni degidratlash paytida qaysi hollarda alken va qaysi holda efir hosil bo'ladi?
6. Hidrogenlashda ishlatiladigan «Reney nikeli» katalizatori haqida nimalarni bilasiz?
7. Nima uchun Pt va Pd lar eng samarador gidrogenlash reaksiyasi katalizatori hisoblanadi?
8. Ozonlash reaksiyasi nima va uning qanday amaliy ahamiyati bor?
9. Alkenlarning polimerlanish reaksiyalari qaysi mexanizmlar bilan boradi? Misollar keltiring.
10. Polietilen qaysi usullar bilan olinadi? O'zbekistonda polietilen ishlab chiqarish haqida nimalarni bilasiz?

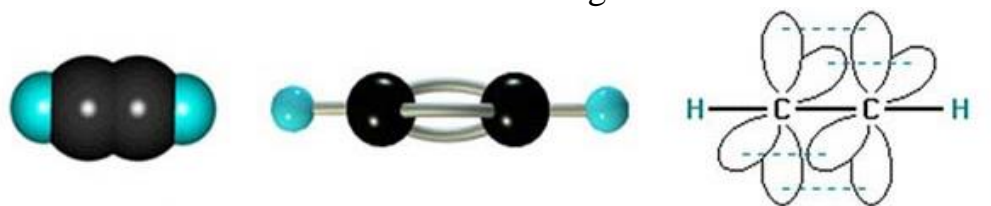
IV-BOB. ALKINLAR

4.1. Atsetilen uglevodorodlari

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



Atsetilen molekulasining modellari



Masshtabli
modeli

Shar-sterjenli
modeli

Atom-orbitalli
modeli

4.1.1-rasm. Atsetilening Styuard-Brigleb bo'yicha shar-sterjenli modeli

Izomeriyasi va nomenklaturasi. Atsetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi C_4H_6 dan boshlanadi. Atsetilen uglevodorodlari izomerlarining soni etilen uglevodorodlarinikiga nisbatan kam, to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan esa ko'p. Masalan, uglerodlari soni 8 ga teng bo'lgan to'yingan uglevodorodlar izomerlarining soni 18 ga, etilen uglevodorodlarining soni 66 ga, atsetilen uglevodorodlari izomerlari soni esa 32 ga teng.

4.1.1-jadval

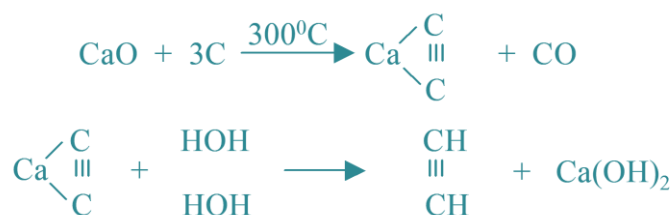
Atsetilen uglevodorodlarining nomlash usullari

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

Buning sababi atsetilen uglevodorodlarida struktura izomeriyasi mavjud va ularda uchbog'ning joylashuviga nisbatan ham izomerlar hosil bo'ladi. Shuning uchun ular izomerlarining soni teng uglerod saqlovchi to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan ko'p. Ammo ularda fazoviy izomeriya mavjud emas.

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

Olinish usullari. Sanoatda atsetilen kalsiy karbidga suv ta'sir ettirib yoki metanni chala yondirib olinadi. Kalsiy karbididan atsetilen quyidagicha olinadi:



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

Metandan atsetilen olish uchun metan 800°C da kam miqdordagi kislorod ishtirokida yondiriladi:



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

Uglevodorodlardan atsetilen olishdagi piroliz usullari. Uglevodorodlardan Atsetilen olishda yuqori endotermik piroliz reaksiyalarining 4 turi mavjud:

1. Regenerativ piroliz. Bu jarayon olovga chidamli nasadkali pechlarda olib boriladi. Pechlar avval yoqilg'i gazlar bilan isitiladi, so'ngra qizitilgan nasadkalarga piroliz xom ashyosi yuboriladi.
2. Elektrokreking. Bu jarayon vol't yoyli pechlarida olib boriladi, elektrodlar orasidagi kuchlanish 1000V. 1 t Atsetilen olish uchun 13000 kVt soat elektr energiyasi sarf bo'ladi.
3. Gomogen piroliz. Bu piroliz jarayonida metanni kislorodli muhitda yonishi natijasida 2000°C haroratgacha qizdirilgan yoqilg'i gazlar oqimiga xomashyo kiritiladi.
4. Oksidlanish pirolizi. Bu jarayon uglevodorodlarni ekzotermik yonishi reaksiyalari va endotermik piroliz reaksiyalari birgalikda bitta apparatda olib boriladi.

Uglevodorodlar pirolizining ushbu usullari sanoatda keng qo'llaniladi, lekin ular orasida eng tejamli oksidlanish pirolizi hisoblanadi.

Kislorod yetishmaganda va yuqori haroratda metanning yonishi quyidagi reaksiya asosida sodir bo‘ladi:



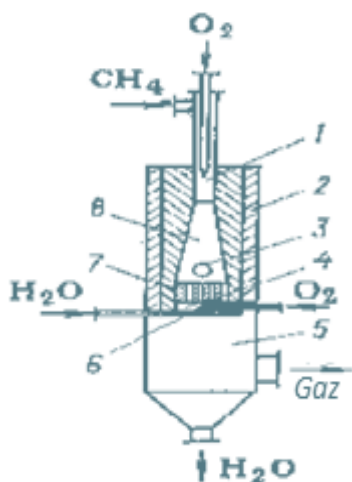
U juda tez sodir bo‘ladi va Atsetilenni hosil bo‘lishini kislorodsiz muhitda sodir bo‘ladi. Shu yerda uglerod oksidi konversiyalanadi:



Tajribada taxminan 1/3 kislorod suv; 10-15% CO₂ va 50-55% CO hosil bo‘lishda sarflanadi.

Jarayon avtotermik sharoitda sodir bo‘lgani sababli, metanni parchalanishi uchun kerakli $\approx 1500^\circ\text{C}$ haroratni ushlab turishi uchun CH₄ va O₂ boshlang‘ich hajmlari nisbati 100 : (60÷65) bo‘lishi kerak. Metanni yonishi induksiya davri orqali sodir bo‘ladi, bu induksiya davrining davomiyligi harorat va bosimga bog‘liq. Metan-kislorodli aralashmalar uchun atmosfera bosimi va 600⁰C da induksiya vaqti ≈ 2 soat.

Metanning oksidlanish pirolizi reaktorlarini ko‘rib chiqamiz (4.1.2-rasm).



4.1.2-rasm. Metandan atsetilen olishda qo‘llaniladigan oksidlanish piroliz reaktorining sxemasi: aralashtirish kamerasi; 2-korpus; predoxranitelli membrana; 4- yonish kamerasi; 5- pastki kamera; 6- forsunka; 7- yondirish plitasi; 8- diffuzor

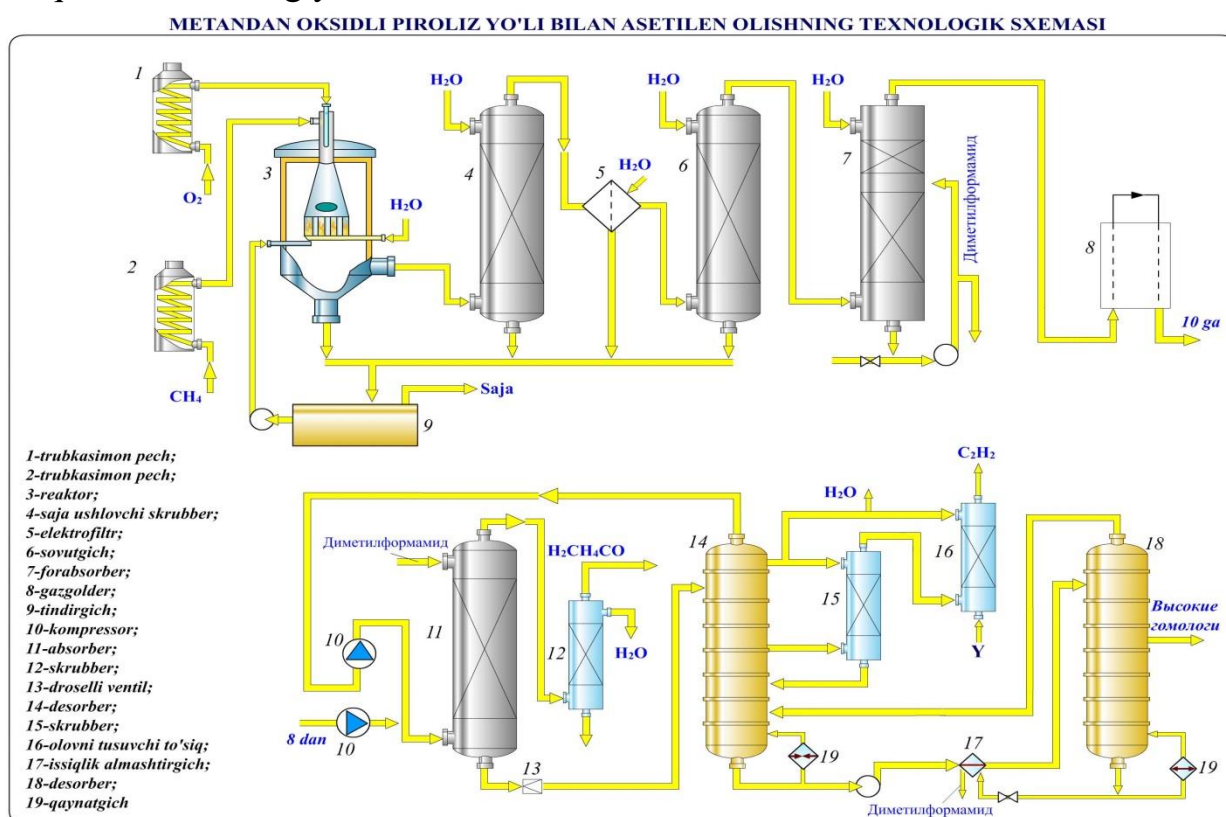
4.1.2-rasmdan ifodalangan 2-reaktorning qobigi yuqori xaroratga chidamli material bilan koplangan. Metan va kislorod 1-aralashtirish kamerasiga 3-predoxtaniteli membranali 8-diffuzordan utadi va 7-yondiruvchi plitaning soplosiga keladi, u erga stabillangan kislorod yuboriladi. 4- kamerada metan chala yonadi, atsetilen va saja hosil bo‘ladi. 6- forsunkalarda yordamida suv sepiladi, natijada piroliz mahsulotlari usha zaxoti sovuydi. Hosil bo‘lgan piroliz gazi 5- kameraning pastki kismidan chikariladi, u yerda hosil bo‘lgan koks ham yig‘iladi. Koksni suv bilan birgalikda tashqariga chiqariladi. Oksidlanish pirolizining normal sharoitda yonish uchun 55%; atsetilen olish uchun 23-25%; saja hosil bo‘lishi uchun $\approx 4\%$ metan sarf bo‘ladi.

Piroliz gazlarining tarkibi va ularni ajratish.

Piroliz natijasida hosil bo‘lgan reaksiya gazlarining tarkibi murakkab bo‘lib, faqat oksidlanish pirolizi, gomogen pirolizda 7-9% elektrokreking va regenerativ pirolizda esa 11-14% atsetilen hosil bo‘ladi. Gazlarning asosiy komponentlari quyidagicha: H₂-45-55%; CH₄-5-25%; oksidlanish va gomogen pirolizda –CO-26-27%; CO₂3-4%; atsetilen gomologlari esa 0,2-0,3% tashkil qiladi.

Atsetilen metanolda, atsetonda (-70°C gacha sovutilganda), dimetilformamidida va N-metilpirrolidonda yaxshi eriydi. Dastlab, atsetilen sajada, so‘ngra aromatik birikmalardan va atsetilen gomologlaridan ajratiladi, shundan so‘ng tozalandi. Tozalash bosqichli desorbsiya yo‘li bilan amalga oshiriladi.

Metandan oksidli piroliz yo'li bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi bilan tanishamiz (4.1.3-rasm). Kislorod va metan 1 va 2 trubkasimon pechlarda 600-700⁰C da qizdiriladi va 3- reaktorga yuboriladi. U yerda piroliz jarayoni sodir bo'ladi, suv bilan purkalangandan keyin hosil bo'lgan gazlar 80⁰C haroratda reaktordan 4- skrubber orqali 5- elektrofiltrga keladi. U yerda sajada tozalanadi. So'ngra 6- sovutgichda suv bilan sovutiladi. Keyingi bosqichda gazlarni 7- forabsorbyerda oz miqdordagi dimetilformamid yoki N- metilpirrolidon bilan yuviladi va 8- gazgolderga jo'natiladi. Reaktorning gidravlik zatvori va saja-ushlovchi apparatdan kelayotgan suv tarkibida 2-3% saja va smolalar yig'ib olinadi va yoqish uchun yuboriladi. Tindirgichdagi suvni reaktorga qaytariladi, undan gazlarni purkab sovutishda qo'llaniladi, ortiqcha suv tozalashga yuboriladi. Shu tariqa, oqova suvlardan foydalanishning yopiq sistemasi paydo bo'ladi, ya'ni chiqindisiz texnologiya.



4.1.3-rasm. Metandan oksidli piroliz yuli bilan atsetilen olishning texnologik sxemasi: 1,2-trubkasimon pechlar; 3-reaktor; 4-saja ushlovchi skrubber; 5- elektrofiltr; 6-sovutgich; 7-forabsorber; 8-gazgolder; 9- tindirgich; 10- kompressorlar; 11- absorber; 12-15-skrubberlar; 13-droselli ventil; 14,18- desorberlar; 16-olovni to'suvchi to'siq; 17-issiqlik almashtirgich; 19- qaynatgichlar.

8-gazogolderga gaz 10-kompressor yordamida 1 MPa bosimgacha siqiladi, sovutiladi va separasiya qilinadi. 11-absorbyerda dimetilformamid bilan yuviladi, yutilmagan gazlar (H_2 , CH_4 , SO , CO_2) esa 12-skrubbyerdan o'tadi, u yerda suvli kondensat bilan yuvilganda ular bilan birga kelgan erituvchi ajratib olinadi. Shundan so'ng gazni yoqilg'i yoki sintez-gaz sifatida qo'llash mumkin. 11-

absorbyerdagi eritma atsetilen va uning gomologlaridan iborat, shuningdek ozgina CO₂ va boshqa gazlar aralashmasi ham bor. U 13-drossel ventildan o'tadi va birinchi bosqichli 14- desorberga keladi. Kubdagi bosimni 0,15 MPa gacha pasayishi va xaroratni 40⁰C ko'tarilishi natijasida eritmadagi atsetilen va kam eruvchan gazlar desorbsiyalanadi. Atsetilen xarakatlanayotganda eritmadagi CO₂ ni yuqoriga siqib chiqariladi, CO₂ oz miqdordagi atsetilen va boshqa gazlar bilan birgalikda desorberning tepa qismidan chiqib ketadi. Chiqish vaqtida suvli kondensat bilan yuviladi va erituvchidan xalos bo'ladi.

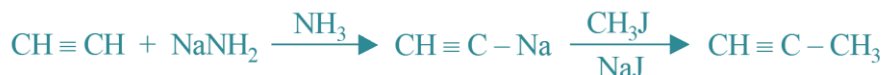
Konsentrlangan atsetilen 14-desorberning o'rta qismidan chiqariladi, 15-skrubbyerda suv bilan yuviladi va 16-olovni tashuvchi moslama orqali tashqariga chiqariladi. 14-desorbyerdagi kub suyuqligi (tarkibida ozgina atsetilen va uning gomologlari) ikkinchi bosqichli 18-desorberga jo'natishdan avval 17-isitgichda isitiladi.

Kubning 100⁰C gacha isitish natijasida eritma tarkibidagi barcha gazlar haydaladi, bunda kolonnaning o'rta qismidan atsetilen gomologlari chiqib ketadi, kolonnaning tepasidan atsetilen va uning gomologlari aralashmasi 1- bosqichli desorberga qaytariladi. Shu tariqa olingan atsetilening tozaligi 99,0-99,5% teng. Qolganlari metilatsetilen, CO₂ va x.k.

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



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



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



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

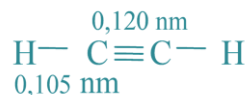
Fizik xossalari. Atsetilen, metil va etilatsetilenlar oddiy sharoitda gazsimon, dimetilatsetilendan boshlab esa suyuq holatda bo'ladi. Atsetilen havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Yonganda harorat 3000⁰C gacha yetadi. Shuning uchun atsetilen metallarni qiriqish va payvandlashda ishlatiladi.

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

Infraqizil spektrlarda $2100-2300 \text{ cm}^{-1}$ oralig'ida uchbog'ning valent tebranishlari uchun xarakterli yutilish chiziqlari bo'ladi.

YAMR-spektrlarda $\text{C}\equiv\text{CH}$ guruhining protonlari qo'shbog'ning protonlariga nisbatan kuchli maydonda signalga ega bo'ladi.

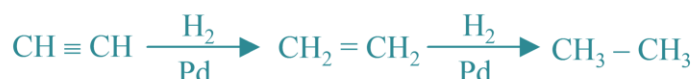
Kimyoviy xossalari. Atsetilen uglevodorodlarida uglerod-uglerod orasidagi uchbog'ning uzunligi $0,120 \text{ nm}$ yoki $1,2 \text{ \AA}$ ga teng, ya'ni



Ular uchun asosan biriktirib olish reaksiyalari xarakterlidir.

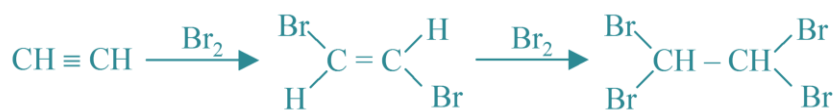
Atsetilenning kislotali xossasi sirka kislotanikiga qaraganda 17 marta kichik, etilennikiga nisbatan esa 16 marta kattadir. Shuning uchun ular nukleofil agentlar bilan reaksiyalarga (aminlar, alkogoloyatlar va boshqalar) olefinlarga nisbatan oson kirishadilar.

Atsetilenga Ni, Pd, Pt kabi metallar ishtirokida vodorod bilan ta'sir ettilganda, u bir molekula vodorodni biriktirib olib, etilengaaylanadi. Bu jarayonning qimmatli xususiyati shundaki, reaksiyani etilen hosil bo'lish bosqichida to'xtatib qolish mumkin. Shuning uchun bu jarayondan toza etilen olishda foydalaniladi:



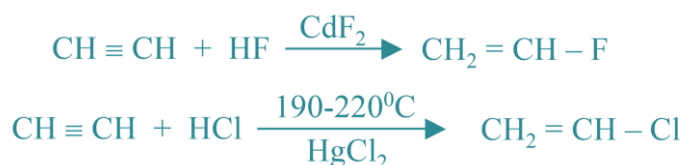
Bunda atsetilen va vodorod katalizator bilan oraliq kompleksni hosil qiladi. Natijada atsetilenda π -bog'lanishning, vodorod molekulasida esa H-H orasidagi bog'lanishning uzilishi kuzatiladi. Bu reaksiyadan foydalanib atsetilen uglevodorodlaridan sis- yoki trans- olefinlarni hosil qilish mumkin.

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



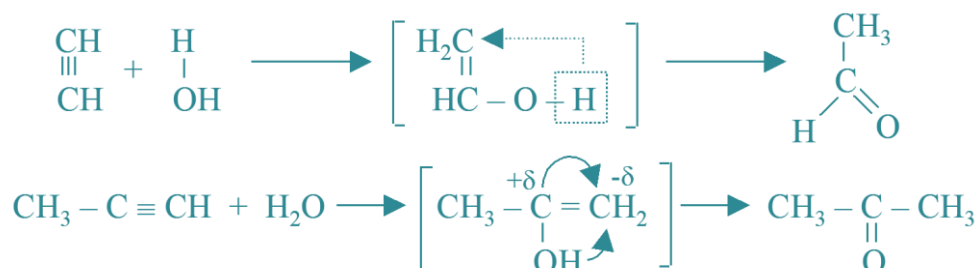
Reaksiya xlor bilan olib boriladigan bo'lsa, erituvchi ishtirokida olib boriladi. Buning sababi, atsetilen xlor bilan portlovchi aralashma hosil qiladi.

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



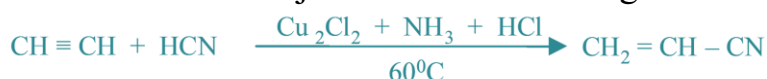
Hosil bo'lgan vinilxlorid sun'iy charm olish uchun xom ashyo hisoblanadi. Uni polimerlab polivinilxlorid olinadi. U linoleum, dermantin kabi mahsulotlar sifatida ishlatiladi. Vinil fluorid esa fluorli polimerlar olishda ishlatiladi.

Suvning birikishi. Atsetilenga suvning birikishi natijasida sirka aldegid, uning gomologlariga suvning birikishi natijasida esa tegishli ketonlar hosil bo‘ladi. Atsetilenga suvning birikishi reaksiyasini Kucherov kashf etgan bo‘lib, bu reaksiya uning nomi bilan ataladi. Bu reaksiyada katalizator bo‘lib simob sulfatning kislotadagi eritmasi xizmat qiladi. Hozirgi kunda kimyo korxonalarida bu reaksiya kadmiy va kalsiy fosfatlari ishtirokida 300-429⁰C haroratda olib borilmoqda:



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

Vodorod sianidining birikishi. Atsetilenga vodorod sianidning bir valentli mis tuzlari ishtirokida birikishi natijasida akril kislotaning nitrili hosil bo‘ladi:



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

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



Hosil bo‘lgan vinil efirlari yana spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, atsetallarni hosil qilishi mumkin:



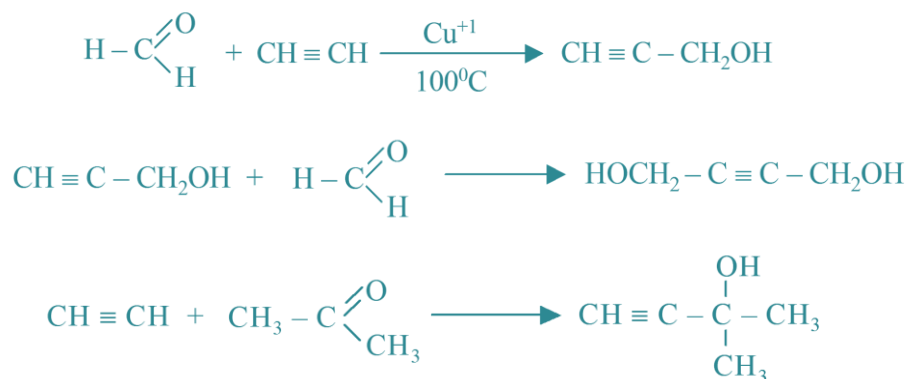
Butil spirtining atsetilen bilan hosil qilgan efiri – vinil butilefiri Shastakovskiy balzami nomi bilan mashxur bo‘lib, o‘n ikki barmoqli ichakni davolashda ishlatiladi.

Organik kislotalar atsetilen bilan birikib, murakkab vinil efirlarini hosil qiladi. Masalan, sirka kislotasi 200⁰C da rux atsetati ishtirokida atsetilen bilan birikib vinilatsetatni hosil qiladi:



Vinilatsetat elimlar olishda, organik shisha tayyorlashda ishlatiladi.

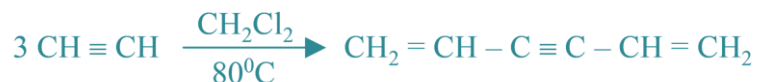
Aldegid va ketonlarning birikishi. Atsetilen aldegid va ketonlar bilan birikib, atsetilen qator spirtlarni hosil qiladi:



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



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



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



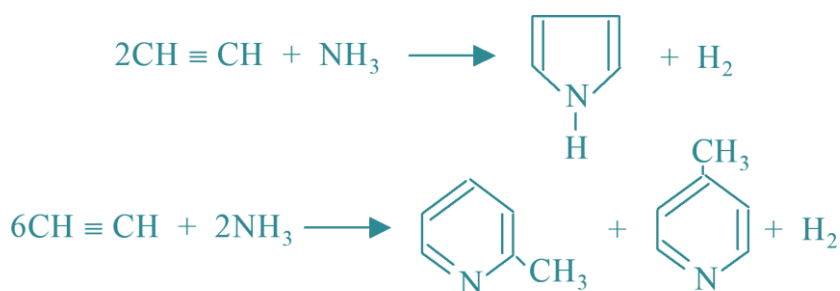
Atsetilen nikel yoki kobalt karbonillari ishtirokida o‘zaro birikib, siklooktatetraenni hosil qiladi:



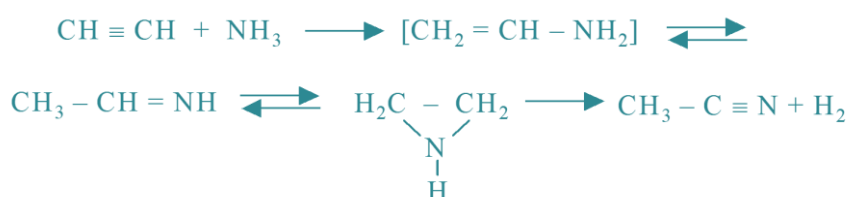
Izomerlanishi: rus olimi A.E.Favorskiy metil atsetilenni allenga izomerlanishi va bu jarayonning muvozanatda bo‘lishini aniqlagan:



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



Katalizatorlar tabiati hamda reaksiya sharoitiga qarab bunda asosiy mahsulot sifatida azotli geterosiklik birikmalar yoki atsetonitril hosil bo‘lishi mumkin:



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

Vinilatsetilen $+5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydigan gaz. Atsetilenni metandan olishda qo‘shimcha mahsulot sifatida hosil bo‘ladi. Uni atsetilendan ham olish mumkin. Vinilatsetilenga vodorod hlorid biriktirib sanoatda xloropren (2-xlorbutadiyen-1,3) olinadi. Xloropren yonmaydigan kauchuk va rezinalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi. Atsetilendan foydalanib yuqori molekulyar birikmalar, sun‘iy qon, monomerlar va boshqalar olinadi.

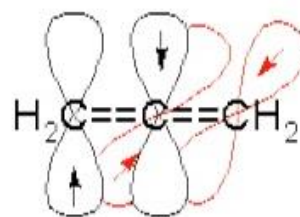
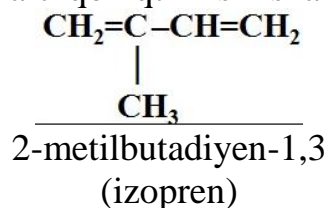
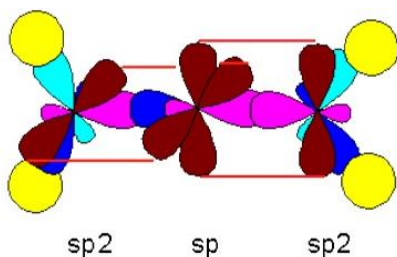
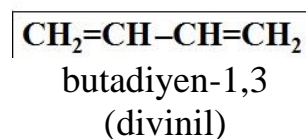
Nazorat savollari

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

V-BOB. ALKADIYENLAR.

5.1. Dien uglevodorodlari

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



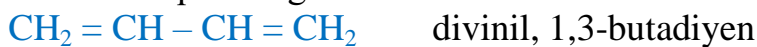
allen (propadiyen-1,2)

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

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



2. Tutash qo'shbog'li dienlar:



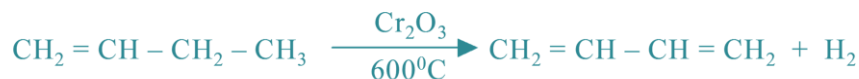
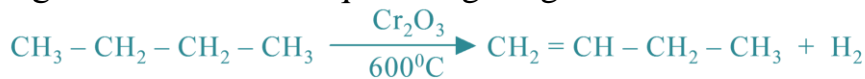
3. Ajratilgan qo'shbog'li dienlar:



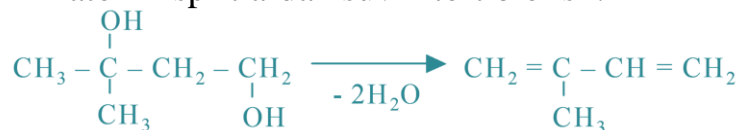
Dien uglevodorodlari orasida tutash qo'shbog'li dienlarning ahamiyati katta. Ular sintetik kauchuk va boshqa qimmatli birikmalar olishda ishlatiladi. Quyida biz tutash qo'shbog'li dienlarning olinish usullari, xossalari va ishlatilishi bilan tanishib chiqamiz.

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

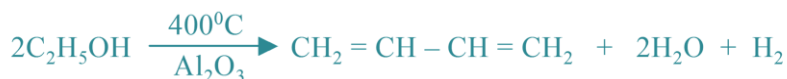
To'yingan uglevodorodlarni bosqichli degidrogenlash:



To'yingan ikki atomli spirtlardan suvni tortib olish:

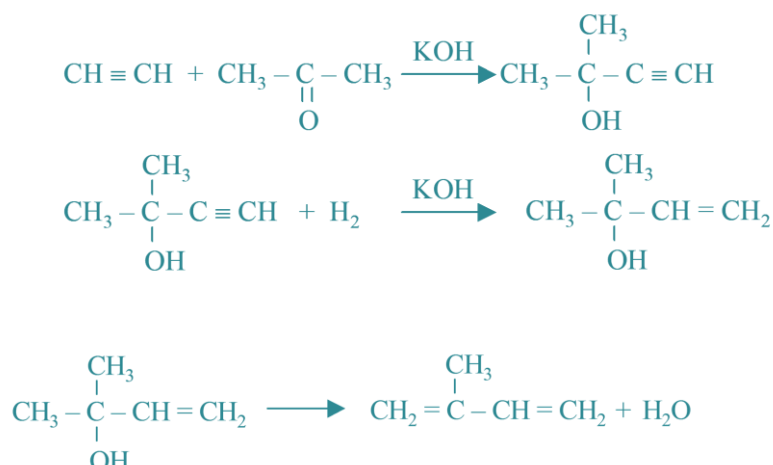


Etil spirtidan olish:



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

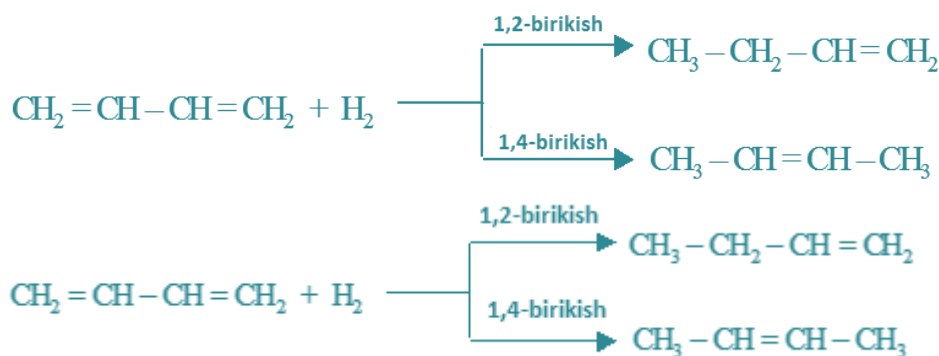
Atsetilen vaatsetondan foydalanib izoprenni olish:



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

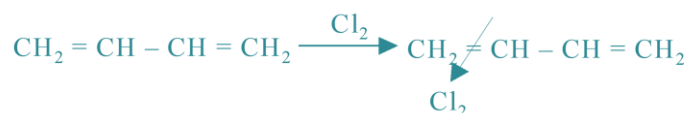
Kimyoviy xossalari. Bularning tuzilishida ikkita qo'shbog' bo'lganligi uchun ular birikish jarayonlariga etilen uglevodorodlariga qaraganda oson kirishadilar. Turli molekulalar 1,2-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri uzilmaydi) yoki 1,4-uglerod atomlariga (bunda qo'shbog'lardan biri o'rtaga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

Vodorodning birikishi.



Galogenlarning birikishi. Etilen uglevodorodlarining galogenlash reaksiyasiga o'xshash bunda ham reaksiya ionli yoki radikal zanjirli mexanizm bilan borishi mumkin.

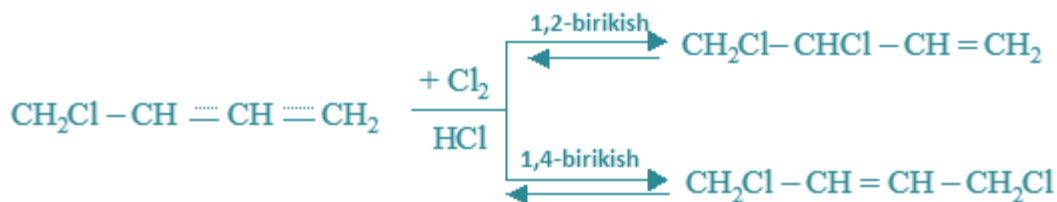
Ionli mexanizm bilan borganda birinchi bosqich π -kompleksni hosil bo'lishi hisoblanadi:



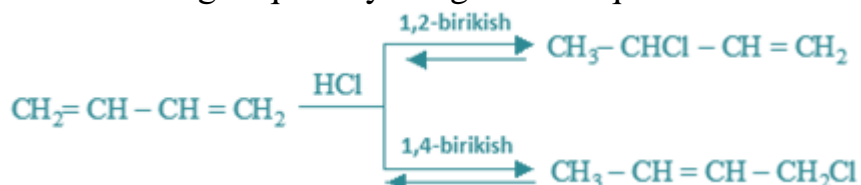
Bu kompleks tezda karbokationni hosil qiladi. Karbokation quyidagi tuzilishlarga ega bo'lishi mumkin:



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



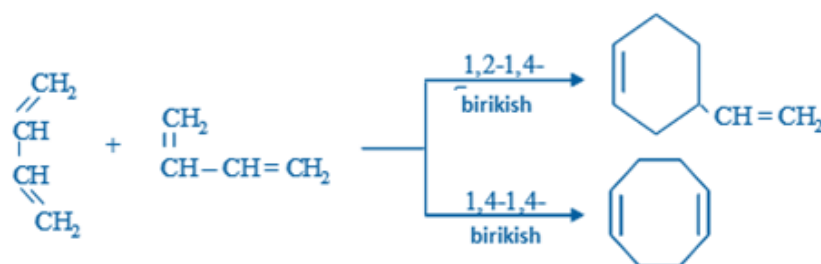
Gidrogalogenlash. Dien uglevodorodlariga gidrogalogenlarning birikishi ham yuqorida eslatib o‘tilgan qonuniyatlarga muvofiq boradi:



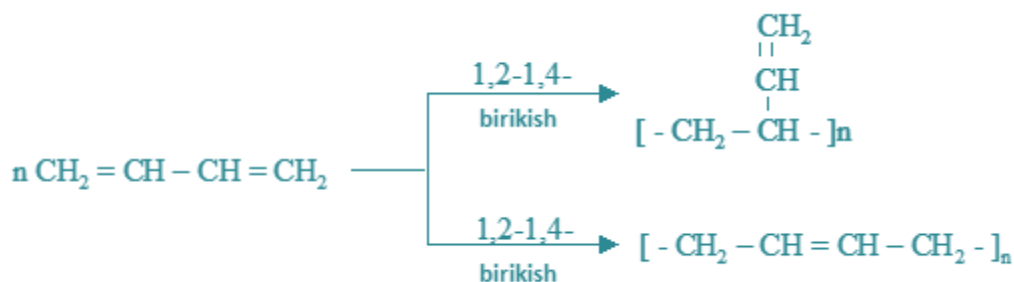
Dien sintezi. Dienlar tuzilishida kamida bitta qo‘shbog‘ tutgan birikmalar (dienofillar) bilan o‘zaro birikib, yopiq zanjirli birikmalarni hosil qiladilar. Bu reaksiyani Dils va Alder reaksiyasi deyiladi. Bu reaksiyaning ahamiyati katta bo‘lganligi uchun reaksiyani kashf etgan va o‘rgangan olimlar ikki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



Dimerlanish. Dien uglevodorodlarini qizdirganda o‘zaro birikish reaksiyalariga kirishaoladilar. Bunda bir molekula 1,2-birikish, ikkinchi molekula 1,4-birikish bo‘yicha ta’sir etadi. Qisman har ikki molekulani 1,4-birikishi bo‘yicha ta’sir etishi ham mumkin:



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



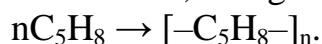
Dien uglevodorodlarining polimerlanishi natijasida hosil bo'ladigan birikmalar kauchuk deyiladi. Kauchuklar 2 turga – tabiiy va sintetik kauchuklarga bo'linadilar. Tabiiy kauchuk issiq iqlimli mamlakatlar – Braziliya, Lotin Amerikasi, Vyetnam va boshqa joylarda o'sadigan kauchuk daraxtidan ajratib olinadi.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

Plastmassalarning plastmassa ko'rinishida ishlatilishi 1820- yildan boshlangan. Masalan: 1827- yilda dunyo bo'yicha 3 tonna tabiiy kauchuk ishlab chiqarilgan bo'lsa, 1929- yilda tabiiy kauchuk olish 890 ming tonnaga yetdi. 1830- yilda Angliyada kauchuk, probka kukuni va mineral kraska asosida kamptulikon nomi bilan hozirgi linoleumga o'xshash material ishlab chiqarila boshlangan. 1839- yilda kauchukning oltingugurt yordamida vulkanlanishi (qotishi) aniqlanganidan so'ng ebonit nomi bilan yangi tur plastmassa ishlab chiqarila boshlangan.

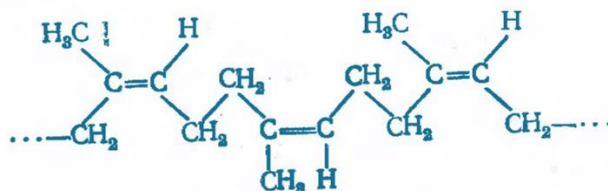
Kauchuk mexanik jihatdan mustahkam bo'lmaganligi uchun uni vulkanlanadi, ya'ni oltingugurt birikmalari bilan qayta ishlab, rezinaga aylatiriladi. Rezinaning tarkibi murakkab bo'lib, uning tarkibida 50% gacha qorakuya, talk, qo'rg'oshin oksidi va boshqalar bor.

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

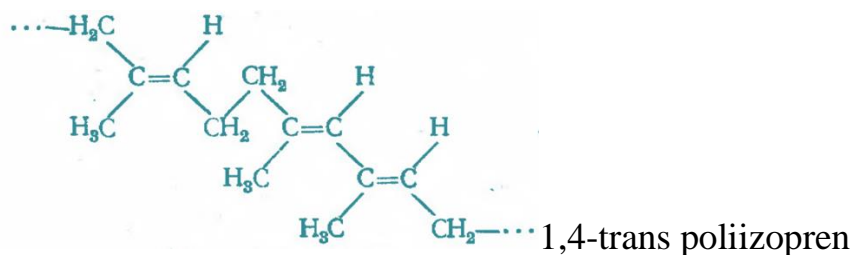
Sintetik kauchik ishlab chiqarish. Umumiy xossaga ega bo'lgan sintetik stereoregulyar kauchuklarga izopren va butadiyen kauchuklarini misol qilish mumkin. Ularni kompleks katalizatorlar ishtirokida sintez qilinadi. Bu usulda olingan poimerlar o'zining xossasi bilan tabiiy kauchukdan yaxshidir. Izoprenni polimerlanish reaksiyasi ekzotermik bo'lib, uning sxemasi quyidagichadir:



Kompleks katalizator sifatida triizobutilalyuminiy va titan trixloridi ishlatiladi. Komponentlarning nisbatlari izopren polimeri zvenolari hosil bo'lishiga va hosil bo'lgan kauchukning xossasi ham ta'sir qiladi. Reaksiya natijasida cis- va trans-izomerlar hosil bo'lishi ehtimoli bor.



1,4-sis poliizopren.



Agarda titan trixloridi va triizobutilalyuminiy nisblari 1:1 bo'lsa 1,4-sis izomer ko'p unum bilan chiqadi va monomer zvenolarining joylashishi bilan tabiiy kauchukka o'xshash bo'ladi. Bundan tashqari hosil bo'layotgan kauchukning tuzilishi va xossasiga katatilik kompleksning, izoprenning, erituvchining tozaligi va polimerlanish haroarti ham ta'sir qiladi. Titan trixloridda ozgina NCl , TiOCl_2 , CCl_4 , SiCl_4 , VOCl_3 , birikmalar bo'lsa kauchukning molekulyar massasiga salbiy ta'sir qiladi va 1,4-sis zvenolarning kmayishiga olib keladi. Triizobutil alyuminiydagi ralamaning bo'lishi esa polimerlanish jrayonini sekinlashtiradi. Aralashmaning tarkibida suv, kislorod, to'yinmagan uglevodorodlr, atsetilen uglevodorodlari, karbonil birikmalar, azot- va oltingugurt tarkibli birikmalar bo'lsa ham shu kabi holatga olib keladi. Polimerlanish xorati ham ta'sir qilib, agarda harorat 20°C bo'lsa yuqori qaynar oligomerlar hosil bo'ladi v izoprenni hidi yomon bo'ladi. Shuning uchun polierlanish haroratini $25-40^\circ\text{C}$ da olib boriladi.

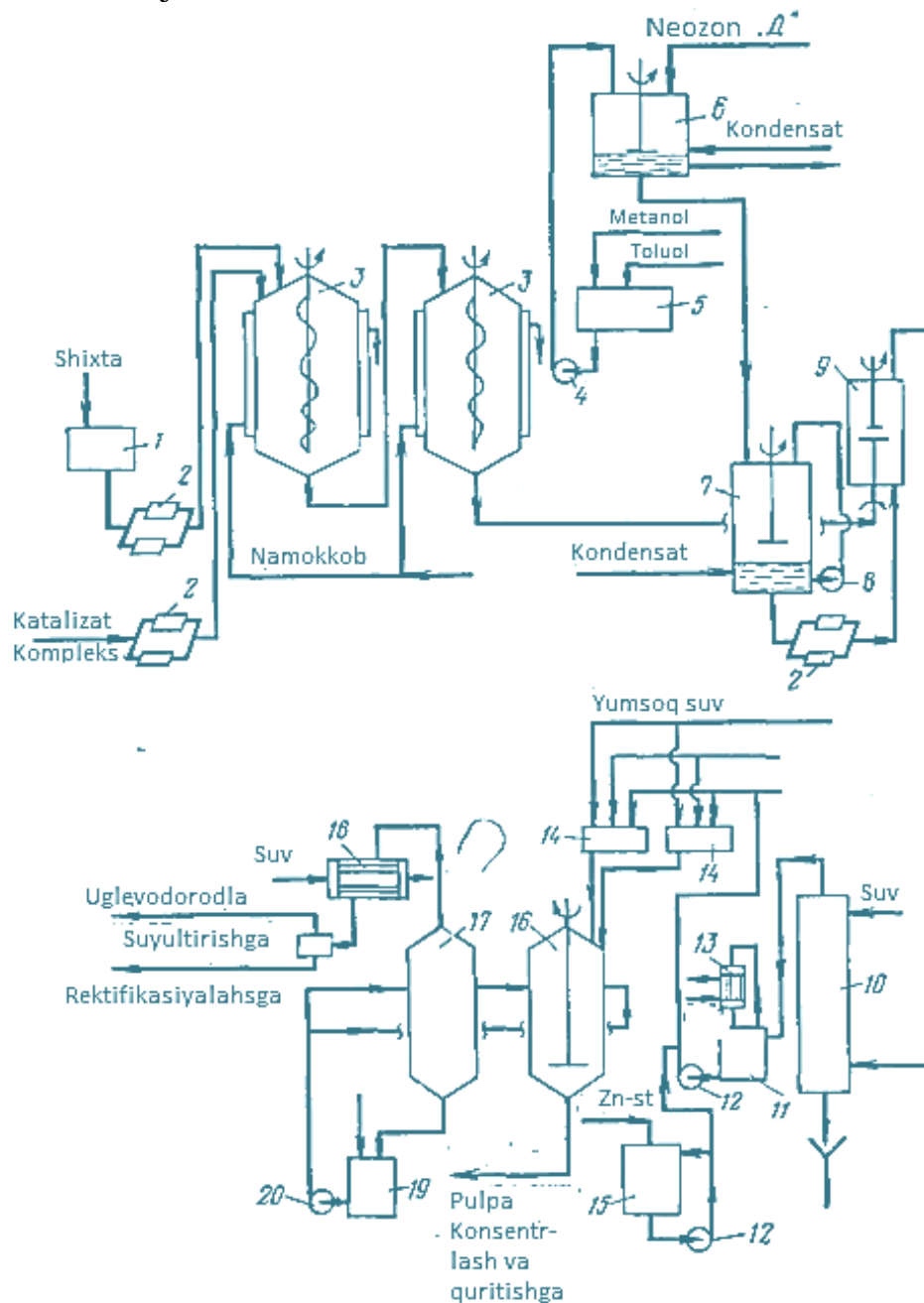
Poliizopren kauchugini ishlab chiqarish quyidagi bosqichlardan iborat: katalitik kompleksni tayyorlash, izoprenni izopentandagi eritmasini tayyorlash, polimerizatsiya jarayoni, katalitik kompleksni parchalash, polimerizatni yuvish, polimerni chiqarib olish, kauchukni suvsizlantirish va quritish.

Quyidagi 5.1.1-rasmda poliizopren kauchugi ishlab chiqarishning texnologik sxemasi keltirilgan. Polimerlash bo'limiga avvaldan tayyorlab olingan izoprenni izopentandagi eritmasini (shixta) va katalitik kompleksni solinadi. Tayyorlangan shixtani 1-apparatdan hamda katalitik kompleksni dozalovchi 2-nasos bilan 3-polimerizatorga uzatiladi. Jarayonni ketma-ket ulangan polimerizatorlar batareyasida amalga oshiriladi. Batareyada 4-6 apparat bo'lib, aralashtirgich va g'ilov bilan jihozlangan hajmi 16 m^3 kub sig'imli avtoklavlaridir. Polimerlash jarayoni $25-40^\circ\text{C}$ va $0,5\text{ MPa}$ sharoitida olib boriladi, bu sharoitda monomerning konversiyasi 85-90 % ni tashkil qiladi.

Birinchi ikkita polimerizatorlarda haroratni $25-30^\circ\text{C}$ oralig'ida ushlab turiladi, qolganlarida esa $35-40^\circ\text{C}$ daraja ushlab turiladi. Reaksiyon massa o'zining og'irligi bosimning pasayishi hisobiga bilan bir apparatdan boshqasiga oqib o'tadi. Reaksiyaning issiqligini apparatning g'ilofiga -15°C haroratli namakob eritmasini berish bilan olib turiladi.

Polimerlanish jrayonini eritmaning tarkibida polimerning miqdori 15-16% dan oshmaydigan sharoitda olib boriladi. Buning sababi, polimer miqdori eritmada ko'payishi bilan reaksiyon massaning qovushqoqligini birdaniga oshiradi va natijada issiqlikni yo'qotib turish qiyinlashadi. Polimerlanish reaksiyasi tugashi uchun polimer eritmasiga 5-apparatda tayyorlab olingan stopper – metanol-toluol aralashmasi va stabilizator-antioksidant (neozon D-fenilnaftilamin) qo'shiladi, 6 va 7 – apparatlarda to'xtatgich va stabilizator eritmasi 40°C da tayyorlanadi. Metanol-toluolning aralashmasig 10%li stabilizator eritmasi qo'shib 7 apparatga quyiladi.

Ushbu aralashmaning kerakli miqdorini 2-nasos bilan polimerizat bilan ralashtirish uchun 9 apparatga beriladi va bir vaqtning o'zida bu yerda katalizator kompleksi buzilishi va polimerning barqarorlashtirilishi sodir bo'ladi. Polimerizatni katalizatoridan yuvishni suv bilan sug'oriladigan 10-kolonnada bajariladi. Yuvilgan polimerizat 11-usrednitelga beriladi va keyin 14-donachalashtirgichga uzatiladi. Kauchukning donachalarini olish uchun 14-apparatga kuchli bug' va yumshoq suv beriladi. Donachalar suv bug'i bilan birga 16-degazatorga tushadi va bu yerda polimerlanmagan izopren va erituvchi haydaladi. Degazatsiyalashning samaradorligini polimerizatsidagi eritmuvchining miqdori bilan aniqlanadi. Uning kauchukdagi miqdori 0,5% dan oshmasligi kerak. Degazatsiyalashni 90-95°C va 0,15 MPA bosimda bajariladi.



5.1.1-rasm. Poliizopren kauchugini olish jarayoni texnologik sxemasi.

1-shixta uchun sig'im; 2, 4, 8, 12, 20 –nasoslar; 3-polimerizator; 5-metanol-toluol aralashmasi uchun sig'im; 6, 7-stabilizator eritmasi tayyorlash aparati; 9-aralashtrgich; 10-yuvish kolonnasi; 11-usrednitel sig'imi; 13, 18-kondensator-sovitgichlar; 14-donachalashtirgich; 15-sink stearat uchun sig'im; 16-degazator; 17-haydash kolonnasi; 19-kauchuk donachalarini yig'ish sig'imi.

Degazatorning yuqori qismidan chiquvchi suv va uglevodorodlarning bug'lari 17-haydash kolonasiga uzatiladi va bu yerda uglevodorodlar suv tomchilaridan va kauchuk donachalaridan ajratiladi. Suv donachalar bilan birga 19-sig'imda yig'ilai va 20-nasos bilan suvi bilan birga degazatorning yuqorisiga beriladi. Degazatorning pastidan tarkibida 2% polimeri bo'lgan kauchukning suvli dispers aralashmasi (pulpa) chiqariladi. Kauchukning donachalari bir-biriga yopishib qolmasligi uchun 15-aparatda tayyorlangan degazatorga sink stearatning qovushqoqsimon suspenziyasi kiritiladi. Pulpani konsentrlashga uzatiladi, vakuum-filtrdan, maydalagichdan o'tib quritgichga yo'naltiriladi.

SKI-3 tipidagi kauchuk o'zining tuzilishi bilan tabiiy kauchukka o'xshash bo'lib, yaxshi texnologik xossalarni namoyon qiladi. Tabiiy kauchukdan farqli tomoni dastlabki plastifikatsiyalashni talab qilmaydi, ingrediyentlar bilan oson aralashadi. Izopren kauchuklari shinalar, transport lentalari, rezina oyoq kiyim va boshqa buyumlar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

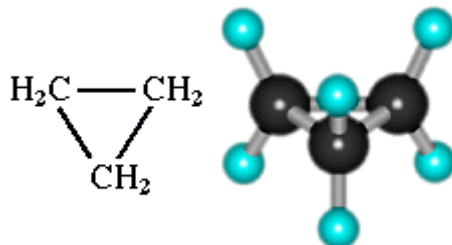
Nazorat savollari

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

VI BOB. SIKLOALKANLAR

6.1. Sikloalkanlar kabosiklik birikmalar

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

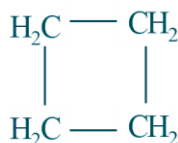


Tuzilishi. Izomeriyasi. Sikloalkanlarning tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oldiga siklo- old qo'shimchasi qo'shib hosil qilinadi.

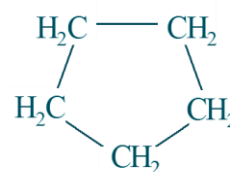
Masalan:



Siklopropan

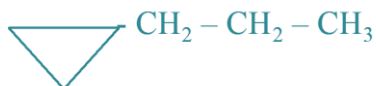


Siklobutan

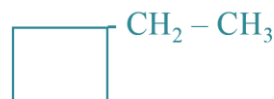


Siklopentan

Sikloalkanlar izomerlarining soni tegishli teng uglerod atomlari tutgan alkanlar izomerlari sonidan bir necha marta ko'p. Bunga sabab, ularda struktura (tuzilish) izomeriyasi bilan bir qatorda izomeriyaning boshqa turlarini ham mavjudligidadir. Masalan: C_6H_{14} tarkibli alkanlar uchun beshta izomer mavjud bo'lsa, C_6H_{12} tarkibli sikloalkanlar uchun mavjud bo'ladigan izomerlarning soni 10dan ortiqdir. Halqadagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:



propilsiklopropan



etilsiklobutan

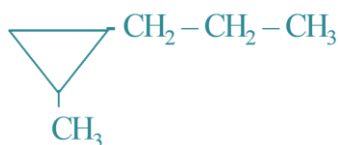


metilsiklopentan



siklogeksan

O'rinbosarlardagi uglerod atomlarining soniga nisbatan izomeriya:

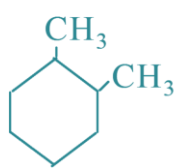


metilpropilsiklopropan

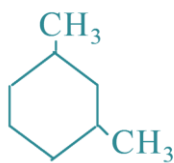


dietilsiklopropan

O‘rinbosarlarning halqada tutgan o‘rniga nisbatan izomeriya:



1,2-dimetil-
siklogeksan



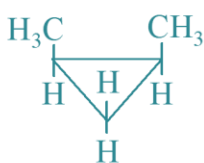
1,3-dimetil-
siklogeksan



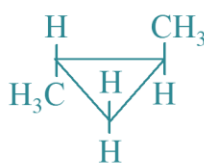
1,4-dimetil-
siklogeksan

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

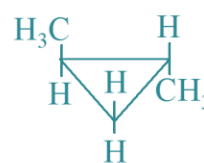
Masalan, buni 1,2-dimetil siklopropan misolida ko‘radigan bo‘lsak:



sis-1,2-dimetilsiklopropan



ko‘zgu

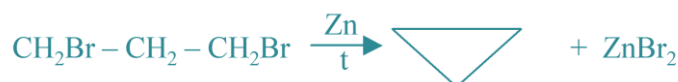


trans-1,2-dimetilsiklopropan

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

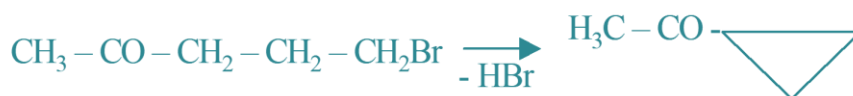
Olinish usullari. Sikloalkanlar neft tarkibida bo‘ladi. Ularni sintetik usullar yordamida ham olish mumkin:

Digalogenalkanlardan galogen atomlarini rux metalli yordamida tortib olinganda sikloalkanlar hosil bo‘ladi:

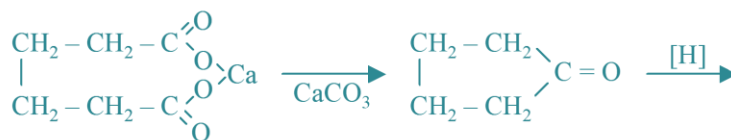


Bu usulda uch atomli sikloalkanlar oson hosil bo‘ladi.

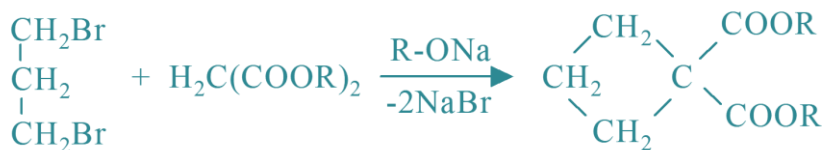
Galogenkarbonilli birikmalardan galogenvodorodni tortib olish orqali sikloalkanlar olinadi:



Ikki asosli karbon kislotalar kalsiyli yoki bariyli tuzlarini quruq haydash va hosil bo‘lgan siklik ketonni qaytarish orqali sikloalkanlar olinadi.



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

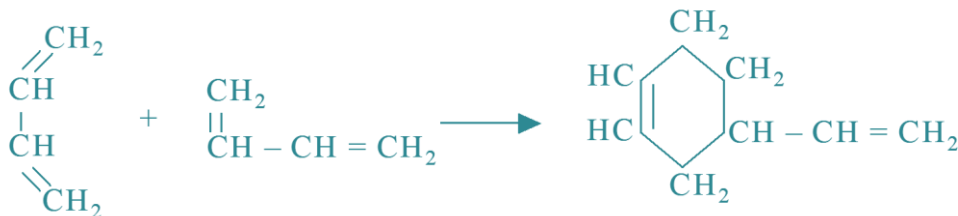


Sikloalkanlar sanoatda asosan aromatik uglevodorodlarni katalitik qaytarish, atsetilen yoki dien uglevodorodlaridan olinadi:

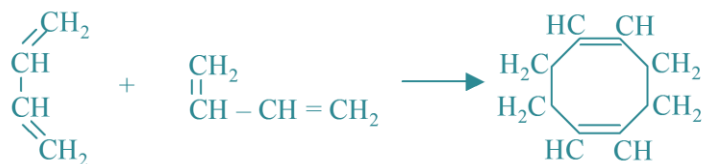


Aromatik uglevodorodlarni qaytarib sikloalkanlar olish jarayoni 200-300 atm bosimi ostida boradi.

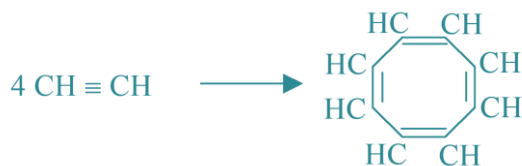
Dien uglevodorodlaridan foydalanib 6 va 8 a'zoli sikloalkanlarni olish mumkin. 6 a'zoli siklik birikmalar dien sintezi yordamida olinadi:



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



Atsetilen nikel va kobalt karbonillari katalizatorligida o'zaro birikib siklooktatetraenni hosil qiladi. Bu jarayonni nemis olimi Reppe o'rgangan.



Keyingi yillarda polshalik olimi Rujechka ikki asosli karbon kislotalarning toriyli tuzlarini quruq haydash orqali halqasida 30 va undan ortiq uglerod atomi saqlagan yopiq zanjirli birikmalarni sintez qilib oldi.

Fizik xossalari. Sikloalkanlarning dastlabki vakillari gazsimon, siklopentandan boshlab suyuqlik. Ularning qaynash, suyuqlanish haroratlari, zichliklari tegishli teng sonli alkanlarnikiga nisbatan katta. Halqadagi uglerodlarning soni ortib borishi bilan sikloalkanlarning qaynash haroratlari ortib boradi. Ayrim sikloalkanlarning muhim fizik kattaliklari jadvalda keltirilgan (6.1.1- jadval).

Sikloalkanlarning fizik xossalari.

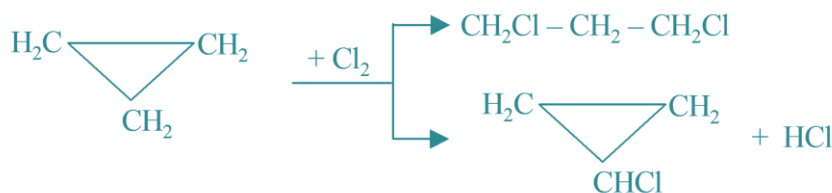
Nomi	Suyuqlanish harorati, °S	Qaynash harorati, °S	Zichligi, g/l
Siklopropan	-126,9	-33	0,698
Siklobutan	-80,0	13	0,7038
Metilsiklopropan	-177,2	0,7	0,6912
Siklopentan	-94,4	49,9	0,7490
Etilsiklopropan	-149,4	34,5	0,677
Siklogeksan	-6,5	80,7	0,7781
Metilsiklopentan	-142,2	71,9	0,7488

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

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

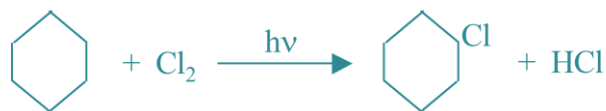


Siklopropanni xlorlash reaksiyasida 1,3-dixlorpropan bilan birga xlor siklopropan ham hosil bo'ladi:



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

Siklopentan va siklogeksanga galogenlar bilan ta'sir etilganda, halqa ochilmaydi va almashinish reaksiyasi sodir bo'ladi.

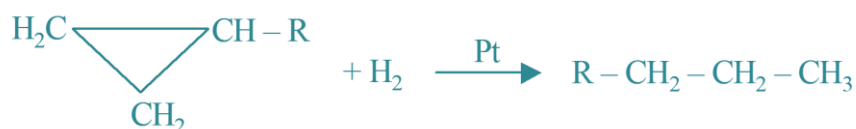


Galoidvodorodlar ta'siri. Siklopropan va siklobutanga galoidvodorodlar, ayniqsa vodorod bilan ta'sir etilganda birikish reaksiyasi sodir bo'ladi va halqa ochiladi:



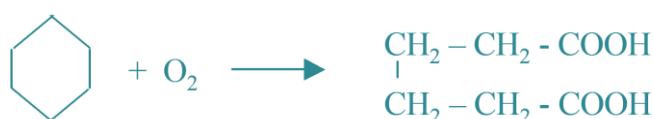
Yuqori a'zoli sikllar galoid vodorodlar bilan reaksiyaga kirishmaydilar.

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



Siklobutanga vodorodning birikishi siklopropanga nisbatan yuqori haroratda boradi. Yana ham yuqori haroratda vodorod siklopentanga ham birikishi mumkin.

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



Bu reaksiya yordamida neft tarkibida uchraydigan siklogeksandan foydalanib kaprolaktam, naylon-4,6 va geksametilendiamin uchun zarur bo'lgan adipin kislota olinadi.

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

Izomerlanish va disproporsiyalanish reaksiyalari. Uch a'zoli sikloalkanlar yuqori harorat ta'sirida etilen uglevodorodlariga izomerlanadi:



To'rt a'zoli sikllar etilen uglevodorodlari hosil qilib parchalanadilar:

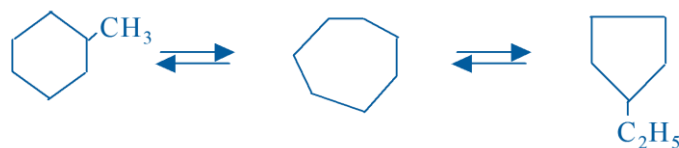


Sakkiz va undan yuqori a'zoli sikllar yuqori haroratda besh va olti a'zoli sikllar hosil qilib izomerlanadilar. Besh va olti a'zoli sikllar eng barqaror hisoblanadilar.

Siklopentanning alkilmashgan hosilalari yuqori harorat, katalizator va bosim ostida olti a'zoli halqa hosil qilib izomerlanadilar. Bu reaksiyadan sanoatda metilsiklopentandan siklogeksan hosil qilishda foydalaniladi:



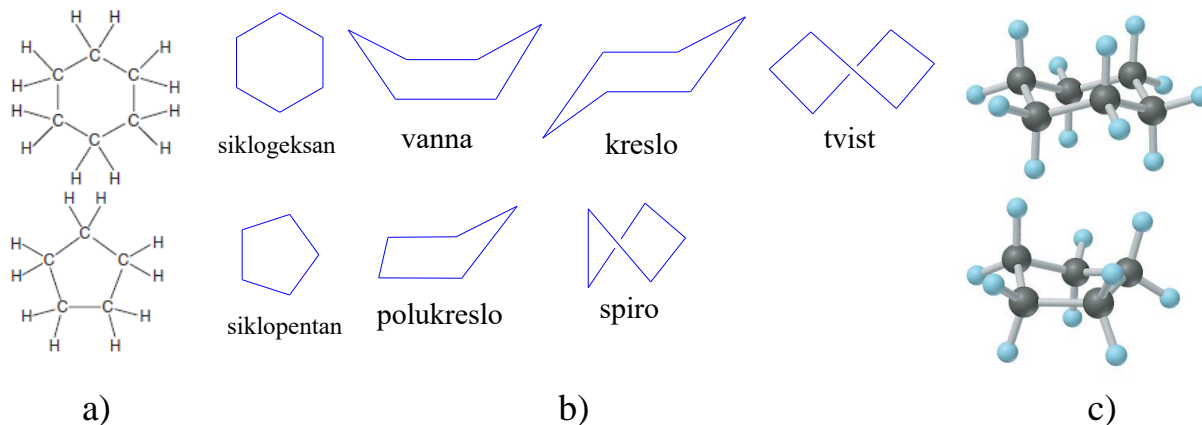
Olti va yetti a'zoli halqalar yuqori harorat, bosim va katalizator ishtirokida halqani kichraytirib yoki kengaytirib izomerlanishlari mumkin:



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

Masalan, propandagi uglerod va vodorod atomlari orasidagi burchak ($109^{\circ}28'$) ga teng. Siklopropandagi uglerod va vodorod atomlari orasidagi burchak ($109^{\circ}28' - 60^{\circ}$):2 = $24^{\circ}44'$ ga teng. Shuning uchun siklopropandagi 3 ta uglerod atomi bitta tekislikda yotadi va katta kuchlanish ostida bo‘ladi. Hamma uglerod atomlari bir tekislikda yotganda siklobutan va siklopropanda ($109^{\circ}28' - 90^{\circ}$):2 = $9^{\circ}44'$ va ($109^{\circ}28' - 108^{\circ}$):2 = $0^{\circ}44'$ ga teng. Lekin to‘rt va besh a‘zoli halqalar tekis joylashgan emas. Bayerning kuchlanishlar nazariyasi katta halqalarning mavjud bo‘lishligini inkor qiladi. Lekin hozirgi kunda tuzilishida 30 dan ortiq uglerod bo‘lgan yopiq zanjirli birikmalar sintez qilib olingan va ular o‘ta barqaror birikmalar ekanligi aniqlangan.

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



a) Siklopentan va siklogeksan molekulasining konformatsion modellari.

a) Siklopentan va siklogeksanlarning tuzilishi; b) fazoviy konformatsiyalari; b) shar-sterjenli konformatsion modellari.

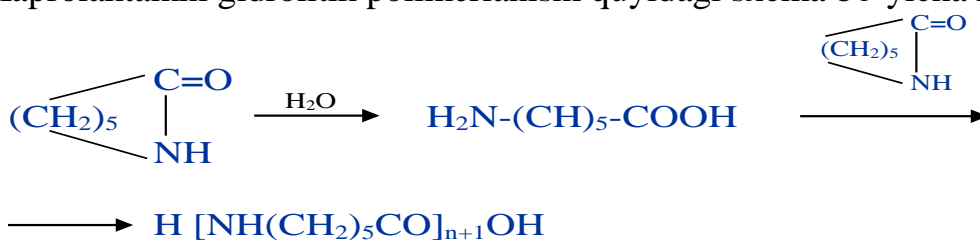
Ayrim vakillari va ularning ishlatilishi. Sikloalkanlar orasida metilsiklopentan va siklogeksanning ahamiyati kattadir. Metilsiklopentan katalizator, bosim va harorat ta‘sirida siklogeksanga aylantiriladi. Siklogeksandan esa siklogeksanon va adipin kislota olinadi. Siklogeksanon va adipin kislotalar asosida geksametilendiamin, kaprolaktam, kapron va neylon-4,6 tolalari olinadi.

Poliamid tolasi ishlab chiqarish. Polikaproamid (poliamid 6)

MDH davlatlarida kapron, AQSh da naylon 6 nomi bilan ataladigan poliamid 6 birinchi marotaba 1899 yilda sintez qilingan va 1940 yildan ishlab chiqarila boshlangan.

ϵ - Kaprolaktamni polimerlanishi. ϵ -kaprolaktam suv, spirtlar, kislotalar, ishqorlar va b. siklni ochilishini osonlashtiradigan moddalar ta'siri ostida polimerlanadi. Suv ta'siridagi polimerlanish, gidrolitik polimerlanish deb ataladi (polimerlanish katalizatori bo'lib, laktamning gidrolizlanishidan hosil bo'lgan, ϵ - aminokapron kislotalari xizmat qiladi). Ishqoriy katalizator ishtirokida ϵ -kaprolaktam anionli mexanizm bo'yicha polimerlanadi.

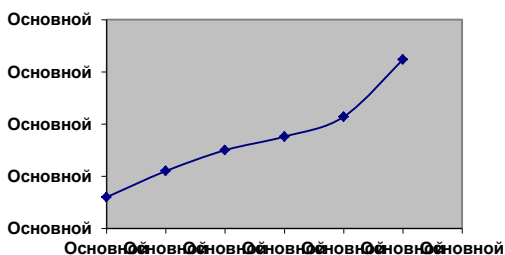
ϵ -Kaprolaktamni gidrolitik polimerlanishi quyidagi sxema bo'yicha ketadi:



Umumiy reaksiya tezligini aniqlashda katta ahamiyatga ega bo'lgan, birinchi bosqich, ya'ni ϵ -kaprolaktamni, ϵ -aminokapron kislotalariga gidrolizlanishi juda sekin ketadigan reaksiyadir. Shuning uchun ham, sanoatda, ϵ -kaprolaktamni polimerlanishini tayyor ϵ -aminokapron kislotalari yoki ekvimol adipin kislotalari bilan gensametildiamindan olinadigan AG tuzi ishtirokida olib boriladi.

Yuqori molekulyar poliamid olish uchun, reaksiya muhitidan suvni uzluksiz chiqarib turish lozim.

ϵ -kaprolaktamni gidrolitik polimerlanish tezligi haroratni ortishi bilan ortadi, ammo polimerni molekulyar massasi kamayadi. Shuning uchun ham polimerlanishni tezroq ketishi va kerakli molekulyar massasidagi polimer olishda optimal haroratni tanlash katta ahamiyatga ega.

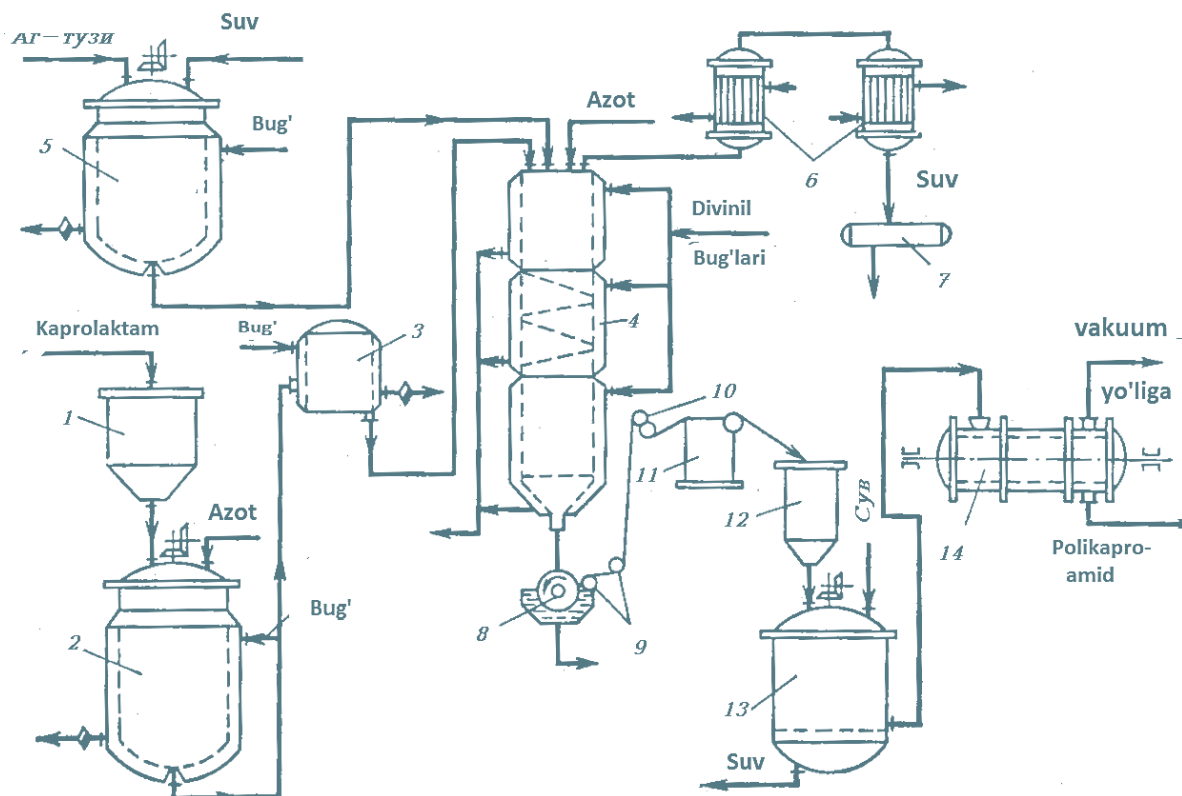


6.1.1-rasm. Polimerlanish haroratini polimerdagi suvda eruvchi fraksiya miqdoriga ta'siri.

(monomer va suvda eruvchi oligomerlar miqdori) miqdoriga ta'siri 6.1.1-rasmda keltirilgan.

Rasmdan ko‘rinib turibdiki, 220-260⁰C harorat o‘rtasida polimer tarkibidagi bo‘sh monomer miqdorini ortishi sezilarsiz. Shuning uchun ham ε- kaprolaktamni gidrolitik polimerlanishini 250-260⁰C da o‘tkazish maqsadiga muvofiqdir. Chunki bu haroratda polimerlanish katta tezlikda ketib, uning tarkibidagi bo‘sh monomer miqdori 10%dan oshmaydi. Poliamid tarkibidagi monomer va oligomerlar uni xossalarini yomonlashishga olib keladi. Shuning uchun monomer va past molekulali oligomerlardan tozalash maqsadida, polimer issiq suv bilan yuviladi, yoki vakuumda ushlab turiladi.

Poliamid 6 ni ε-kaprolaktamdan suyuqlanmada, AG tuzining suvli eritmasi ishtirokida gidrolitik polimerlab olish texnologiyasi 6.1.2-rasmda keltirilgan.



6.1.2-rasm. Uzluksiz usulda poliamid 6 (polikapramid) ishlab chiqarish sxemasi:

1-kaprolaktam bunkeri; 2-kaprolaktamni suyuqlantirish idishi; 3-filtr; 4-polimerlash kolonkasi; 5-AG tuzini eritish apparati; 6-qobiqli quvursimon issiq almashgichlar-sovitgichlar; 8-suv yig‘ish idishi; 9-yo‘naltiruvchi vallar; 10-tortuvchi vallar; 11-qirqish dastgohi; 12-polimer bo‘lakchalari bunkeri; 13-ekstraktor; 14- vakuum-quritgich.

ε-kaprolaktamni gidrolitik polimerlanishi, olinayotgan poli - ε-kaproamidni suyuqlanmaga o‘tish haroratidan yuqori haroratda olib boriladi. Suyuqlanma holidagi poliamid havo kislorodi ta‘sirida tez oksidlanadi, shuning uchun polimerlanish inert atmosferada, yaxshilab tozalangan azot muhitida olib boriladi. Poliamidni suyuqlanmasi, bir apparatdan ikkinchi apparatga ham azot yordamida siqib chiqariladi. Gidrolitik polimerlanishda hosil bo‘ladigan poliamid, zanjir uchlarida karboksil va amin guruhlarini saqlaydi. Bunday polimer atsidoliz va aminoliz destruksiya reaksiyalariga uchraydi. Haroratbardoshligi yuqoriroq

poliamid 6 olish maqsadida, reaksiya muhitiga monofunksional moddalar - kislotalar, spirtlar yoki aminlar kiritilib, zanjir uchlaridagi funksional guruhlar berkitiladi. Amalda eng ko'p tarqalgan sirka kislotasi barqarorlovchi modda sifatida ishlatiladi. Hozirgi vaqtda ϵ -kaprolaktamni gidrolitik polimerlanishi uzluksiz ishlovchi apparatlarda o'tkaziladi. Poliamid 6 olishni texnologiyasi o'z ichiga, xom ashyoni tayyorlash, ϵ -kaprolaktamni polimerlash, sovitish, maydalash, yuvish va quritish jarayonlarini oladi. Kristall ϵ -kaprolaktam 1 chi bunkerga solinib, u yerdan shnekli uzatgich yordamida 2-chi suyuqlantiruvchiga uzatiladi. Suyuqlantiruvchida ϵ -kaprolaktam azot muhitida 90-100⁰C gacha qizdirilib, aralashtirib turib suyuqlanma holiga o'tkaziladi.

Suyuqlanma holidagi ϵ -kaprolaktamga barqarorlovchi qo'shiladi. So'ngra laktam siqilgan azot yordamida yoki nasos yordamida, 3-filtr orqali uzluksiz ravishda 4-polimerlovchi kolonnaga uzatiladi. Filtr va barcha quvur o'tkazuvchilar laktamni kristallanib qolishini oldini olish maqsadida bug' yordamida isitib turiladi. Boshqa 5-apparatda, qizdirib va aralashtirib turib, polimerlanishni faollashtiruvchi adipin kislotasi bilan geksametilendiaminni tuzini (AG) 40% li eritmasi, yoki ϵ -aminokapron kislotasi eritmasi tayyorlanadi. Faollashtiruvchini tayyorlangan eritmasi ham meyorlovchi nasos yordamida uzluksiz ravishda 4-polimerlovchi kolonnaga uzatib turiladi. Polimerlanish 250-270⁰S da o'tkazilib, eng yuqori harorat kolonnani o'rta qismida ushlab turiladi.

Polimerlanish jarayonida ajralib chiqayotgan suv bug'i, o'zi bilan qisman ϵ -kaprolaktamni bug'larini ham olib chiqib ketadi. Chiqib ketgan ϵ -kaprolaktamni 6 chi issiqlik almashgichda kondensirlab, reaksiya muhitiga qaytariladi, hosil bo'lgan suvni esa 7-yig'uvchida yig'iladi.

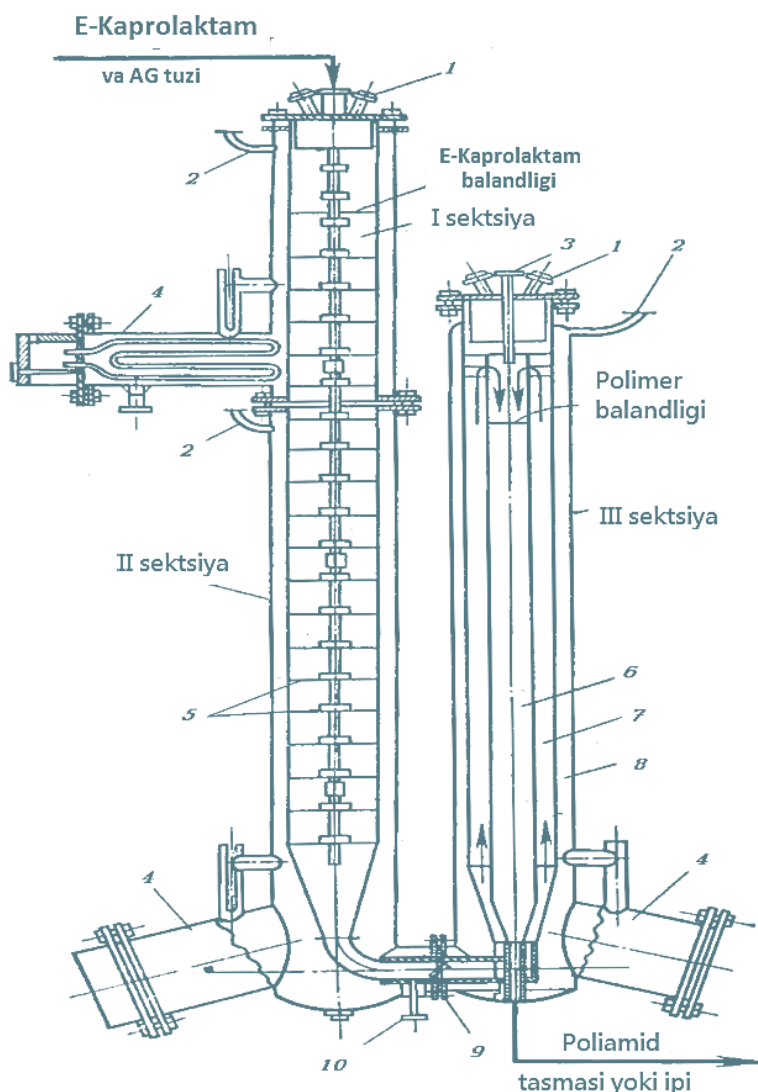
Suyuqlanma holidagi polimer bosim ostida kolonnadan filera orqali oqib turgan sovuq suvli vannadagi 8-barabanga siqib chiqariladi. Sovitilgan polimer, tasma yoki arqonchalar ko'rinishida 9-yo'naltiruvchi va 10-vallar yordamida 11-qirquvchi dastgohga uzatiladi va u yerda maydalanadi. Polimerni maydalangan bo'lakchalari 12-bunkyerda yig'iladi va 13-ekstraktorda yuviladi. Yuvilgan polimer vakuum quritgich 14 da 125-130⁰S haroratda quritiladi.

ϵ -kaprolaktam uzluksiz polimerlanadigan kolonnali apparat konstruksiyasi turli xil bo'lishi mumkin. Vertikal quvur ko'rinishida, U-ko'rinishida, yoki G-ko'rinishida. Shunday kolonnalardan birini shakli 6.1.3-rasmda keltirilgan.

Eng yuqori harorat 260-275⁰C kolonnani ikkinchi seksiyasida (bo'limida) ushlab turiladi. Polimerni, yangi tushayotgan monomerlar bilan aralashib ketishini oldini olish maqsadida, quvur bir-biridan 25-30 sm oraliqda joylashgan, perforirlangan alyuminiy halqalari bilan ajratilgan bo'ladi.

ϵ -kaprolaktamni anionli polimerlanishi erituvchi muhitida, yoki suyuqlanmada 160-220⁰C da ϵ -kaprolaktamni natriyli tuzi va faollashtiruvchidan (atsilamidlar, izotsianatlar va boshqa birikmalar) tashkil topgan katalitik sistema ishtirokida olib boriladi. Katalizator sistemasi ishtirokida polimerlanish juda tez ketganligi sababli polimerlanishni ancha past haroratda olib borish mumkin bo'ladi. Jarayon 1-1,5 soatda tugaydi va polimerning chiqishi 97-98% ni tashkil etadi.

ϵ -kaprolaktamni, kaprolaktamning natriyli tuzi va faollovchi ishtirokida polimerlanishi katta tezlikda polimerlanish, hosil bo'lgan polimer esa kaprolit yoki kaprolon nomini oldi. Sanoatda katalitik sistema sifatida ϵ -kaprolaktamni natriyli tuzi va N-atsetilkaprolaktam ishlatiladi.



6.1.3-rasm. Uzlüksiz usulda poliamid 6 (polikapramid) ishlab chiqarish sxemasi: 1-kaprolaktam bunker; 2-kaprolaktamni suyuqlantirish idishi; 3-filtr; 4-polimerlash kolonkasi; 5-AG tuzini eritish apparati; 6-qobiqli quvirsimon issiq almashgichlar-sovitgichlar; 8-suv yig'ish idishi; 9-yo'naltiruvchi vallar; 10-tortuvchi vallar; 11-qirqish dastgohi; 12-polimer bo'lakchalari bunker; 13-ekstraktor; 14- vakuum-quritgiche-kaprolaktam va AG tuzining eritmasi, harorati 250-260⁰C ushlab turilgan U ko'rinishidagi kolonnani birinchi bo'limini tepa qismiga kelib tushadi.

Nazorat savollari

1. Sikloalkanlarning nomlanishi va izomeriyasini siklogeksan misolida ifodalang.
2. Sikloalkanlar uchun Bayer nazariyasi.
3. Sikloalkanlarning olinish usullariga misollar keltiring.
4. Neft tarkibidagi sikloalkanlar va ularni ajratish usullari.
5. Sikloalkanlarning fizik xossalari.

6. Siklooktanning barcha izomerlarini yozing va nomlang.
7. Sikloalkanlarning kimyoviy xossalari: Siklopentanning kimyoviy o'zgarish reaksiyalari.
8. Siklogeksanning o'ziga xos reaksiyalari, kaprolaktam olish reaksiyasi.

VII- BOB. AROMATIK UGLEVODORODLAR

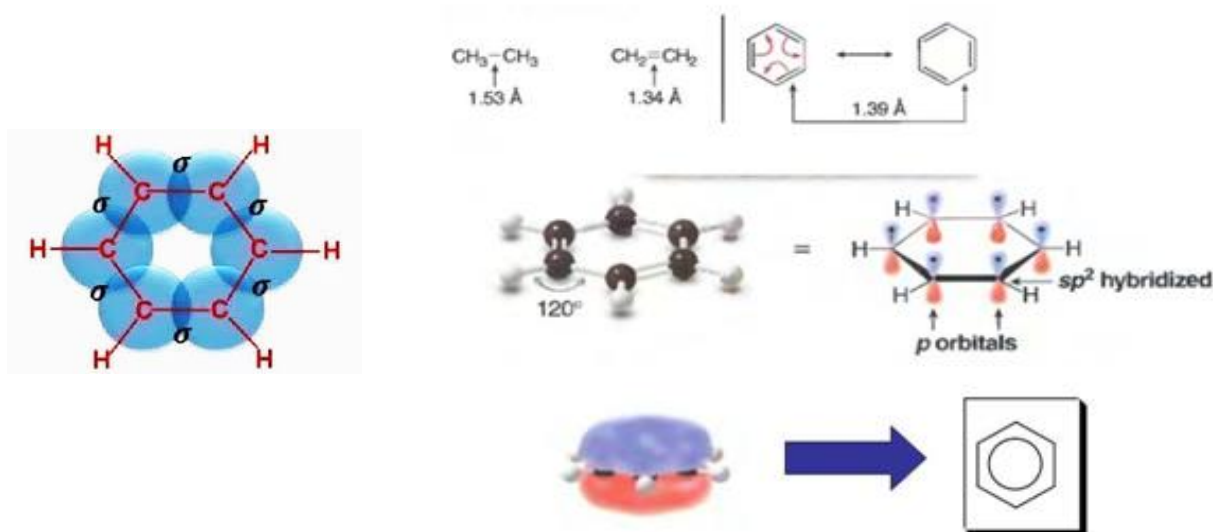
Aromatik halqada tushuncha. Aromatik birikmalar deganda o'ta to'yinmagan bo'lishiga qaramasdan, birikish reaksiyalariga qiyinchilik bilan, almashinish reaksiyalariga osonlik bilan kirisha oladigan, tuzilishida benzol halqasi bo'lgan birikmalar tushuniladi. Bundan tashqari aromatik birikmalar jumlasiga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

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

Organik birikmalar aromatik bo'lishlari uchun Xyukkel qoidasi $4n+2$ ($n=0,1,2,3\dots$) ni qoniqtirishi shart, ya'ni molekuladagi π -elektronlar soni 2,6,10 va hokazo bo'lganda molekula aromatik bo'lishi mumkin. 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 qoplaydi.
4. Benzol molekulasidagi barcha uglerod atomlari orasidagi masofa teng bo'lib, u $1,39\text{A}^0$ ($0,139\text{ nm}$) ga tengdir.

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



7.1-rasm. Benzolning tuzilishini

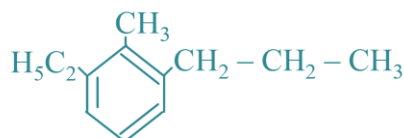
Benzolning tuzilishini isbotlashda termodinamik hisoblar katta ahamiyatga ega. Benzol termodinamika jihatidan ancha barqarordir. Agar siklogeksenni gidrirlash issiqligi 119,7 kJ/mol bo'lsa, benzolni siklogeksangacha gidrirlash uchun $119,7 \cdot 3 = 359,1$ kJ/mol issiqlik ajralib chiqishi kerak edi.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

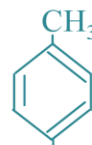
Hozirgi kunda benzol molekulasini ifodalash uchun quyidagi formulalardan shartli ravishda foydalanish mumkin:



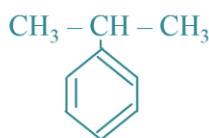
Agar benzol halqasida bir necha radikallar bo'lsa, raqamlar kichik radikal turgan joydan boshlanadi va quyidagicha nomlanadi:



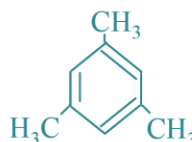
1-metil-2-etil-
5-propilbenzol



1-metil-4-izopropil
benzol, simol



izopropilbenzol
kumol

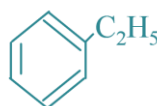


1,3,5-trimetilbenzol
mezitilen

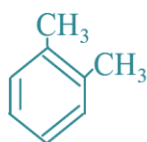
Benzolning bar almashgan hosilalarining izomerlari bo'lmaydi. Uning ikki almashgan hosilalarining 3 ta izomerlari mavjud. C_7H_8 tartibli modda uchun bitta tuzilish formulasi, C_8H_{10} uchun esa 4 ta tuzilish formulasi mavjud:



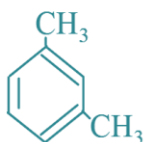
metilbenzol



etilbenzol



1,2-dimetilbenzol
orto-ksilol

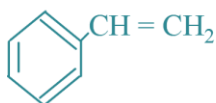


1,3- dimetilbenzol
meta-ksilol

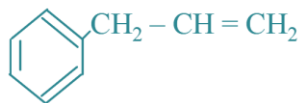


1,4- dimetilbenzol
para-ksilol

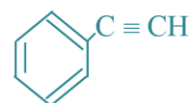
Agar benzol halqasida to‘yinmagan uglevodorod qoldiqlari bo‘lsa, unday birikmalar quyidagicha nomlanadi:



vinilbenzol
stirol



allilbenzol

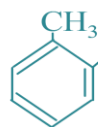


etinilbenzol
fenilatsetilen

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



orto-tolil

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 ($1000-1200^{\circ}C$) 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. $170^{\circ}C$ gacha qaynaydigan birikmalar. Bular asosan uglevodorodlardan tashkil topgan bo‘ladi va ularni yengil moy deyiladi.
2. $170-230^{\circ}C$ gacha qaynaydigan bo‘lak (o‘rtacha moy) – asosan fenol va uning gamologlaridan tashkil topgan.
3. $230-270^{\circ}C$ orasida qaynaydigan moy (og‘ir moy) – asosan naftalin va uning gamologlaridan tashkil topgan.
4. $270-340^{\circ}C$ – antratsenli moy.

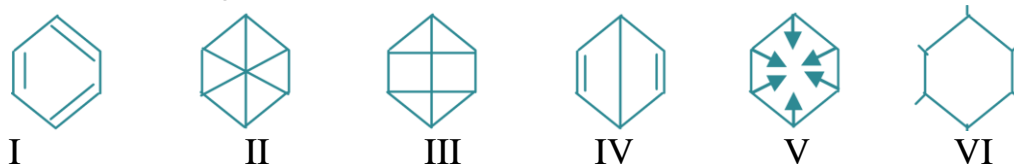
5. Qoldiq.

Bu boʻlaklarning har birini dastlab ishqor, soʻngra kislota bilan ishlab qoʻshimchalardan tozalanadi.

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

Tuzilishi, izomeriyasi va nomlanishi. Aromatik uglevodorodlar C_nH_{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 soʻng u uchun turli tuzilish formulalari taklif etilgan. Kekule (I), Klaus (II), Ladenburg (III), Dyurur (IV), Armstrong-Bayer (V), Tile (VI) benzol molekulasini uchun turlicha tuzilish formulalarini taklif etganlar.



Yuqorida keltirilgan barcha formulalar alohida kamchiliklarga ega. Kekule formulasi boʻyicha benzol halqasidagi barcha uglerodlar orasidagi masofa teng boʻlmasligi kerak. Chunki $-C=C-$ bogʻning uzunligi $1,34 \text{ \AA}$ ga, $-C-C-$ bogʻning uzunligi esa $1,54 \text{ \AA}$ ga teng. Benzolning hosil boʻlish issiqligi siklogeksatrien (I) nikiga qaraganda katta.

Kekule taklif etgan formulaga muvofiq benzol oddiy sharoitda bromni biriktirib olmaydi, kaliy permanganatni rangsizlantirmaydi, yaʼni qoʻshbogʻli birikmalarning xossalari qaytarmaydi. Kekule formulasi boʻyicha benzolning ikki almashgan hosilalari izomerlarining soni koʻp boʻlishi kerak edi. Kekule ularni izomer deb hisoblaydi:



Lekin bunday izomerlarni hech qachon ajratib olib boʻlmagan. Buning sababini Kekule benzol halqasidagi bogʻlarning gipotetik assilyatsiyasida deb tushuntiradi,



yaʼni benzolni oksidlovchilar taʼsiriga chidamliligini, oddiy sharoitda birikish reaksiyalariga kirishmasligi uning tuzilishida qoʻshbogʻlarning borligini inkor etadi. Yuqori bosim, harorat, katalizatorlar ishtirokida vodorod, galogenlar va ozonni biriktirib olishi esa uning tuzilishida 3 ta π -bogʻlar mavjudligini isbotlaydi.

Olinish usullari. Aromatik uglevodorodlar neft, gaz kondensati, toshkoʻmir qatroni (smolasi) tarkibida koʻplab uchraydi va ulardan ajratib olinadi.

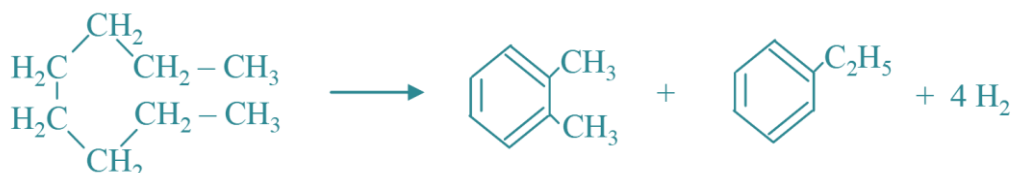
Aromatik uglevodorodlarning sintetik olish usullarini 2 guruhga bo'lish mumkin:

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

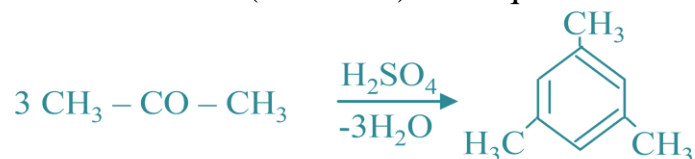


va A.F. Plate, V.L. Moldavskiy, G.D. Kamusher va boshqalar tomonidan bir vaqtda, bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda ochilgan.

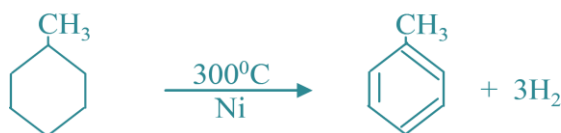
Atsetilen va uning gomologlari yuqori haroratda katalizatorlar ustidan o'tkazilganda aromatik uglevodorodlarni hosil qiladilar. Bu jarayonni Bertlo kashf etgan.



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



Sikloalkanlardan vodorodni tortib olish orqali aromatik uglevodorodlar olinadi:



Bu jarayonni rus kimyogari N.D.Zelinskiy o'rgangan.

2. 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:

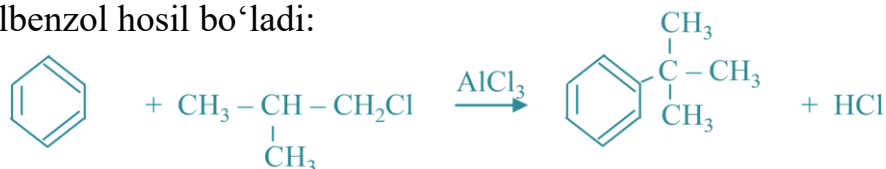


Bu reaksiyaning mexanizmi Vyurs reaksiyasining mexanizmi bilan bir xil.

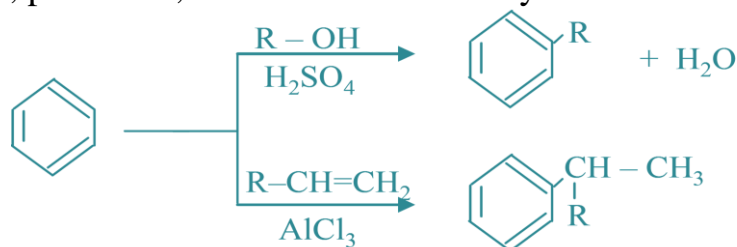
Benzol gomologlari olishning muhim usullaridan biri benzolni alkillash reaksiyasi hisoblanadi. Bu reaksiya 1977 yilda Fridel-Krafts-Gustavson tomonidan ochilgan bo'lib, u benzolga katalizatorlar – suvsizlantirilgan alyuminiy xlorid, alyuminiy fluorid, rux, temir xloridlari ishtirokida galogenalkillar 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 tashqari, 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, fluorid 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 hidga ega. Qaynash harorati tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga qaraganda yuqori. Masalan, benzol 80,1⁰C da, geksan esa 68,8⁰C qaynaydi (7.1-jadval).

Bir xil radikalli izomer alkilbenzollarning qaynash haroratlari bir-biridan kam farq qiladi. Aromatik uglevodorod molekulyar massasining har bir -CH₂-guruhiga ortishi uning qaynash haroratini o'rtacha 30⁰C ga ortishiga sabab bo'ladi.

Aromatik uglevodorodlarning zichligi va sindirish ko'rsatkichlari asiklik va alitsiklik birikmalarnikiga nisbatan katta. Aromatik uglevodorodlar suvda deyarli erimaydilar.

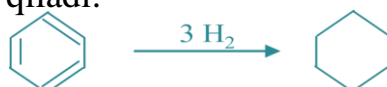
7.1-jadval

Aromatik uglevodorodlarning fizik konstantalari

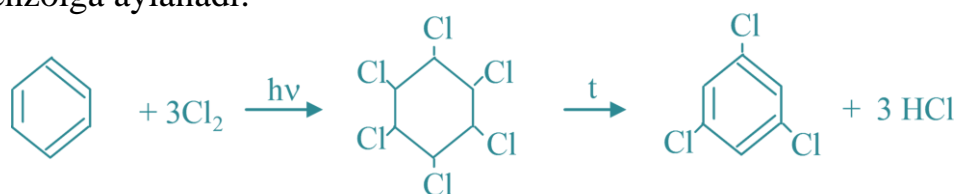
Aromatik uglevodorodlar	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash haroratlari, °C	Zichligi
Benzol	+5,4	80,1	0,8790
Metilbenzol	-92	110,5	0,8669
1,2-Dimetilbenzol	-28	144,4	0,8802
1,3-Dimetilbenzol	-53	139,1	0,8642
1,4-Dimetilbenzol	+13	138,4	0,8610
Etilbenzol	-95	136,1	0,8669
1,2,3-Trimetilbenzol	-25,4	176,1	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.

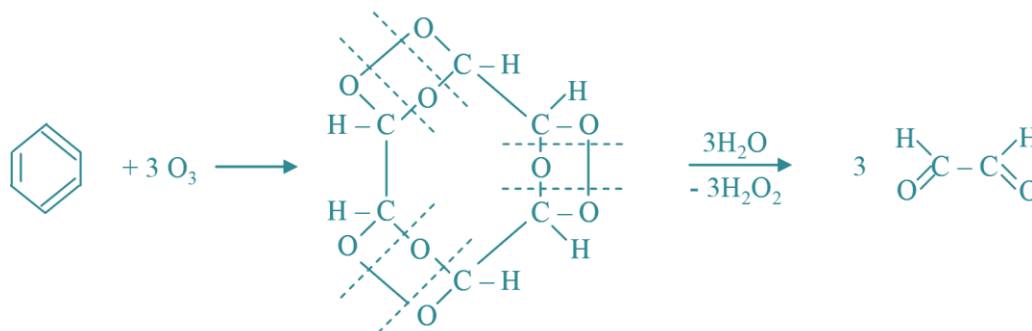
Birikish reaksiyalari. Aromatik uglevodorodlarga vodorod yuqori haroratda (300°C), bosim (200-300 atm) va Ni, Pt, yoki Pd katalizatorlari ishtirokida birikib, tegishli sikloalkanlarni hosil qiladi:



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



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



Yuqoridagi uchta reaksiya benzolning to'yinmagan birikma ekanligini isbotlaydi.

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

Galogenlash. Benzolga temir-(III)-xlorid katalizatori ishtirokida xlor yoki brom bilan ta'sir 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.

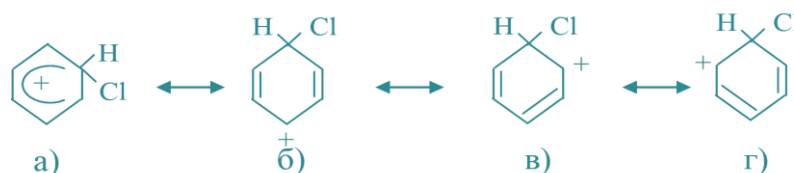
a) π -Kompleks hosil bo'lishi. Cl^+ - ioni benzol halqasidagi π -elektronlar bilan o'zaro ta'sir etadi. Natijada π -kompleks hosil bo'ladi:



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

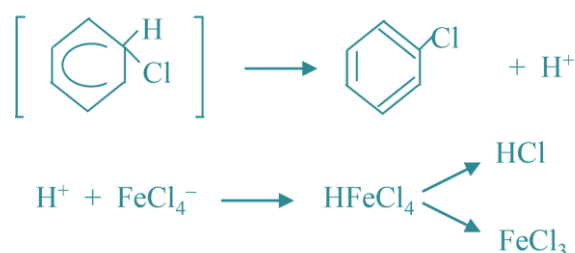


δ -kompleks quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:

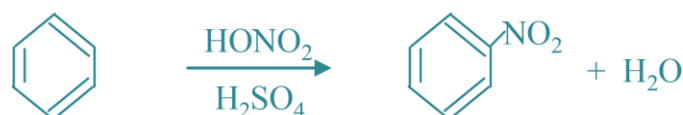


π -Kompleksda aromatik sekstet buzilmaydi. δ -Kompleks aromatik xususiyatga ega emas.

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



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

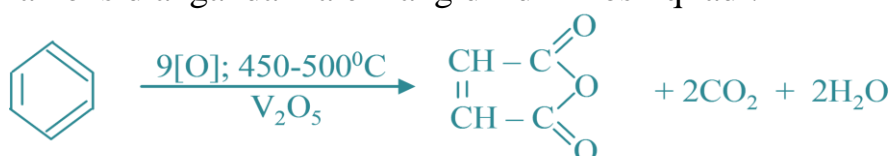


Aromatik uglevodorodlarga massa ulushi 65% dan yuqori bo'lgan sulfat kislotasi bilan ta'sir etilganda tegishli sulfokislotalar hosil bo'ladi:

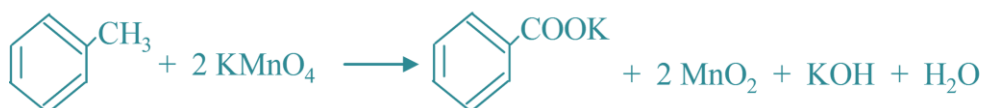


Yuqoridagi uchta reaksiya aromatik uglevodorodlarning qolgan sinf birikmalaridan farqlaydi.

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



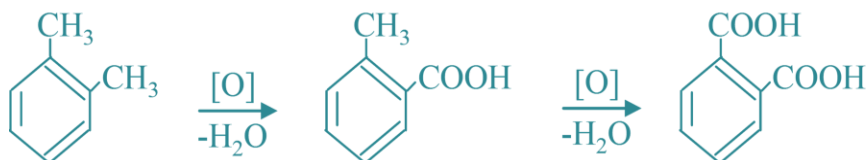
Benzolning gomoglari oson oksidlanadilar. Masalan, toluol kaliy permanganatning suvdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilganda benzoy kislotasi hosil qiladi:



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

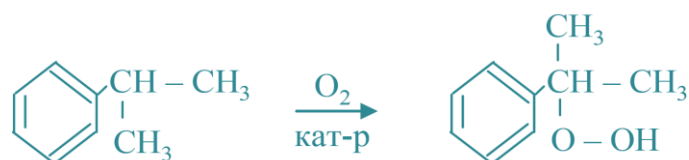


Benzol halqasida bir necha radikal bo'lsa, bunday moddalarni oksidlash natijasida tegishli ko'p asosli kislotalar hosil bo'ladi:



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.

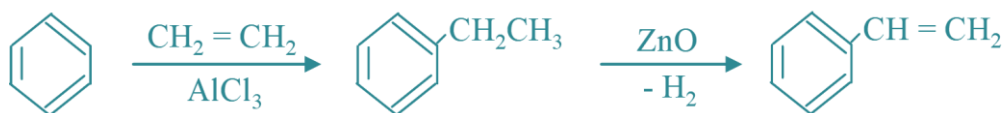
Aromatik uglevodorodlarning alohida vakillari. Benzol $-80,1^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, $5,4^\circ\text{C}$ suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik, suv bilan azeotrop hosil qiladi. Sanoatda malein anhidridi, xlorbenzol, nirtobenzol, sintetik yuvuvchi vositalar, bo'yoqlar va boshqa qimmatbaho birikmalar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

Toluol $-110,5^\circ\text{C}$ da qaynaydigan, -92°C suyuqlanadigan rangsiz suyuqlik. Sanoatda asosan benzoy kislota, trinitrotoluol, benzol xlorid 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 alkilab 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.



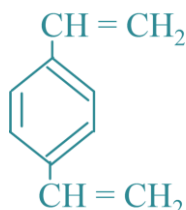
n -ning miqdori 5000 gacha bo'ladi.

Stirolga turli molekular Markovnikov qoidasiga muvofiq ravishda birikadi:



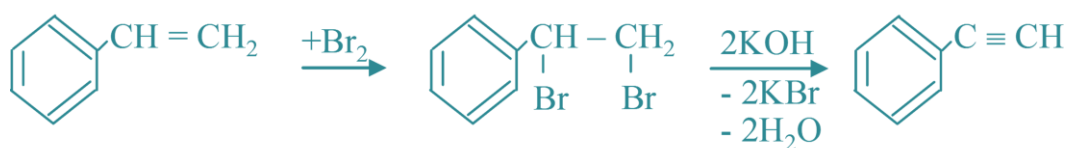
Fenil guruhi ta'sirida qo'shboq'ning nukleofil xususiyati ortadi. Shuning uchun stirolga spirtlar va boshqa molekular alkenlarga qaraganda oson birikadi.

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



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

Fenilatsetilen $C_6H_5 - C \equiv CH$, o'ziga xos hidga ega bo'lgan suyuqlik, stiroлга brom biriktirib, so'ng degidrobromlash orqali hosil qilinadi:



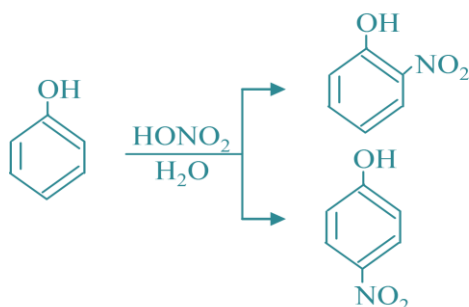
Fenilatsetilen atsetilen birikmalar uchun xos deyarli barcha xususiyatlarni takrorlaydi.

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 xohlagan biri bilan almashinadi.

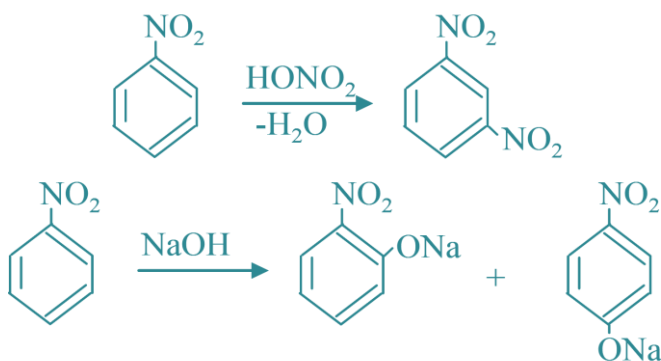
Agar, benzol halqasidagi vodorodlardan biri, biror-bir funksional guruh bilan almashgan bo'lsa, keyingi ta'sir etayotgan reagentning qaysi vodorod bilan almashinishi uchun xil omilga bog'liq bo'ladi:

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

Agar benzol halqasida elektrodonor guruhlar $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{F}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$; $-\text{CH}_3$ (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 $-\text{COOH}$; $-\text{CO}_3\text{H}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{NO}$ (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.



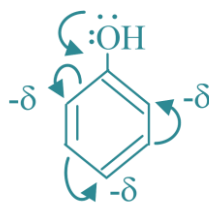
Beylshteyn va Gollemanlar tajribalar natijasida o‘rinbosarlarning yo‘naltirish ta‘sirini o‘rganib, quyidagi xulosaga keldilar. O‘rinbosarlarning yo‘naltirish qobiliyati quyidagicha o‘zgaradi:



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

3. Reaksiya sharoitining ta‘siri. Reaksiya sharoitini o‘ziga 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 400⁰C da bromlashda 20% orto-, 57% para- va 23% meta-bromtoluol hosil bo‘ladi. 630⁰C 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:



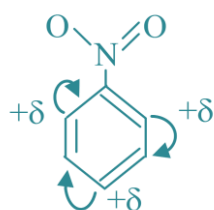
(I)

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

Agar ta‘sir etayotgan reagent nukleofil agent bo‘lsa, m-holatdagi vodorod bilan almashinishi kerak edi. Lekin birinchi tur o‘rinbosarlari ta‘sirida benzol halqasidagi 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:

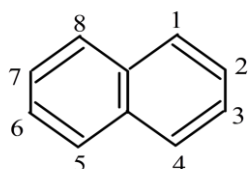


(II)

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

Jiplashgan ko‘p yadroli aromatik uglevodorodlar. Jiplashgan ko‘p yadroli aromatik uglevodorodlarga naftalin va antratsen misol bo‘ladi. Naftalin va uning hosilalari toshko‘mir smolasining 230-270⁰C da qaynaydigan bo‘lagidan ajratib olinadi. Naftalinning tarkibi 1838-yilda A.A.Voskresenskiy tomonidan, tuzilishi esa 1866- yilda Erlenmeyer tomonidan aniqlangan.

Naftalinning ikki benzol halqasidan tashkil topgan. Naftalin halqasi quyidagicha ifodalanadi:

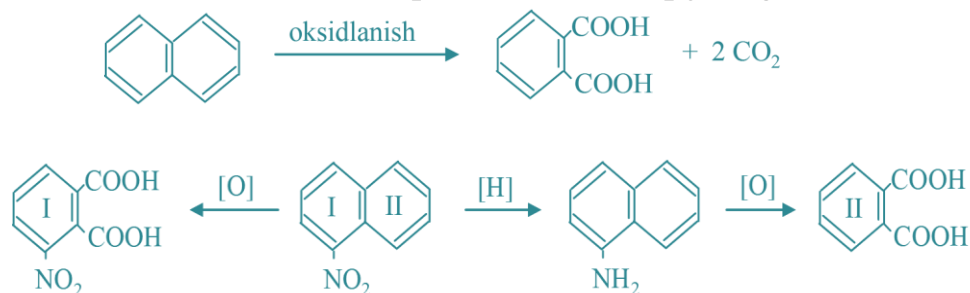


1,4,5,8-holatlar - α ;

2,3,6,7-holatlar β -holat deyiladi.

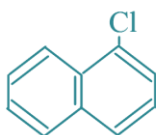
Naftalinni tuzilishi quyidagicha aniqlanilgan. Naftalinni oksidlanganda ftal kislota hosil bo‘ladi. Bu naftalindagi bitta halqa benzol halqasi ekanligini ko‘rsatadi. Naftalinni nitrolab, so‘ngra oksidlaganda esa 3-nitroftal kislota hosil bo‘ladi.

Nitronaftalinni qaytarilganda naftilamin hosil bo‘ladi. Naftilamin oksidlanganda ftal kislotaga aylanadi. Bunda nitroguruh bo‘lgan benzol halqasi oksidlanadi va nitroguruh bo‘lmagan benzol halqasi oksidlanmay qoladi. Bu reaksiyalar naftalinni ikkita benzol halqasidan tashkil topganligini ko‘rsatadi:



1,5- va 2,6-ikki almashgan naftalinlarning dipol momentlarining mavjud emasligi naftalindagi ikkala benzol halqasini ham bir tekislikda yotishligini ko‘rsatadi.

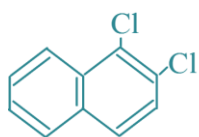
Naftalinning bir almashgan hosilasining 2 ta izomeri, 2-almashgan hosilasining esa 5 ta izomeri bor, masalan:



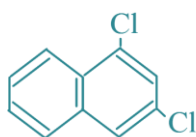
α -xlornaftalin



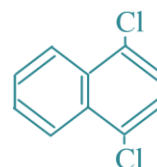
β - xlornaftalin



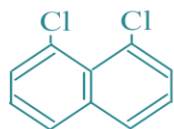
o-dixlornaftalin



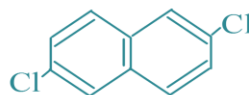
m-dixlornaftalin



n-dixlornaftalin



peridi-
dixlornaftalin



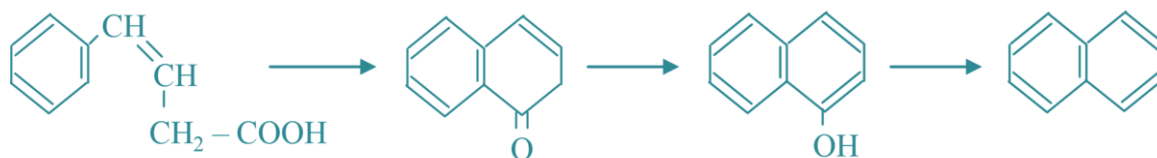
amfidi-
dixlornaftalin

Olinish usullari. Naftalin asosan toshko‘mir smolasidan ajratib olinadi. Uni laboratoriya sharoitida quyidagi usullar bilan olish mumkin.

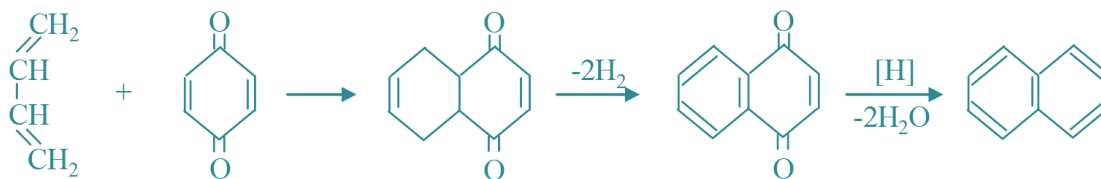
1. Benzol bilan atsetilen aralashmasini yuqori haroratda katalizator ustidan o‘tkazilganda naftalin hosil bo‘ladi:



2. Fenilizokroton kislota qizdirilganda naftal hosil bo‘ladi, Naftalni qaytarib esa naftalin olinadi:



3. Divinil bilan xinonni biriktirib, so‘ngra degidrogenlab va qaytarilganda ham naftalin hosil bo‘ladi:



Fizik xossalari. Naftalin 80°C da suyuqlanadigan kristall modda, uchuvchan.

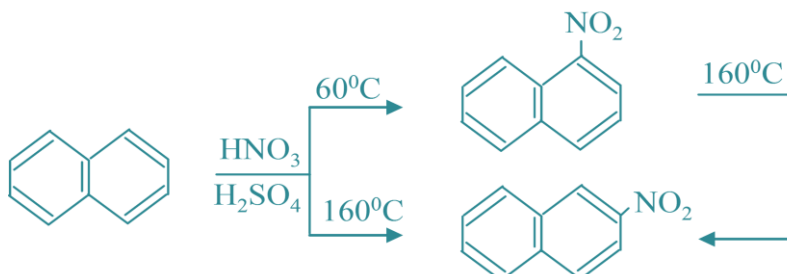
Kimyoviy xossalari. Naftalin benzol kabi almashinish va birikish reaksiyalariga kirishadi.

Almashish reaksiyalari. Naftalin almashish reaksiyalariga birikish reaksiyalariga qaraganda oson kirishadi. Past haroratda ($60-80^{\circ}\text{C}$) α -holatdagi, yuqori haroratda ($160-180^{\circ}\text{C}$) esa β -holatdagi vodorodlar almashinadi.

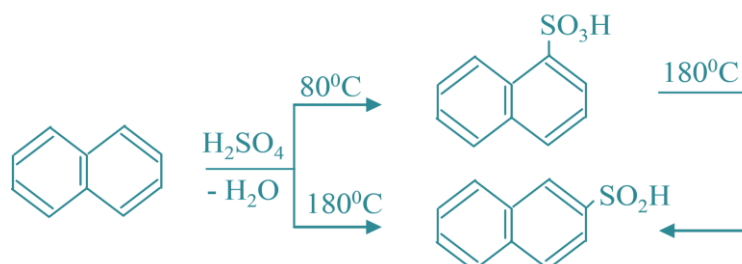
1. Naftalinga galogenlar bilan ta‘sir ettirilganda α -galogennaftalin hosil bo‘ladi. Bunda 5% atrofida β -izomer hosil bo‘ladi:



2. Naftalin 80°C nitrolanganda α-nitronaftalin, 160°C da β-nitronaftalin hosil bo‘ladi:



3. Naftalinga sulfat kislotasi bilan ta‘sir etilganda 80°C da α-naftalin sulfokislota, 180°C da esa β-naftalin sulfokislota hosil bo‘ladi. α-Naftalin sulfokislota 160°C da qizdirilganda sulfoguruh α-holatdan β-holatga ko‘chadi (nigratsiyalanadi):



Naftalin sulfokislota muhim bo‘yoqlar olish uchun qimmatli xom ashyo bo‘lib xizmat qiladi.

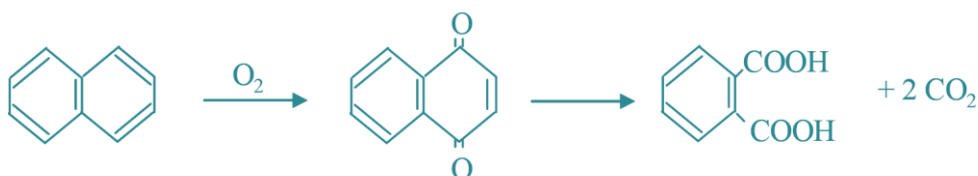
Naftalin benzolga qaraganda kam to‘yinmagan birikmadir. Uni benzoldan farqli vodorod bilan ajralib chiqish vaqtida gidrogenlash mumkin. Naftalinga amil spirti va natriy bilan ta‘sir ettirilganda, dastlab 1,4-digidronaftalin hosil bo‘ladi, hosil bo‘lgan 1,4-digidronaftalin juda oson 1,2-digidronaftalinga izomerlanadi:



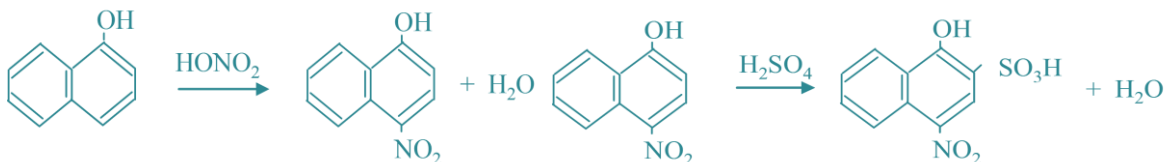
Naftalinni katalizatorlar ishtirokida bosim ostida gidrogenlanganda tetralin va dekalin hosil bo‘ladi:



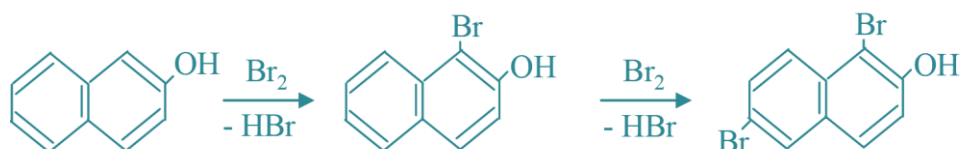
Oksidlanishi. Naftalinni sekin astalik bilan oksidlanganda 1,4-naftaxinon, katalizator ishtirokida yuqori haroratda havo kislorodi bilan oksidlanganda ftal kislotasi hosil bo‘ladi.



Naftalin halqasida yo‘naltirish qoidasi. 1. Agar naftalin halqasida α -holatda birinchi tur o‘rinbosarlari (galogenlardan tashqari) bo‘lsa va ta‘sir etayotgan reagent elektrofil agent bo‘lsa, u holda yangi ta‘sir etayotgan reagent 4-holatga, keyingisi esa 2-holatga yo‘naltiriladi:

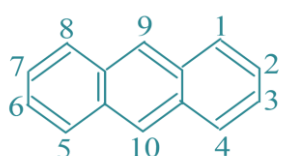


2. Agar β -holatda birinchi tur o‘rinbosari va ta‘sir etayotgan reagent galogen bo‘lsa, almashinish dastlab birinchi, so‘ngra 6-holatdagi vodorodlar hisobiga boradi:



3. Agar naftalindagi bitta benzol halqasidagi α - va β -holatlarda ikkinchi tur o‘rinbosarlari yoki galogen bo‘lsa, yangi ta‘sir etayotgan o‘rinbosar ikkinchi halqadagi α -holatdagi vodorod bilan almashinadi:

Antrasenning tuzilishida 3 t benzol halqasi ishtirok etadi.



1,4,5,8-holatlar α -holat

2,3,6,7-holatlar β -holat

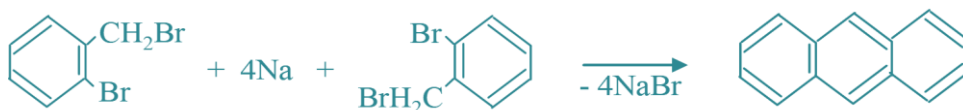
va 9,10-holatlar γ -(mezo)-holat deb ataladi.

Olinish usullari. Antratsen texnikada toshkumir smolasining $300-350^{\circ}C$ da qaynaydigan bo‘lagidan ajratib olinadi. Toshko‘mir smolasi tarkibida 0,25-1,0% antratsen bo‘ladi.

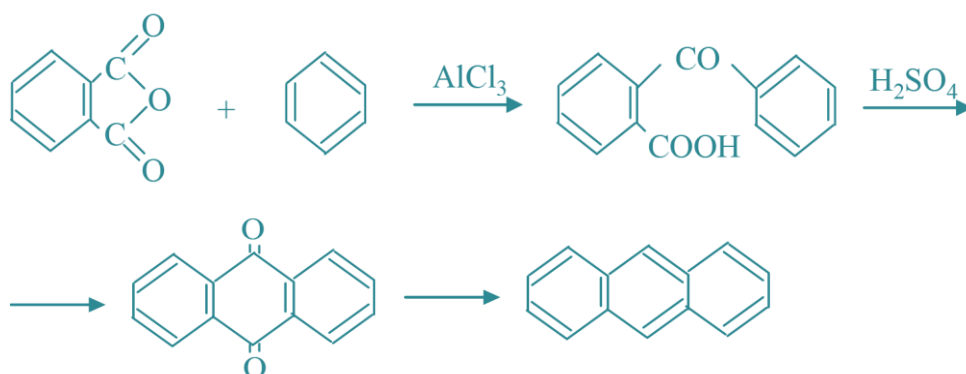
Antratsen sintetik usulda 1,1,2,2-tetrabrometan va benzoldan Fridel - Krafts reaksiyasi yordamida olish mumkin:



Ikki molekula o-brombenzilbromiddan Fittig reaksiyasi yordamida hosil qilish mumkin:

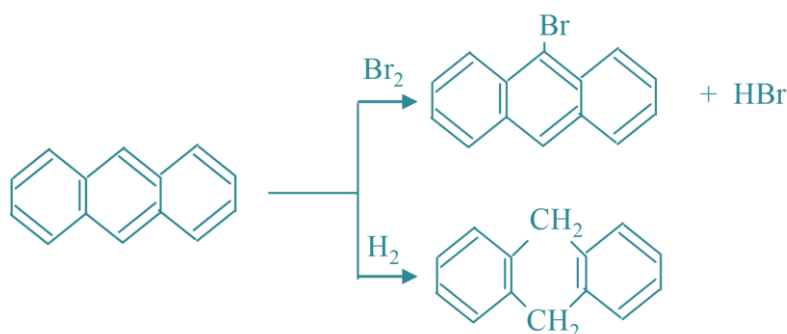


Bulardan tashqari, antratsenie ftal angidridiga benzol ta‘sir ettirib ham hosil qilish mumkin:

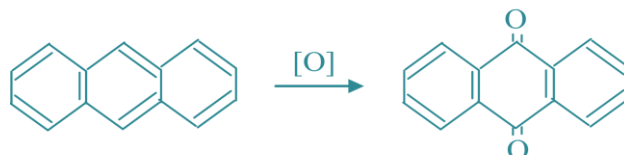


Fizik va kimyoviy xususiyatlari. Antratsen 213⁰C da suyuqlanadigan kristall modda. Uning molekulasidagi 3 ta benzol halqasi bir tekislikda yotadi.

Antratsen naftalinga nisbatan ham To‘yinmagan, kimyoviy jarayonlarga osongina kirisha oladi. γ -Holatdagi vodorodlar brom, nitro-, sulfoguruhlar bilan osongina almashina oladi. Unga vodorod bilan ta’sir etilganda 9,10-digidroantratsenni hosil qiladi. Malein angidridi bilan dien sintezi reaksiyasiga kirishadi:



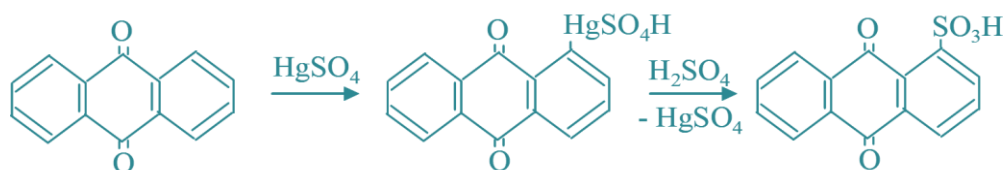
Antratsen oksidlovchilar ta’sirida antraxinonni hosil qiladi:



Antraxinon 285⁰C da suyuqlanadigan sariq kristall modda. Elektrofil almashinish reaksiyalariga qiyinlik bilan kirishadi. Unga sulfat kislota hatto 259⁰C da ham qiyin ta’sir etadi. 25-40% li oleum bilan 140⁰C da ta’sir etilganda β -antraxinon sulfokislota hosil qiladi.

Antraxinonga simob ishtirokida sulfat kislota bilan ta’sir etilganda antraxinon 1-sulfokislota va 1,5- 1,8-disulfokislotalar aralashmasi hosil bo‘ladi.

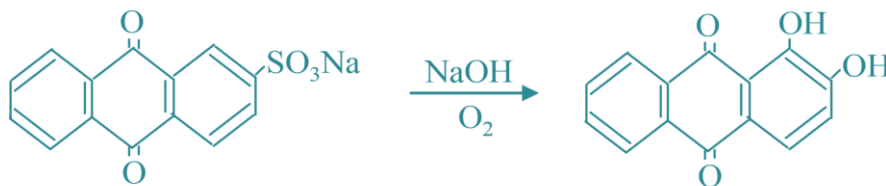
Antraxinon ishqorlar ishtirokida benzoy kislota hosil qilib parchalaydi:



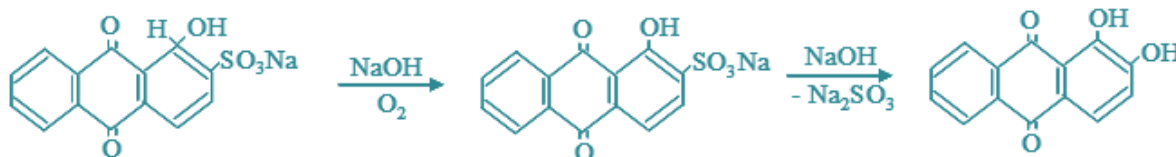
O‘simliklar, zamburug‘lar hasharotlarda antraxinonning ellikdan ortiq hosilalari borligi aniqlangan. Ularning barchasi ranglidir.

Antroxinon hosilalari orasida alizarin katta ahamiyatga ega.

Alizarin 1,2-dioksiantraxinon antraxinon 2-sulfokislotani ishqor bilan suyuqlantirib olinadi:



Bu reaksiyada atroxinon sulfonatni ishqor bilan suyuqlantirilishi bilan birga vodorodning gidroksil guruhi bilan almashinishi ham sodir bo‘ladi.



Bu reaksiyada oksidlovchi sifatida natriy nitrat yoki natriy xlorat ishlatiladi. Alizarin qovoq sariq tusli kristall modda. U gazmollarni alyuminiy birikmalari ishtirokida to‘q qizil, temir birikmalari ishtirokida esa qizil rangga buyaydi. Alizarinni toshko‘mir smolasi asosida sintetik usulda olishning yaratilishi kimyo texnologiyasida qilingan yirik kashfiyotlardan biri hisoblanadi.

Nazorat savollari

1. Aromatik hossa nimalardan iborat?
2. Aromatik birikmalarning qaysi tabiiy man‘balarini bilasiz?
3. Benzol halqasini tuzilishida yopiq zanjir va qo‘shbog‘lari borligi qanday isbotlanishi mumkin? Misollar keltiring.
4. Sikllash va aromatlash reaksiyalari nima? Misollar keltiring.
5. Benzol gomologlari bir-biridan qaysi tuzilishlari bilan farq qiladi? Misollarda isbotlang.
6. Benzol halqasidagi yo‘naltirish qoidasi nimalardan iborat va u nimalarga bog‘liq? Misollar keltiring.
7. Benzol halqasidagi birinchi va ikkinchi tur yo‘naltiruvchilar nima? Misollar keltiring.
8. Aromatik birikmalar qaysi maqsadlar uchun ishlatiladi? Misollar keltiring.
9. Ko‘p yadroli aromatik birikmalar qanday tuzilishlarga ega bo‘lishi mumkin?
10. Qaysi kanserogen moddalarni bilasiz?

VIII-BOB. UGLEVODORODLARNING FUNKSIONAL ALMASHINGAN HOSILALARI

Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomini galogen atomlariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalarga uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi. Shuning uchun ular to'yingan va to'yinmagan, bir va ko'p galogenli hosilalarga bo'linadilar.

8.1. To'yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

To'yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalarini galogen alkillar deb ataladi va quyidagi umumiy formula bilan ifodalanadi $C_nH_{2n+1}X$.

Bu yerda $X = -F; -Cl; -J; -Br$ bo'lishi mumkin. Galogen atomining qanday uglerod atomi bilan bog'langanligiga qarab ular birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi galoid alkillarga bo'linadilar:



8.1.1-jadval

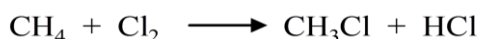
Galogen alkillarning nomlanishi

Galogen alkinlarning formulasi	Emperik nomenklatura-dagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
CH_3Cl	Metil xlorid	Xlor metan
CH_3CH_2Br	Etil bromid	Brom etan
$CH_3CH_2CH_2J$	Propil yodid	1-yod propan
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ J \end{array}$	Izopropil yodid	2-yod propan
$CH_3CH_2CH_2CH_2F$	Butil ftorid	1-ftor butan
$\begin{array}{c} CH_3CH_2CHCH_3 \\ \\ Cl \end{array}$	Ikkilamchi-butil xlorid	2-xlor butan
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ Br \end{array}$	Uchlamchi-butil xlorid	2-metil-2-brompropan
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2J \\ \\ CH_3 \end{array}$	Birlamchi-izobutil yodid	2- metil-1-yod propan

Izomeriyasi va nomlanishi. Emperik nomenklatura bo'yicha galogen alkillarning nomini molekuladagi uglerod radikali nomiga galogen nomini qo'shib hosil qilinadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha esa galogenning uglerod uzun zanjiridagi joyini raqamlar bilan ko'rsatilib, to'yingan uglevodorodning nomi o'qiladi. Galogen alkillarning izomeriyasi ularning uchinchi vakilidan boshlanadi. Ular izomerlarining soni tegishli to'yingan uglevodorodlarnikiga nisbatan ko'p.

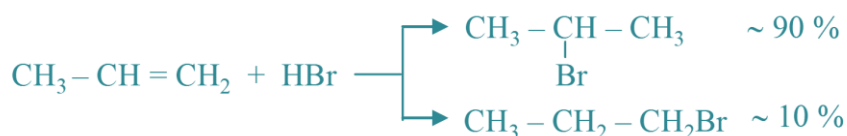
Olinish usullari. Galogen alkillarni to'yingan va to'yinmagan uglevodorodlardan, to'yingan bir atomli spirtlardan olish mumkin.

To'yingan uglevodorodlarni yorug'lik ta'sirida galogenlab galogen alkillarni olish sanoatda katta ahamiyatga ega. Bu usulni biz oldingi bobda ko'rib chiqqan edik.



Bu usulning afzalligi shundan iboratki, bunda dastlabki moddalar sifatida arzon sanoat ashyolari ishlatiladi va jarayonning natijasida qimmatli mahsulot olinadi. Usulning kamchiligi sifatida jarayon natijasida bir galogenli hosilalar bilan birga ko'p galogenli birikmalarning hosil bo'lishini, buning natijasida kerakli mahsulotni ajratib olishning murakkablashuvini ko'rsatish mumkin.

1. Etilen uglevodorodlariga galoid vodorodlarni biriktirib, galogen alkillar olish eng qulay usul hisoblanadi. Bunda kerakli mahsulot yuqori unum bilan hosil bo'ladi:



2. Galogen alkillarni to'yingan bir atomli spirtlardagi gidroksil guruhini galogenga almashtirib olish mumkin. Bunda spirtlarga galoid vodorodlar, fosforning galogenli birikmalari yoki tionil xlorid bilan ta'sir ettiriladi:

a) galoid vodorodlar ta'siri:



yoki



b) fosforning galogenli hosilalarning ta'siri:



v) spirtlardan galogen alkillar olishda eng qulay usul ularga tionil xlorid bilan ta'sir etish hisoblanadi:



Bunda hosil bo'lgan galogen alkil juda osonlik bilan ajratib olinadi.

Uchlamchi spirtlardagi gidroksil guruhi galogenga juda osonlik bilan almashinadi. Birlamchi spirtlardan galogen alkillar olishda katalizatorlar ishlatiladi (ZnCl_2 , H_2SO_4 , ...).

4. Ftorli galogen alkillarni yuqoridagi usullar yordamida olib bo‘lmaydi. Ularni asosan uglevodorodlarni xlorli, bromli yoki yodli hosilalariga simob, kumush, kobalt, surma kabi metallarning ftoridlari bilan ta’sir etib olinadi:



Fizik va kimyoviy xossalari. Galogenalkillarning fizik xossalari galogen atomining tabiatiga va uglevodorod radikalining tuzilishiga bog‘liq bo‘ladi.

Oddiy sharoitda metil-, etil-, propil- va butilftoridlar, metil-, etilxlorid, metil bromidlar gaz, qolganlari suyuqlik, yuqori alkillari qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari ftorli galogen alkillardan yodli galogen alkillarga qarab ortib boradi. Galogen alkillar qutbli kovalent bog‘ hosil qilib tuzilgan.

Infraqizil spektrlarda H–F bog‘lanishi $1000\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$, C–C bog‘lanishi esa $600\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ to‘lqin uzunligiga mos xarakterli chiziq hosil qiladilar.

Galogen alkillar kimyoviy jihatdan juda aktiv birikmalardir. Ular uchun asosan nukleofil almashinish jarayonlari xosdir. Bundan tashqari, ular turli organik molekulalar tarkibiga alkil radikallarini kirituvchi muhim vosita hisoblanadilar.

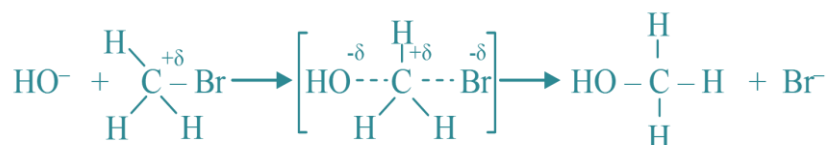
Quyida biz shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

1. Galogen alkillarning gidrolizi.

Bu jarayon natijasida bir atomli spirtlar hosil bo‘ladi:



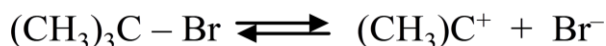
Galogen alkillarning gidrolizlanish jarayonining tezligi galogen alkilning tuzilishiga, galogen atomining tabiatiga, erituvchining tabiatiga va qator omillarga bog‘liq bo‘lib, turli yo‘nalishda sodir bo‘lishi mumkin. Birlamchi galogen alkillarning gidrolizlanishi ikkinchi tartibli nukleofil almashinish mexanizmi bo‘yicha sodir bo‘ladi. Buni metil bromid misolida ko‘rib chiqadigan bo‘lsak:



Bunda reaksiyaning tezligi gidroskil ionlari, galogen ionlar va galogen alkilning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi, ya’ni

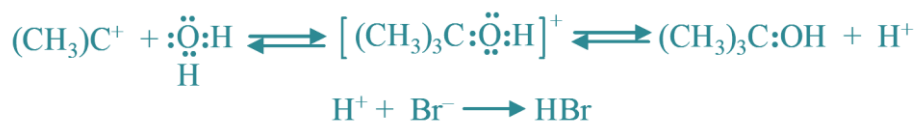
$$v = k[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{Br}]$$

Uchlamchi galogen alkillarning gidrolizlanish jarayoni birlamchi tartibli nukleofil almashinish ($\text{S}_{\text{N}}1$) mexanizmi bo‘yicha ikki bosqichda sodir bo‘ladi. Jarayonning birinchi bosqichi galogen alkilning qaytar dissotsiyalanishi hisoblanadi.



Dissotsiyalanish monomolekulyar jarayon bo‘lib, juda sekin boradi. Buning natijasida karboniy ion ($(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$) hosil bo‘ladi. Hosil bo‘lgan karboniy ion erituvchi molekulasida bilan juda tez ta’sirlashadi:



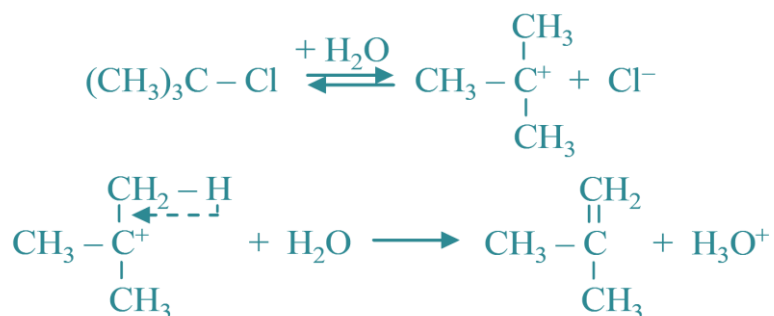


Bunda jarayonning tezligi eng sekin boradigan bosqichning tezligi bilan o'lchanadi va faqat galogenli alkillning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi; ya'ni

$$v = K [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

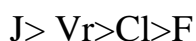
Galogenalkillarning gidrolizi yuqorida ko'rib chiqilganidan boshqacha yo'nalishda ham borishi mumkin. Bunda jarayon galogen alkillardan galogen vodorodlar ajralib chiqishi orqali sodir bo'ladi. Bu jarayonlar E₁ (monomolekulyar elimirlash, ya'ni ajralib chiqish) yoki E₂ (biomolekulyar) mexanizm orqali sodir bo'ladi.

Jarayon E₁ mexanizm bo'yicha sodir bo'lganda qandaydir reagent (ta'sir etuvchi) bo'lishi talab etilmaydi, ammo unda ion hosil qiluvchi erituvchi bo'lishi shart. Jarayonni quyidagi tenglamalar ko'rinishida ifodalash mumkin:

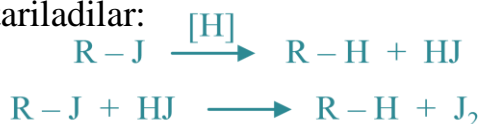


E₁ mexanizm bo'yicha galoidvodorod ajraladigan jarayonlar ko'pincha S_{N1} mexanizm bilan boruvchi nukleofil almashinish jarayonlar bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Alkil guruhining tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lishi, olefin hosil bo'lish unumining ortishiga sabab bo'ladi.

Nukleofil almashinish jarayonida galoidlarning almashinish faolligi quyidagi tartibda o'zgaradi:



2. Galogenalkillarning qaytarilishi. Galogenalkillarning katalitik gidrogenlaganda yoki ularga vodorod yodid bilan ta'sir etilganda to'yingan uglevodorodlarga qaytariladilar:

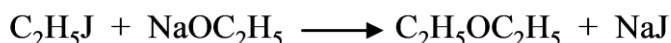


3. Tegishli sharoit yaratilgan taqdirda (erituvchi, harorat va boshqalar) galogen alkillardagi bir galogen atomini boshqa galogen atomi bilan almashtirish mumkin:



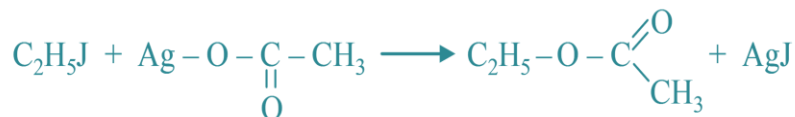
Bunda dastlabki galogen alkil hamda ularga ta'sir etayotgan tuzlar va jarayon natijasida hosil bo'layotgan moddalarning eruvchanligi hisobga olinadi.

4. Galogen alkillarga alkogolyatlar bilan taʼsir etilganda oddiy efirlar hosil boʻladi:

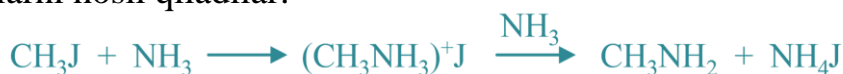


Bunda qoʻshimcha mahsulot sifatida toʻyinmagan uglevodorodlar hosil boʻladi.

5. Galogenalkillarning organik kislotalar tuzlari bilan qoʻshib qizdirilganda murakkab efirlar hosil boʻladi:

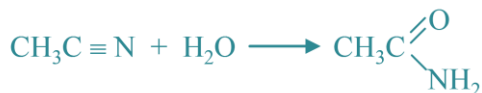


6. Galogen alkillar ammiak va uning hosilalari bilan oʻzaro taʼsir etib, aminobirikmalarni hosil qiladilar:

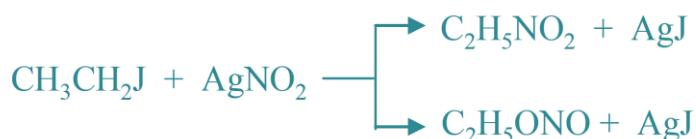


Qoʻshimcha mahsulot sifatida bu holda ikkilamchi, uchlamchi aminlar, toʻrtlamchi ammoniy asoslari hosil boʻladi.

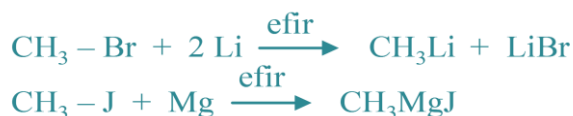
7. Galogen alkillarning sianid kislota tuzlari bilan oʻzaro taʼsiri natijasida nitril va izonitrillar hosil boʻladi. Nitril va izonitrillar aminobirikmalar, kislota amidlari va kislotalar olishda xom ashyo boʻlganligi sababli jarayon katta ahamiyat kasb etadi:



8. Galogen alkillarni kumush nitriti bilan qoʻshib qizdirilganda nitrobirikmalar va nitrit kislota efirlari hosil boʻladi.



9. Galogen alkillarga metallar bilan quruq efir ishtirokida taʼsir etilganda metallorganik birikmalar hosil boʻladi. Agar metall sifatida litiy ishlatilsa, sof metallorganik birikma, magniy ishlatilsa, aralash metallorganik birikma hosil boʻladi.



Keyingi jarayoni Grinyar kashf etgan boʻlib, u shu jarayonni kashf etib oʻrgangani uchun halqaro Nobel mukofotiga sazovor boʻlgan. CH_3MgJ – Grinyar reaktivi deb yuritiladi.

10. Galogen alkillar ishqorning spirdagi eritmasi bilan qo‘shib qizdirilganda olefinlar hosil qiladilar:



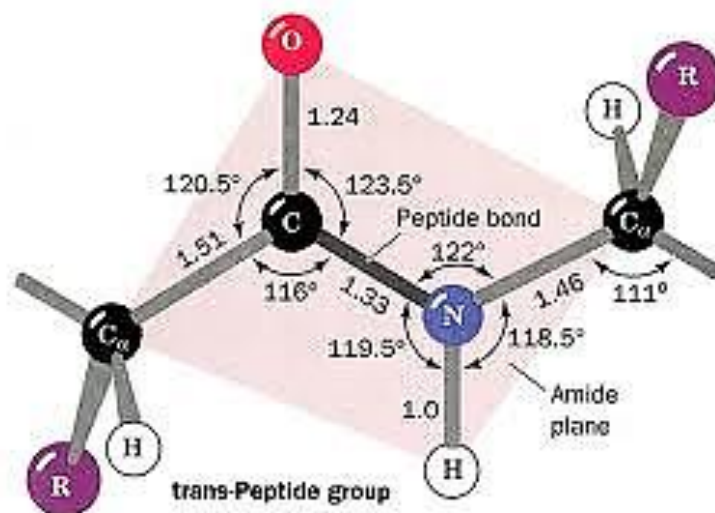
Alohida vakillari va ularning ishlatilishi. Metil va etil xloridlar sanoatda metanga xlor ta’sir ettirib yoki etilenga temir xlorid ta’sirida vodorod xlorid biriktirib olinadi. Ular asosan tetraetilqo‘rg‘oshin olishga sarf bo‘ladi:



Tetraetilqo‘rg‘oshin benzinning oktan sonini oshirish uchun ishlatiladi. Etil xloriddan tabobatda og‘riqni qoldiruvchi vosita sifatida ham foydalaniladi.

8.2. To‘yingan uglevodorodlarning ikki va ko‘p galogenli hosilalari

Nomlanishi va izomeriyasi. Agar ikki yoki undan ortiq galogen bitta uglerod atomida joylashgan bo‘lsa ularni geminal ko‘p galogenli birikma, yonma-yon uglerod atomlarida joylashgan bo‘lsa, visinal ko‘p galogenli birikma deyiladi. Ularni emperik va sistematik usullarda nomlanadi. Hamda ayrimlari ozlarining tovar nomlariga ega, masalan, Freon-112 (dixlordiftoretan).



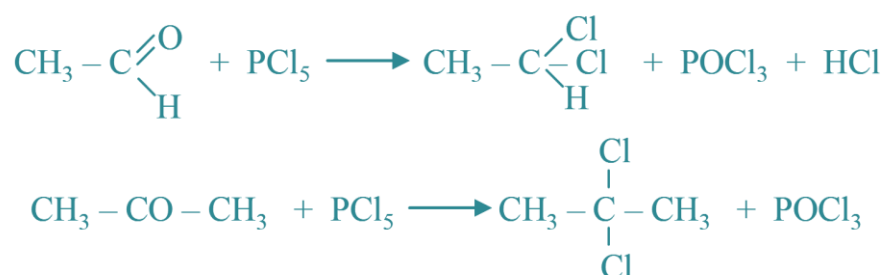
Ko‘p galogenli hosilalar quyidagicha nomlanadi (8.2.1-jadval):

Galoidbirikmlarning nomlanishi

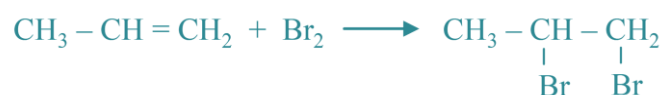
Formulasi	Emperik nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
CH_2Cl_2	Metilen xlorid	Dixlor metan
CHCl_3	Xloroform	Trixlor metan
CCl_4	To'rtxlor uglerod	Tetraxlor metan
$\text{CH}_3 - \text{CHBr}_2$	Etiliden bromid	1,1-dixloretran
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	Etilen xlorid	1,2- dixloretran

Olinish usullari. To'yingan uglevodorodlarning ikki va ko'p galogenli hosilalari parafinlarni galogenlash mahsulotlari orasidan ajratib olinishi mumkin.

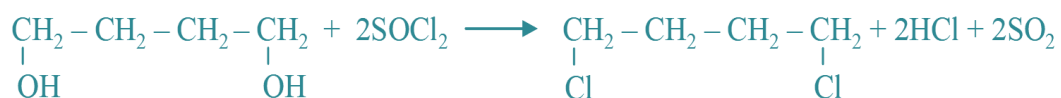
Geminal ikki galogenli hosilalar aldegid va ketonlarga RSI_5 ta'sir ettirib olinadi:



Visinal ikki galogenli hosilalar etilen uglevodorodlariga galogenlar ta'sir ettirib olinadi:



Ikki va ko'p galogenli hosilalarni ko'p atomli spirtlardan olish mumkin:



Sanoatda xloroform etil spirtiga yuqori haroratda xlor ta'sir ettirib olinadi. Bunda dastlab xloral hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan xloralni ishqor bilan qizdirilganda xloroform va chumoli kislotani tuziga parchalanadi:



To‘yingan uglevodorodlarning ko‘p galogenli hosilalari orasida bir vaqtning o‘zida xlor hamda ftor saqllovchi birikmalarning ahamiyati kattadir. Ularni freonlar deb ataladi.

CF_2Cl_2 – freon-12, F-12 CHFCl – freon-22, F-22 $\text{CClF}_2 - \text{CF}_2\text{Cl}$ – freon-114, F-114 Freon-12 ni CCl_4 ga NF ta’sir ettirib olinadi:



Freonlar sovutuvchi vosita sifatida, ayrimlari narkoz sifatida zaharli ximikatlar olishda ishlatiladi.

Fizik va kimyoviy xossalari. Ikki va ko‘p galogenli hosilalar zichligi katta bo‘lgan suyuqlik yoki qattiq moddalar bo‘lib, suvda erimaydilar.

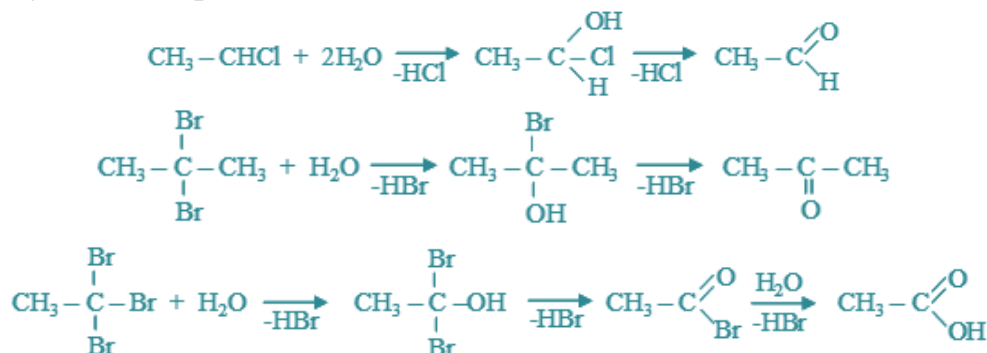
Ular kimyoviy xususiyatlari bo‘yicha bir galogenli alkilarning xossalarini takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Ikki va ko‘p galogenli hosilalarning kimyoviy xususiyatlariga misollar keltiramiz.

1. **Gidrolizlanishi.** Visinal ikki galogenli hosilalarning gidrolizlanishidan ikki atomli spirtlar hosil bo‘ladi:



Geminal ikki yoki uch galogenli hosilalarning gidrolizlanishi natijasida aldegid, keton va kislotalar hosil bo‘ladi.

Jarayonlar bosqichli boradi:



Ishlatilishi. To‘yingan uglevodorodlarning ikki va ko‘p galogenli hosilalari asosan erituvchi sifatida tabobatda, zaharli ximikatlar olishda ishlatiladi.

8.3. To‘yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari

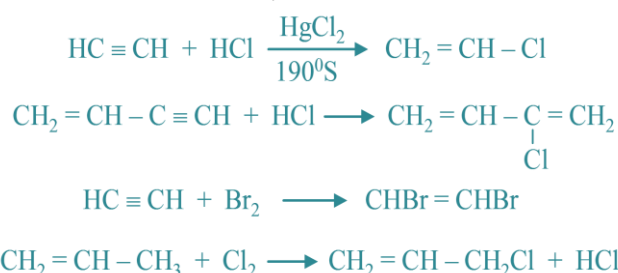
Tuzilishida galogen atomlari bilan birga qo‘shbog‘ yoki uchbog‘lar bo‘lgan birikmalarga To‘yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari deyiladi.

Nomlanishi va izomeriyasi. Bularning nomlanishi to‘yingan uglevodorodlarning bir galogenli hosilalarini nomlashga o‘xshash.

To'yinginmagan uglevodorodlarning gelogenli hosilalari nomlanishi.

Formulasi	Emperik nomenklatura-dagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	Vinil xlorid	Xlor eten
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	Viniliden xlorid	1,1-Dixlor eten
$\text{CHCl} = \text{CHCl}$		1,2-Dixlor eten
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CHCl}$		1- Xlor -propen
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Allil xlorid	3- Xlor -1- propen

Olinish usullari. Bularni etilen, atsetilen uglevodorodlariga galogen yoki vodorodlar ta'sir ettirib olish mumkin, ya'ni

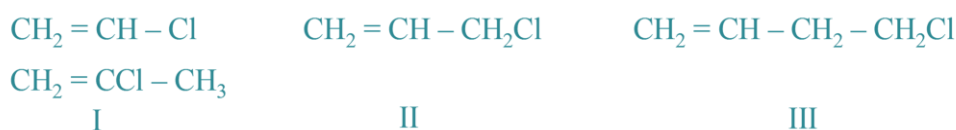


Bu jarayonlarning borish sharoitlari yuqorida to'liq keltirilganligi uchun bu haqda to'xtab o'tirmaymiz.

Fizik va kimyoviy xossalari. Bularning fizik xossalarida umumiy qonuniyatlar kuzatiladi.

Kimyoviy xossalari bo'yicha ularni quyidagi guruhlariga bo'lish mumkin:

a) galogen qo'shbog'ni yonidagi uglerod atomi bilan bog'langan (I); b) galogen qo'shbog'ga nisbatan α -holatdagi uglerod atomi bilan bog'langan (II) va v) galogen qo'shbog'dan uzoqdagi uglerod atomi bilan bog'langan (III).



Galogen qo'shbog'ning yonidagi uglerod atomi bilan bog'langan birikmalarda galogen kam qo'zg'aluvchan bo'lib, bu birikmalar asosan biriktirib olish jarayonlarigagina kirisha oladilar. Ularda elektron bulutlar quyidagicha yo'nalgan:



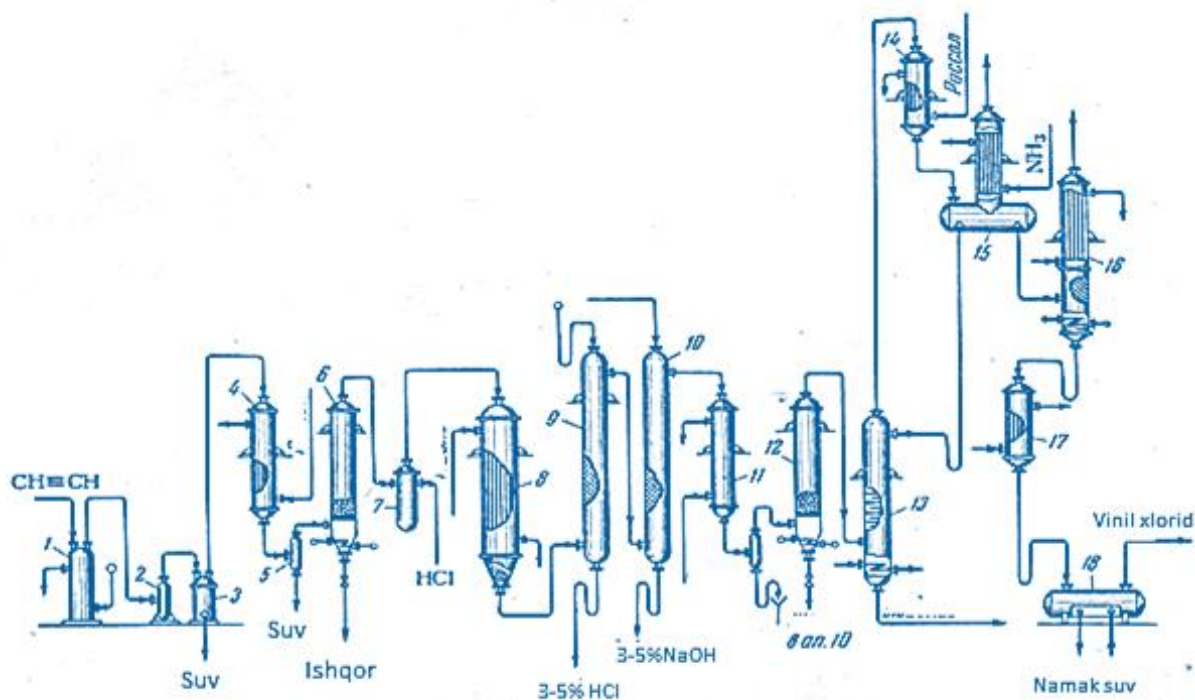
Shuning uchun ularga turli molekularning birikishi Markovnikov qoidasiga binoan boradi:



Sanoatda vinilxloridi ishlab chiqarish.

Konsentrlangan (97-99%-li) atsetilen RH_3 , NH_3 va boshqa aralashmalardan tozalangan bo'lib, 2-kompresor bilan sistemaga 0,5 atm. bosimda yutiladi va 4-

sovutgichda 3-5⁰S gacha soviydi. 5-separatorda namlikdan ajratilgan atsetilen qattiq ishqor bilan to'ldirilgan 6-apparatga quritilishga beriladi.



8.3.1-rasm. Vinil xloridini gaz fazasida atsetilen va vodorod xloridi bilan sintezining texnologik sxemasi: 1-gidravlik zatvor; 2-rotatsion suvhalqali kompressor; 3-suvni ajratgich; 4, 11, 17-sovutgichlar; 5-separator; 6, 12-quritish apparatlari; 7-aralashtirgich; 8-kontakt apparati; 9, 10-skrubberlar; 13-distillyatsion kolonna; 14-kondensator; 15-gazni ajratuvchi apparat; 16-suyuqliklarni haydash kolonna; 18-vinil xloridini yig'gich.

7-aralashtirgichda quruq vodorod xloridi bilan atsetilen aralashadi. 6-Apparatning quvur bo'shlig'ida sirkulyatsion harakatlanuvchi issiq moy bilan avvaldan 110-120°C gacha qizdirilgan 6-quvurli kontakt apartga beriladi. Vinil xloridi hosil bo'lishi issiqlik chiqishi bilan ketadi. Ortiqcha issiqlik quvur bo'shlig'ida harakatlanayotgan moy yoki suv bilan yo'qotiladi va 70°C gacha sovitiladi. Katalizaorning eskirishi oshgan sari jarayon harorati 180°C gacha ko'tariladi. Harorat oshganda simob xloridi vozgonkaga uchraydi. Reaktorga kiraverishda reaksiya tez ketadi, sulema bug'lari dastlabki gazlar va mahsulotlar bilan birgalikda katalizator quvuriga joylashib qoladi, kamroq issiqlik qismida esa sulema bug'lari kondensatlanib qoladiyu natijada katalizatorning harakatlanuvchan fronti hosil bo'lib qoladi. Faol ko'mirdan sulemaning yo'qotilishi natijasiga katalizatorning faolligi kamayadi hamda kontak gazlarida bog'lanmagan atsetilan hosil bo'ladi. Bu holat katalizatorni yangisiga almashtirish kerakligini bildiradi. Ishlatilgan katalizatorni kontakt apparatidan vakuum-yig'gichga ulangan shlang bilan so'rib olinadi

8-kontakt apparatida asosiy gidroxlrlash reaksiyasidan tashqari qushimcha reaksiyalar ketib, nosimmetrik dixloretan Markovnikov qoidasiga asosan reaksiyada hosil bo'ladi:



Atsetilenni gidratlash natijasida shuningdek oz miqdorda atsetaldegid ham hosil bo‘ladi.

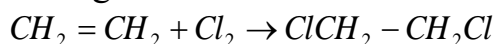
Shuning uchun kontak apparatlarda vinil xloridning 93% mass ulushida, vodorod xloridining 5% mass ulushida va atsetilening 0,5% mass ulushida nosimmetrik dixloretanning 0,3% mass ulushi va atsetaldegidning 0,3% mass ulushlaridagi aralashmalari bo‘ladi.

Bu aralashmadan vodorod xloridini yo‘qotish uchun aralashmani ichki tomoni polivinil xloridi bilan futerlangan ugleroli po‘latdan yasalgan suv bmlan sug‘oriladigan qo‘ndirmali 9-skrubberga yuboriladi. Kontakt gazi ishqoriy yuvilgandan so‘ng rassol bilan -10°C (rassol harorati -30°C) sovitiladi va shu yerda namlikning ko‘p qismi muzlab ajralib ichiga qattiq ishqor bo‘laklari to‘ldirilgan 12-quritgichga o‘tkaziladi. Bu yerda hosil bo‘layotgan ishqor eritmasi davriy ravishda quritgichning quyi qismidan chiqarilib 10-skrubberda gazlarni yuvish uchun ishlatiladi. 12-qo‘rutgichda kontakt gazi namlikdan to‘liq hamda atsetaldegidning kup qismidan tozalanadi. Vinil xloridini dixlor etan va qolgan atsetaldegididan tozalanishni -30°C gacha sovitilgan suyuq vinil xloridi bilan sug‘oriladigan 13-tarelkali kolonnada bajariladi. 13-kolonnadan chiquvchi kub suyuqlik erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin. 13-kolonnadan chiquvchi vinil xloridi rassol bilan sovitiladigan (rassol harorati -35°C) quvur g‘ilofli 14-kondensatorda kondensatlanadi. Hosil bo‘ladigan suyuq vinil xloridi o‘z oqimi bilan 15-kub apparatga oqib o‘tadi. Bu apparatning yuqori qismida sovutgich-kolonnasi bo‘lib u ammiak bilan sovitiladi hamda -55°C da bug‘lanadi. Bu yerda vinil xlorididan undagi erib qolgan atsetilan va inert gazlar haydaladi. 15-apparatning kub qismidan suyuq vinil xloridining ozgina qismi 13-kolonnaga sug‘orilishi uchun o‘tadi, qolgan asosiy qismi esa 16-qo‘ndirmali kolonnaga atsetilendan to‘la-to‘kis tozalanishga yuboriladi. 16-kolonnaning yuqori qismida rassolli sovutgich bo‘lib (harorat -30°C), undan chiquvchi 1-5% atsetilen tarkibli gaz 13-kolonnaga qaytariladi. 16-kolonnadan to‘xtovsiz ravishda suyuq vinil xloridi oqib chiqadi. Jarayon to‘xtovsiz bo‘lganda qurilmaga ikkita sovutgich o‘rnatiladi va bulardan aot o‘tishi hisobiga tanaffusli holatda sovutgichda «muzlatish» amalga oshiriladi. Ushbu usulda 1 t 100% li vinil xloridi olish uchun 0,45 t atsetilen, 0,67 t vodorod xloridi va 0,2-0,5 kg sulema sarf bo‘ladi. Gaz fazasida vinil xloridini atsetilen va vodorod xlorididan sintez qilish o‘zining ko‘p yaxshi jihatlari bilan ajralib turadi (jarayon to‘xtovsizligi, apparaturalarning soddaligi, dastlabki xom ashyolardan yuqori foydalanish koeffitsiyenti bilan), lekin bu jarayonning kamchiligi boshqa uglevodorodlarga nisbatan atsetilening qimmatbaho ekanligidir.

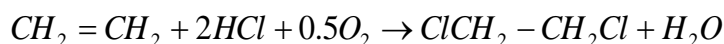
Vinilxlorid olish uchun asosiy dastlabki xom ashyo etan, etilen va yoki atsetilen hisoblanadi.

Vinilxlorid sanoat miqyoslarida ishlab chiqarishning to‘rt usuli mavjud:

1. Etilenni to‘g‘ridan-to‘g‘ri xlorldash



yoki uni xlorldash-oksidlash bilan 1,2-dixloretan olish,

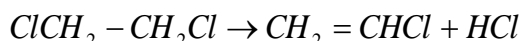
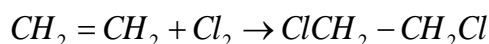


soʻngra 1,2-dixloretanni vinilxlorid va vodorod xloridgacha piroliz qilishni qamrab olgan takomillashtirilgan ikki bosqichli usul:

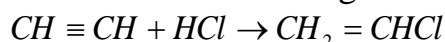


Hosil boʻluvchi vodorodxlorid etilenni xlrlash-oksirlash bosqichiga qaytariladi.

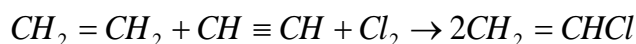
2. Etilen va atsetilen asosidagi vinilxlorid olish usuli. Bu usulda etilen xlrlanadi va hosil boʻlgan oraliq mahsulota vinilxlorid va vodorodxloridgacha piroliz qilinadi:



Hosil boʻluvchi vodorod xlorid atsetilenni gidroxlrlash uchun sarflanadi:

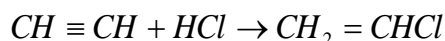


Umumiy sxema



3. Benzin asosidagi sintez: ushbu usul benzinni etilen va atsetilen aralashmasini steriokimyoviy nisbatlarda hosil qilib pirolizlash, hosil boʻlgan ushbu xom ashyolarni bizga maʼlum usullar bilan vinilxlorid qayta ishlash bosqichlarini qamrab oladi.

4. Atsetilenni gidroxlrlash:



Yuqoridagi barcha usullardan etilen asosida vinilxlorid olish jarayoni keng qoʻllanilmoqda. Masalan AQSh 2000 yilga qadar ishlab chiqarilayotgan toʻliq hajm vinilxlorid ayni usul bilan olinadi.

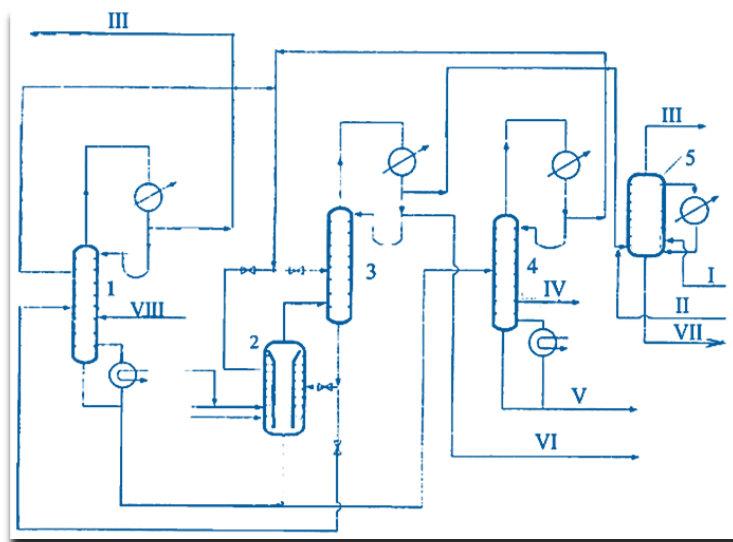
Etilen asosida vinilxlorid olish uchta kimyoviy oʻzgarishlarga asoslanadi:

- etilenni dixloretangacha xlrlash;
- etilenni dixloretangacha oksirlash-xlrlash;
- dixloretanni vinilxloridgacha pirolizi.

Etilenni dixloretangacha xlrlash ushbu usulning muhim bosqichi hisoblanadi. Ayni bosqichda piroliz jarayoniga uzatiluvchi qoʻshimcha miqdor dixloretan hosil boʻladi. Birinchi va ikkinchi reaksiyalar natijasida hosil boʻluvchi piroliz jarayoni xom ashyolarining miqdoriy nisbatlari 1:1 nisbatlarga juda yaqin boʻladi.

Xlor va etilenni oʻzaro taʼsirlashuvi qaynayotgan dixloretan muhitida 90-110°C haroratlar chegarasida olib boriladi. Hosil boʻluvchi 1,2-dixloretanning keyingi xlrlanishini oldini olish uchun jarayon 50-70°C haroratlar chegarasida olib borilishi kerak boʻladi. Ingibitorlar (kislrod, temir xloridi)dan foydalanish ham jarayon haroratlarini pasaytrish va reaksiyani 40-60°C olib borish imkoniyatini beradi va bunda dixloretan boʻyicha selektivlik amaliy jihatdan 100 %-ni tashkil etadi.

Etilenni xlrlash prinsiplial texnologik tizimi 8.3.2-rasm berilgan.

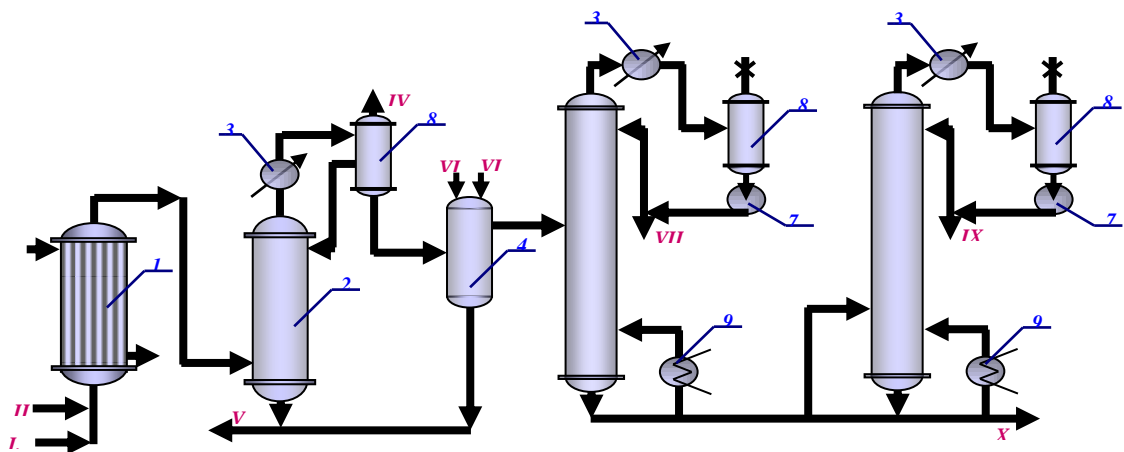


8.3.2-rasm. Etilenni xlorlash va dixloretanni rektifikatsiyasi bosqichlaridan iborat printsiptial texnologik tizim. 1,3,4 – rektifikatsion kolonnalar; 2-reaktor; 5-xlorlash reaktori. Oqimlar: I – xlor; II – etilen; III – abgazlar; IV – qayta ishlashga; V – yoqish uchun; VI – tovar dixloretan; VII – dixloretan yuvish uchun; VIII – yengil uchuvchan mahsulotlar qayta ishlashga

Etilenni oksixlorlash. Vinilxlorid ishlab chiqarishning asosiy bosqichi etilenni oksixlorlash bilan bog‘liq. Etilenni oksixlorlashning barcha sanoat usullari ikki asosiy ko‘rsatkichlari bo‘yicha sinflanishi mumkin: jarayonni qo‘zg‘olmas yoki “qanovchi qatlam” katalizatorlarida hamda oksidlovchi sifatida toza kislorod yoki havo kislorodidan foydalanish. Hozirgi vaqta yirik kimyo korxonalarida vinilxlorid ishlab chiqarishda “qanovchi qatlam” usulidan keng foydalanib kelmoqdalar (8.3.3-rasm).

Oksixlorlash prinsipial texnologik sxemasi 8.3.3-rasmda berilgan.

Etilenni oksixlorlash gaz fao‘zada 320 -240 °C harorat va 150 kPa bosimda olib boriladi. Katalizator sifatida yuttirilgan mis, kaliy, natriy xloridlari (sanoat katalizatori alyuminiy oksidi donachalariga yuttirilgan mis-(II)-xloriddan iborat) qo‘llaniladi. Katalizator tarkibidagi misning miqdori 4 – 6 % (mass.) chegarasida bo‘ladi. oksidlovchi sifatida toza yoki havo kislorod foydalaniladi. Toza kisloroddan foydalanish chiquvchi gazlar hajmini o‘n marta kamaytirish bilan birga jarayonni nisbatan past haroratlarda olib borish imkoniyatini ham beradi. bundan tashqari katalizatoridan foydalanish muddatlari va tizimning unumdorligi ham yuqori bo‘lishini ta‘minlaydi. Toza kislorodning tan narxi yuqori bo‘lishiga qaramasdan, hozirgi vaqtda ko‘plab kimyo korxonalari ayni reagentdan foydalanish tizimini ishlab chiqarishga joriy qilmoqdalar.



8.3.3-rasm. Etilenni oksixlorlash bilan 1,2-dixloretan (DXE) ishlab chiqarish prinsipial texnologik sxemasi.

1 – reaktor; 2 – toblovchi kolonna; 3 – sovutgich; 4 – neytralizator; 5,6 – rektifikatsion kolonna; 7 – nasos; 8 – yig‘gich; 9 – qaynatgich.

Oqimlar: I – vodorod xlorid; II – havo; III – etilen; IV – sorbsiya uchun mahsulot; V – oqova suvlar; VI – suv; VII – natriy ishqori; VIII – yengil fraksiya; IX – 1,2-DXE; X – kub qoldig‘i.

1-Quvirli reaktorga etilen, vodorod xlorid va havo aralashmasi uzatiladi; reaksiya 210 – 260 °C haroratda katalizator (alyuminiy oksidi yoki alyumosilikatga yuttirilgan mis xloridi) ishtirokida amalga oshiriladi. Bunda ortiqcha miqdor etilen sarflanadi. 2-Toblovchi kolonnada vodorod xloriddan ajratiladi va bu mahsulot tozalashga uzatiladi. 8-Yig‘gichning yuqori qismida inert gazlar chiqariladi; xlorosqlovchi mahsulotlar 4- kolonnada yuviladi va neytrallanadi, so‘ngra 5 va 6 kolonnalarda yengil fraksiyalarga hamda dixloretanga ajratiladi. Kub qoldig‘i doimiy chiqarib turiladi. 5-Kolonnada ham azeotrop haydash orqali nam dixloretan quritiladi.

Nazorat savollari

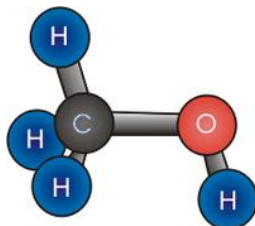
1. Grinyar reaktivi deb qanday birikmaga aytiladi? Etil magniy bromidni sintez qiling.
2. Tarkibida to‘rt uglerod saqlovchi to‘yingan uglevodorodning bir xlorli birikmasi barcha izomerlarni yozib nomlang.
3. Qaysi reaksiyalar yordamida birlamchi propil bromiddan ikkilamchi propil bromid olish mumkin. Tegishli reaksiyalarni yozing.
4. Spirtning gidroksil guruhini galogenga almashtirish uchun qaysi galogen vodorod ishlatilsa, reaksiya oson boradi?
5. Yodoform olishda etil spirti bilan KJ eritmasi elektroliz qilinganida qanday reaksiyalar sodir bo‘ladi?
6. Nima uchun qo‘shbog‘li ugleroddagi galogen almashinish reaksiyalariga qiyin kirishadi?
7. Freonlar deb qanday moddalarga aytiladi? Misollar keltiring.
8. Ftorplast monomeri tetraftoretillenni nimadan, qanday qilib olish mumkin?
9. Toluol xlorlanganda (yorug‘likda) hosil bo‘ladigan moddalarni yozing va nomlang.
10. Qanday reaksiya xlormetillash deb ataladi?

IX-BOB. GIDROKSIHOSILALAR

Bir va ko‘p atomli spirtlar

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

9.1.To‘yingan bir atomli spirtlar



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

Spirtlarning izomeriyasi va nomlanishi. Spirtlarning izomeriyasi uglevodorod zanjirining tuzilishiga va gidroksil guruhining zanjirdagi joylashuv holatiga bog‘liq bo‘ladi.

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

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

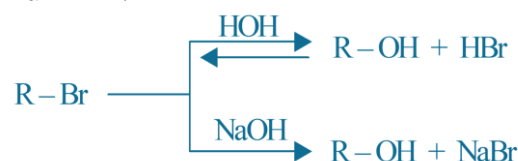
Sistematik nomenklatura bo‘yicha spirtlarni nomlashda ularning nomi tegishli to‘yingan uglevodorod nomi oxiriga $-ol$ qo‘shimchasi qo‘shib hosil qilinadi. Gidroksil guruhi va radikallarning holati raqamlar bilan ko‘rsatiladi (9.1.1-jadval).

Spirtlarning nomlanishi

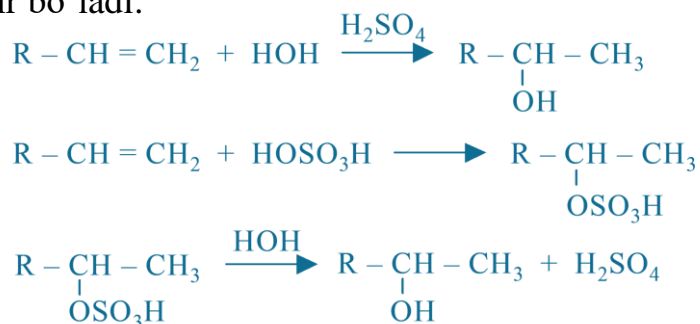
Formulasi	Emperik nomenklaturadagi nomi	Rasional nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
CH ₃ OH	Metil spirti	Karbinol	Metanol
CH ₃ CH ₂ OH	Etil spirti	Metil karbinol	Etanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Birlamch propil spirti	Etil karbinol	1-propanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ikkilamchi propil spirti	Dimetil karbinol	2- propanol
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Birlamch butil spirti	Propil karbinol	1-butanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Ikkilamchi butil spirti	Meniletil karbinol	2- butanol
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Uchlamchi butil spirti	Trimetil karbinol	2-Metil- propanol -2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Izobutil spirti	Izopropil karbinol	2- Metil- propanol -1

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

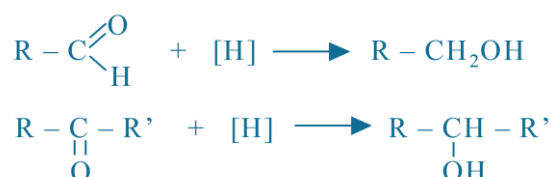
Spirtlarni galoid alkilarni suv yoki ishqorning suvli eritmasi bilan qo'shib qizdirish orqali olish mumkin:



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

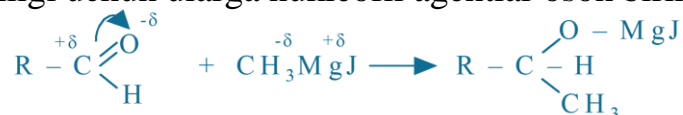


Spirtlarni aldegid va ketonlarni katalizator ishtirokida qaytarish orqali yoki ularga magniy organik birikmalar biriktirish orqali olish mumkin:

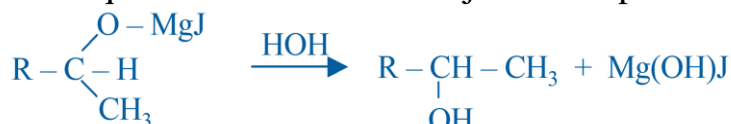


Bu jarayon mis, kobalt, nikel, platina. Palladiy katalizatorligida 300-500⁰C haroratda olib boriladi.

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



Hosil bo‘lgan oraliq modda suv ishtirokida juda oson parchalanadi:



Bu usul bilan spirtlarni tuzilishini oldindan belgilangan holda sintez qilish mumkin. Sanoatda etil spirtini pentazan saqlovchi tabiiy birikmalar – uglevodlarni fermentlar ishtirokida bijg‘itish orqali olinadi. Masalan:



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

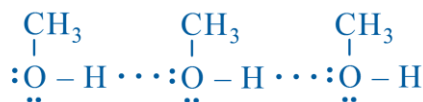
Metil spirti sanoatda CO va H₂ dan sintez qilinadi:



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

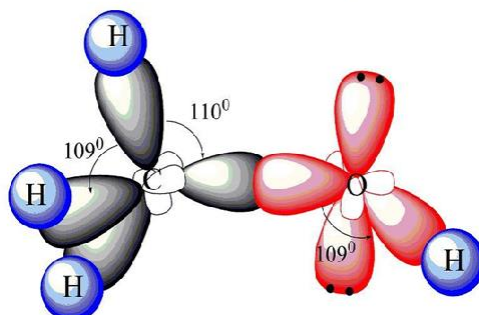
Spirtlarning fizik xossalari. Spirtlarning C₁₀ gacha bo‘lganlari suyuqlik va undan yuqorilari qattiq moddalardir. Dastlabki vakillari suv bilan istalgan nisbattaaralashadi. O‘zigaxos hidga ega. Ularning molekulyar massalari ortib borishi bilan suvda eruvchanligi kamayib hidi yoqimsiz bo‘lib boradi, qaynash harorati ham ortib boradi. Normal tuzilishga ega bo‘lgan spirtlar izomerlariga qaraganda yuqori haroratda qaynaydilar.

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



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

Metil spirti molekulasining tuzilishi



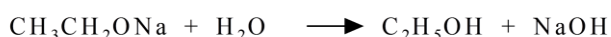
Spirtlarning kimyoviy xossalari. Bir atomli spirtlar kimyoviy jihatdan nisbatan faol birikmalar bo‘lib, ular OH – guruhdagi vodorod atomi, hamda OH - guruh bog‘langan uglevodoroddagi vodorodlar hisobidan kimyoviy jarayonlarga kirisha oladilar.

Bir atomli spirtlar neytral xarakterga egadirlar. Ammo ular juda kam darajada amfoterlik xususiyatini namoyon qiladilar.

Ularga ishqoriy metallar bilan ta’sir etilganda gidroksil guruhining vodorodi metall bilan almashadi va alkogolyatlarni hosil qiladi:



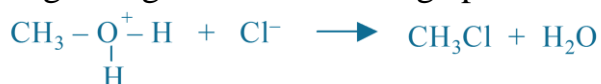
Alkogolyatlarga suv bilan ta’sir etilganda ular oson parchalanadilar:



Spirtlar menarel kislotalar bilan o‘zaro ta’sir etaoladilar. Bunda oraliq modda sifatida oksoniy birikmalari hosil bo‘ladi:



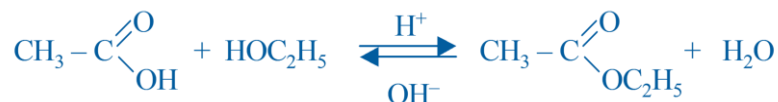
Bu birikmalar qizdirilganda galoid alkil va suvga parchalanadilar:



Spirtalar kislorodli menarel kislotalar shuningdek organik kislotalar bilan efir hosil qilish (eterefikatsiya) jarayonlariga kirishaoladilar:



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



Bu jarayon qaytar xarakterga ega bo‘lib, muvozanat kislota katalizatorligida o‘ngga, ishqor (asos) katalizatorligida esa chapga siljiydi. Chapga boruvchi

jarayonni sovunlanish deyiladi, chunki bu jarayon natijasida sovun (va unga o'xshash moddalar) hosil bo'ladi.

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

Suv har xil spirtidan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida oddiy efir hosil bo'ladi:



Suv bir molekula spirtidan ajralib chiqqanda oxirgi mahsulot sifatida To'yinmagan uglevodorod hosil bo'ladi. Spirtlardan suvning ajralib chiqishi Zaysev qoidasiga muvofiq borib, bunda vodorod eng kam vodorod tutgan uglerod atomidan ajralib chiqadi.

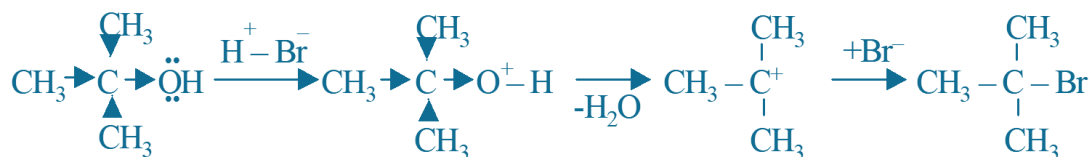
Shunga muvofiq spirtlardan suvning ajralib chiqish tezligi quyidagi tartib o'zgaradi: *Birlamchi spirt* < *Ikkilamchi spirt* < *Uchlamchi spirt*



Spirtlarga galoid vodorod kislotalar, fosforning, oltingugurtlarning galogenli hosilalari bilan ta'sir etilganda ulardagi gidroksil guruhi galogengaalmashinadi:



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



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

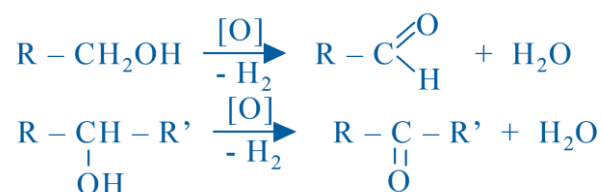


Spirtlardagi gidroksil guruhni xlorgaalmashtirishda eng qulay ta'sir etuvchi vosita tionilxlorid hisoblanadi:



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

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



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

Spirtlardagi gidroksil guruhining vodorodini aniqlashda Chugaeva-Serevitinova-Terentev usulida foydalaniladi. Bunda spirtlarga magniy organik birikmalar ta’sir ettilganda –OH-guruh vodorodi magniy galogenga almashinadi va uglevodorod ajralib chiqadi:



Ajralib chiqayotgan uglevodorod miqdoriga qarab spirtni aralashmadagi miqdori aniqlanadi.

Ayrim vakillari va ularni ishlatilishi. Spirtilar orasida metil va etil spirtilarning ahamiyati kattadir. Metil spirti 54⁰C da qaynaydigan suyuqlik, o‘ta zaharli. Saonatda CO va H₂ dan sintez qilinadi.

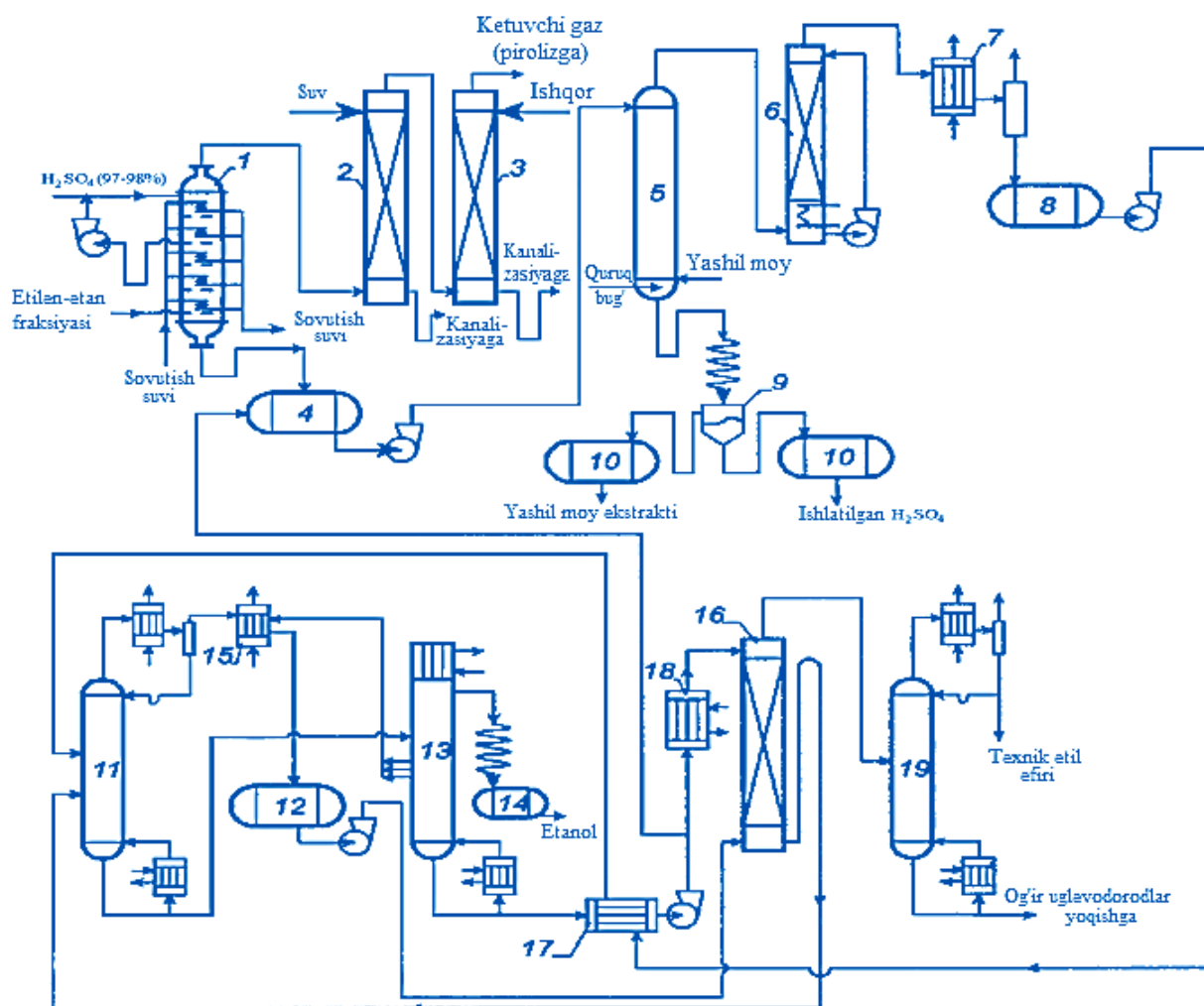
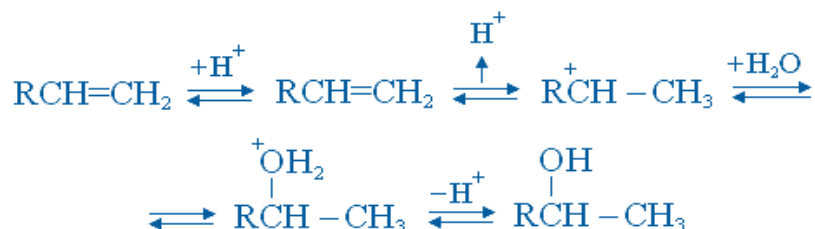
Metil spirti asosan chumoli aldegidi ishlab chiqarishda, erituvchi sifatida, turli molekulalar tarkibiga metil guruhini kiritishda, metil-, dimetil- va trimetilamin olishda ishlatiladi.

Etil spirti 78,4⁰C qaynaydi. Sanoatda asosan etilendan va pentozan saqllovchi birikmalardan olinadi. U erituvchi sifatida butadiyen-1,3 olishda vaoziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Sanoatda etil spirit ishlab chiqarish.

Etilenni sulfat kislotali gidratatsiyasida etil spirit ishlab chiqarish.

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2^{\text{gaz}} + \text{H}_2\text{SO}_4^{\text{suyuq}} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$;
- suyuq, monoetilsulfat $\Delta N = -50,232 \text{ kDj/mol}$
- Sulfat kislota ga etilenni yutilishi (xemosorbsiya) qaytar ekzotermik jarayon. Reaksiya muhitida monoetilsulfat bilan bir qatorda erkin H₂SO₄ va dietilsulfat ham bo‘ladi.
- Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilenni sulfat kislotali gidratatsiyasida 97-98 % -li H₂SO₄ ishlatiladi, reaksiya harorati t=80-85 ⁰C; etilenni absorberga kirishdagi parsial bosimi 1-1,5 MPa ni tashkil etadi.
- Gidratatsiya jarayonining **katalizatorlari** sifatida kuchli protonli kislotalar: fosfat kislota (tashuvchida), polivolfam kislota, sulfokationlar qo‘llaniladi. Degidratatsiya jarayonlarida esa katalizator sifatida fosfat kislota (tashuvchida), alyuminiy oksid, sulfat kislota, fosfatlar (masalan, CaHPO₄) v h.k. qo‘llaniladi. Gidratatsiya jarayonlaridagi katalizatorning vazifasi oraliq π- va σ-komplekslar hosil qilish orqali olefinlarni protonlashdan iborat bo‘lib, unda teskari degidratatsiya reaksiyasi o‘sha bosqichlar bilan, lekin qarama-qarshi yo‘nalishda boradi:



9.1.1-rasm. Etilenni sulfat kislotali gidratatsiya texnologik sxemasi:

1-absorber (reaktor gaz-suyuqlik); 2-suv bilan yuvish skrubberi; 3-kuchsiz ishqor bilan yuvish skrubberi; 4-gidrolizyor; 5-gidroliz kolonnasi (reaksiyon-haydash); 6-etanol bug'larini issiq ishqor bilan yuvish skrubberi; 7-kondensator etanol bug'lari uchun; 8-yig'gich etanol uchun; 9-separator suyuqlik-suyuqlik; 10-oraliq sig'imlar; 11-rektifikatsiya kolonnasi (etanol tarkibidagi yengil uchuvchan moddalarni haydash uchun); 12-yig'gich haydalgan fraksiyalar uchun; 13-etanolni rektifikatsiyalash kolonnasi - deflegmatorli; 14-yig'gich etanol-mahsulot uchun; 15-kondensator; 16-kolonna etanol ekstraksiyasi uchun; 17-issiqlik almashtirgich suyuqlik-suyuqlik; 18-sovutgich fuzel suvi uchun; 19-efir rektifikatsiyasi uchun kolonna.

Propil-, izopropil-, butil spirtlar sirt aktiv birikmalar olishda, aldegid va ketonlar, murakkab efirlar olishda ishlatiladi.

9.2. Ikki atomli spirtlar (glikollar)

Tuzilishida ikkita gidroksil guruhi bo'lgan birikmalar ikki atomli spirtlar yoki glikollar deb ataladi.

Glikollarning umumiy formulasi $C_nH_{2n}(OH)_2$ bilan ifodalanadi. Bu yerda $n \geq 2$ bo'lishi kerak. Chunki $CH_2(OH)_2$ tarkibli spirt mavjud emas. Bitta uglerod atomi ikkita gidroksil guruhini ushlab tutolmaydi, natijada undan suv molekulasini ajratib chiqib, chumoli aldegidini hosil qiladi. Shuning uchun glikollarning gomologik qatori $C_2H_4(OH)_2$ – etilen glikoldan boshlanadi.

Izomeriyasi va nomlanishi. Glikollarning emperik va sistematiq nomenklatura bo'yicha nomlash qabul qilingan. Quyida biz glikollarni nomlashga misollar keltiramiz.

Glikollarni sistematiq nomenklatura bo'yicha nomlashda tegishli to'yingan uglevodorod nomi oxiriga diol qo'shimchasi qo'shiladi va gidroksil guruhlari hamda radikallarning holatlari raqamlar bilan ko'rsatiladi.

9.2.1-jadval.

Glikollarning nomlanishi.

Formulasi	Emperik nomenklatura-dagi nomi	Sistematiq nomenklatura-dagi nomi
$CH_2OH - CH_2OH$	etilenglikol	etandiol
$CH_3 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH} - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}$	propilenglikol	1,2-propandiol
$\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2} - CH_2 - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}$	trimetilenglikol	1,3-propandiol
$\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}CH_2CH_2\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}$	tetrametilenglikol	1,4-butandiol
$\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2} - \underset{\substack{ \\ OH}}{C}(\overset{\substack{ \\ CH_3}}{CH_3}) - CH_3$		2-metil-propandiol-1,2
$\underset{\substack{ \\ H_3C}}{CH_3} - \underset{\substack{ \\ OH}}{C}(\overset{\substack{ \\ HO}}{OH}) - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C}(\overset{\substack{ \\ OH}}{OH}) - CH_2$		2,3-dimetilbutandiol-2,3

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

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



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

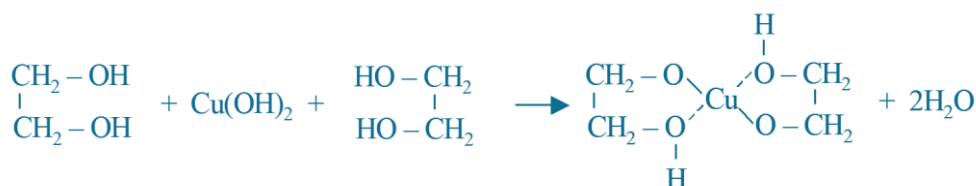


3. Sanoatda glikollar α -oksidlar (epoksid birkmalarga) suv biriktirib olinadi:

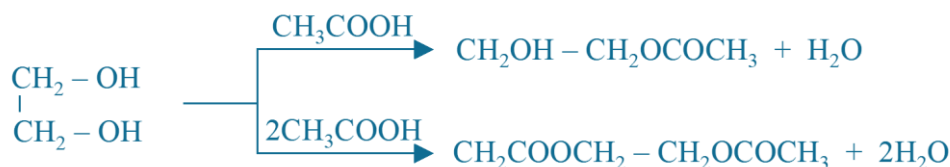


Fizik va kimyoviy xossalari. Glikollarning dastlabki vakillari yog'simon suyuqliklar, yuqori vakillari esa qattiq moddalardir. Ularning qaynash haroratlari tegishli bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Buning sababi ikkala gidroksil guruhi hisobiga vodorod bog'lanish hosil bo'lishining kuchayishi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

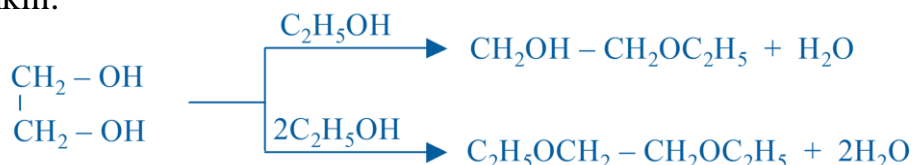
1. Ular bir atomli spirtlarning barcha kimyoviy xossalarini takrorlaydilar. Ular orasida boruvchi jarayonlar bosqichli boradi. Glikollarning kislotali xossalari bir atomli spirtlarnikiga qaraganda yuqori. Shuning uchun ular faqat ishqoriy metallar bilan emas, balki ishqoriy yer metallarining gidroksid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



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

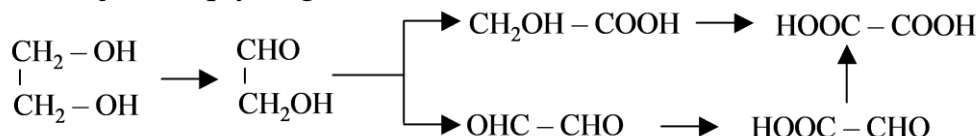


Shuningdek spirtlar bilan ham to'liq va to'liqmas oddiy efirlarni hosil qilishlari mumkin:

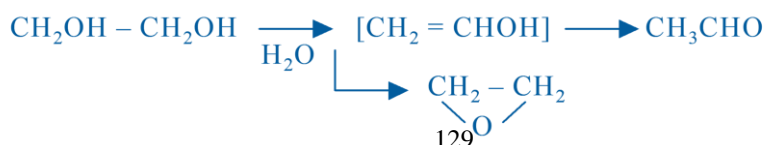


Etilsellyulozalar bo'yoqlar, tutamaydigan porox, atsetat ipagi va boshqalarni olishda erituvchi sifatida ishlatiladi.

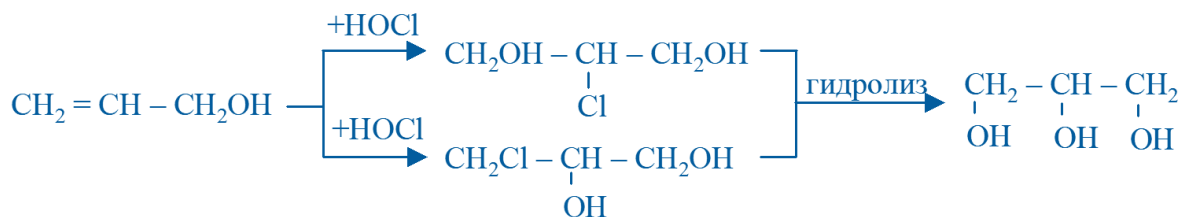
3. Glikollarning oksidlanishi natijasida oksialdegid, oksikislota, dialdegid, aldegidokislota, ikki asosli kislota va boshqalar hosil bo'ladi. Masalan, etilenglikol oksidlanishi natijasida quyidagi birkmalar hosil bo'lishi mumkin:



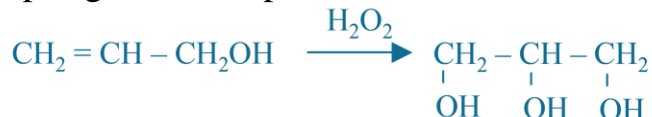
4. Glikollardan suvni tortib olish ichki molekulari yoki molekular-aro borishi mumkin. Bunda oxirgi mahsulot sifatida jarayon olib borilayotgan sharoitga qarab turli birkmalar hosil bo'ladi:



v) Allil spirtiga gidrokslorid kislotaning birikishi va hosil bo‘lgan moddaning gidrolizi:



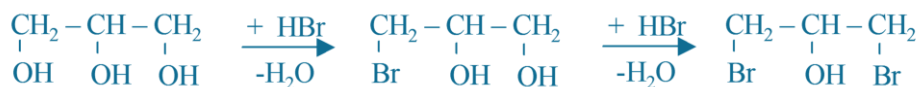
Glitserinni allil spirtiga vodorod peroksid biriktirib ham olish mumkin:



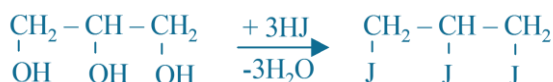
Fizikva kimyoviy xossalari. Glitserin rangsiz, moysimon suyuqlik, shirinta'mga ega. 17⁰C da suyuqlanadi. Zichligi 1,26 ga teng, suvda yaxshi eriydi. 290⁰C da qisman parchalanish bilan qaynaydi. Uning tuzilishida uchta gidroksil guruhi bo‘lganligi tufayli u spirtlarning barcha xossalarini takrorlaydi.

1. Uning kislotalik xossasi glikollarnikiga nisbatan yuqori, shuning uchun u temir, mis, kalsiy kabi metallarning gidroksidlari bilan ham glitseratlarni hosil qiladi.

2. Glitserin galoid vodorodlar bilan ta'sir etib mono-, di galogen gidrinlarni hosil qiladi:



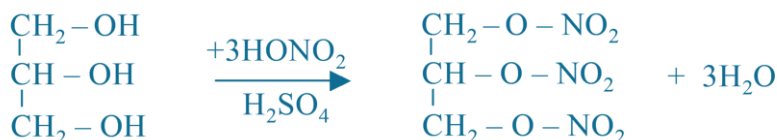
Galoidvodorod sifatida vodorodyodid ishlatilganda, jarayon boshqacha yo‘nalishda boradi. Bunda oxirgi mahsulot sifatida 2-yodpropan hosil bo‘ladi:



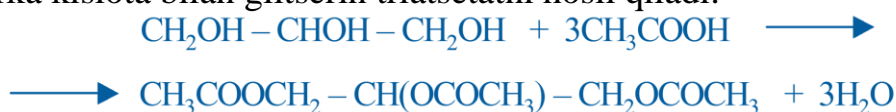
Jarayonda ishtirok etayotgan vodorod yodid oraliq modda bo‘lgan 1,2,3-triyod propanni qaytarib yuboradi:



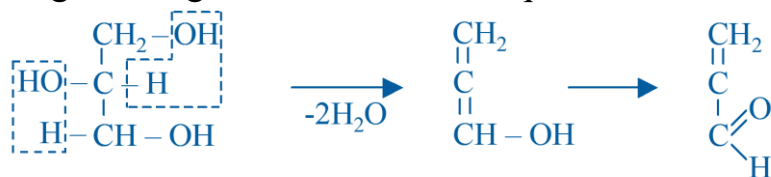
Glitserin mineral va organik kislotalar bilan murakkab efirlarni hosil qiladi.



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



4. Glitserin suvni tortib oluvchi vositalar (kaliy bisulfat, alyuminiy oksid iva boshqalar) ishtirokida qizdirilganda o‘zidan ikki molekula suvni yo‘qotib, To‘yinmagan aldegid – akroleinni hosil qiladi:



Glitserin texnikada bo‘yoqlar tayyorlashda, oziq-ovqat sanoatida likerlar, konfetlar, ichimliklar tayyorlashda, portlovchi moddalar olishda, tabobatda ko‘plab ishlatiladi.

9.4.To‘yinmagan birva ko‘p atomli spirtlar

To‘yinmagan bir va ko‘p atomli spirtlarning tuzilishida gidroksil guruhi bilan birga qo‘shbog‘ va uchbog‘lar ishtirok etadi. To‘yinmagan spirtlarning gomologik qatori allil spirtidan boshlanadi. Chunki vinil spirti beqaror bo‘lganligi sababli mavjud bo‘lmaydi, u tezda sirka aldegidiga aylanib ketadi:



To‘yinmagan spirtlarni empirik, ratsional va sistematik nomenklaturalar bo‘yicha nomlash mumkin. To‘yinmagan spirtlarni to‘yingan spirtlarni olish usullaridan foydalanib olinadi. Masalan. allil spirtini sanoatda allilxloridni gidrolizlash orqali olinadi:

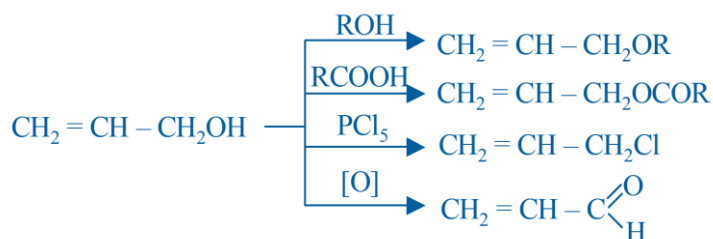


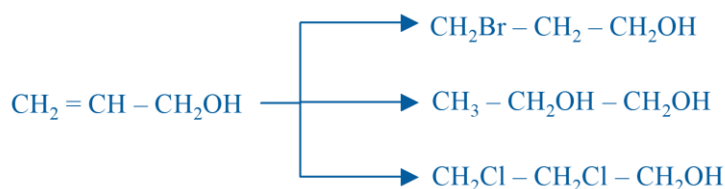
Propargil spirti esa atsetilenga katalizator ishtirokida chumoli aldegidi biriktirib olinadi:



Bu jarayonni shu bosqichda to‘xtatib qolish qiyin. Bu jarayonda asosiy mahsulot sifatida butin diol hosil bo‘ladi.

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





To‘yinmagan spirtlar orasida allilva propargilspirtning ahamiyati katta. Ular sanoatda turli qimmatli birikmalarni olishda xom ashyo sifatida ishlatiladi.

9.5.Fenollar.Aromatik oksibirikmalar

Aromatik oksibirikmalar ikkiga – fenollar va aromatik spirtlarga bo‘linadilar. Fenollarda gidroksil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog‘langan bo‘ladi. Aromatik spirtlarda gidroksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo‘ladi.

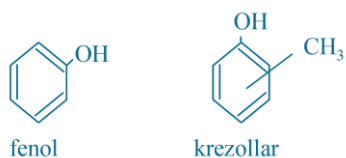
Ma‘lumki, aldegid va ketonlar «enol» shaklda beqaror bo‘lib, juda tez karboksil shaklga o‘tib ketadilar. Fenollar esa asosan enol shaklda mavjud bo‘ladilar:



Fenollarni enol shaklda mavjud bo‘lishligiga sabab, ularda tutashishni keton shakldagiga qaraganda enol shaklda yuqori darajada bo‘lishligi hisoblanadi.

Fenollar

Gidroksil guruhining soniga qarab, fenollar bir va ko‘p atomlifenollarga bo‘linadilar. Fenollarni nomlashda empirik nomenklaturadan foydalaniladi yoki ularni tegishli aromatik uglevodorodlarning hosilalari deb qaraladi.



Eslatma: agar radikal benzol halqasining o‘rtasiga qo‘yilsa, bu unning o-, m- va n-holatlarda bo‘lishi mumkinligini ko‘rsatadi.

Bir atomlifenollar

Olinish usullari. Fenol va uning gomologlari toshko‘mir smolasining 180-230°C qaynaydigan bo‘lagidan ajratib orlinadi. Fenollarni sintez yordamida olishning bir necha usullari ishlab chiqilgan.

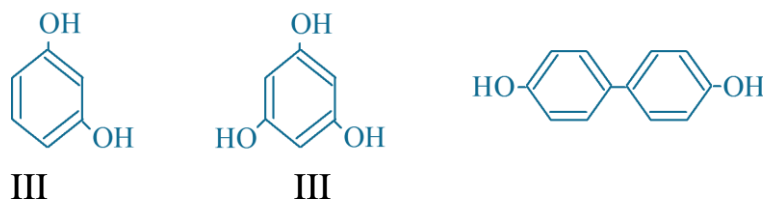
1. Aromatik sulfokislota tuzlarini o‘yuvchi ishqorlar bilan qo‘shib qizdirilganda fenollar hosil bo‘ladi:



Bu usul yaqin yillargacha sanoatda keng qo‘llanilgan. Ishqor sifatida o‘yuvchi kaliydan foydalanilganda yaxshi natijalar olinadi.

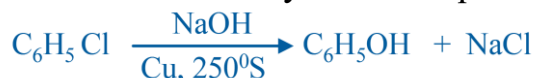
Fenolning hosil bo‘lish unumi sulfolash uchun olingan benzolga nisbatan 60-70% ni tashkil etadi. Jarayonni avtoklavda yoki oddiy reaktorlarda olib borish

mumkin. Bunda qo‘shimcha mahsulot sifatida rezosin (I), florigyulsin (II) va n,n-dioksidifenil (III) hosil bo‘ladi:



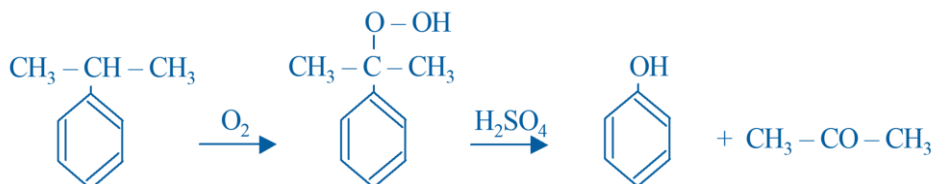
Natriy fenolyatdan fenolunga suv va SO_2 ta'sirettirib olinadi.

2. Sanoatda fenol xlorbenzolni o‘yuvchi ishqorlar ishtirokida gidrolizlab olinadi:

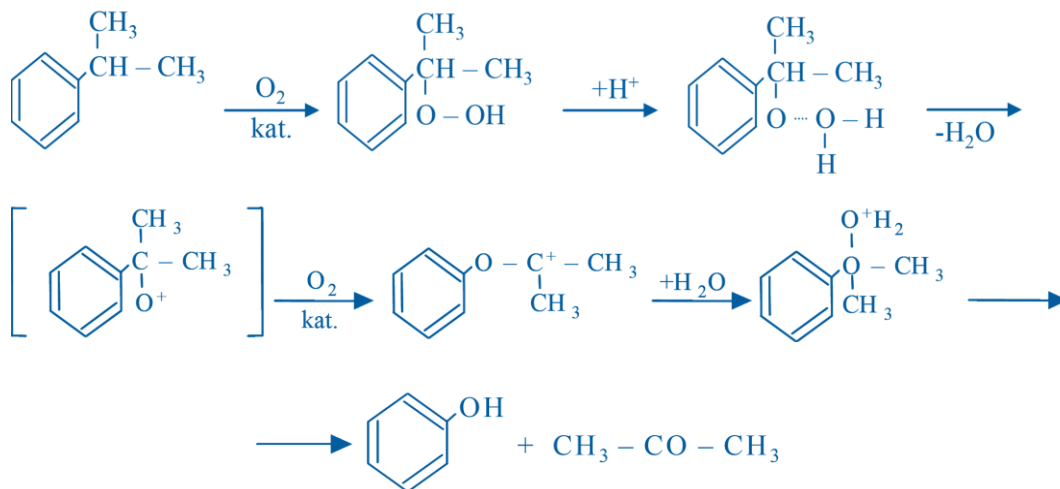


Benzol halqasi bilan bevosita bog‘langan xlor qo‘zg‘aluvchan bo‘lganligi sababli, bu jarayonni o‘yuvchi natriyning 8%-li eritmasi yordamida $250\text{--}300^\circ\text{C}$ va 200 atm ($2 \cdot 10^5 \text{Pa}$) bosim ostida olib boriladi. Katalizator sifatida mis metalidan foydalaniladi.

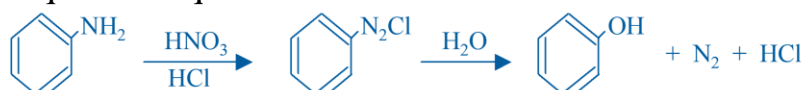
3. Izopropilbenzol (kumol) oksidlanib, so‘ngra konsentralgan sulfat kislota ta’sirida parchalanganda fenolva atsetonhosilbo‘ladi:



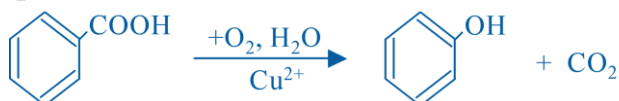
Bu jarayonning mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



4. Fenol va uning gomologlarini birlamchi aromatik aminlardan diazobirikmalar orqali hosil qilish mumkin:



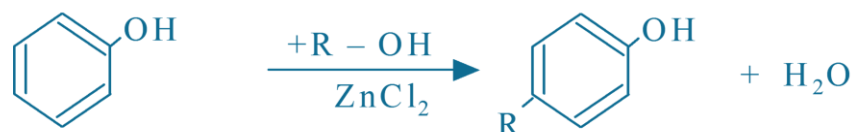
5. Fenollarni aromatik karbon kislotalarni oksidlovchilar ishtirokida dekarboksillab hosil qilish mumkin:



Bu jarayonda oraliq modda sifatida salisilkislota hosil bo‘lishligi aniqlangan.

6. Fenolning gomologlari fenolni bir atomli spirtlar bilan katalizatorlar ishtirokida alkillab olinadi.

Bunda alkilfenollar bilan (S-alkillashmahsuloti) birga fenolning oddiy efirlari (o-alkillashmahsuloti) ham hosil bo'ladi:



Fizik xossalari. Fenol – 43°C suyuqlanadigan kristall modda, suvda qiyin eriydi. Suv bug'i bilan uchuvchi aralashma hosil qiladi. O'tkir hidga ega. Suv bilan 16°C suyuqlanadigan kristallhidrat hosil qiladi, zaharli. Teriga tegsa kuydiradi.

Kimyoviy xossalari. Fenollar turli kimyoviy jarayonlarga gidroksil guruhi yoki aromatik halqa vodorodlari hisobidan juda oson kirisha oladilar.

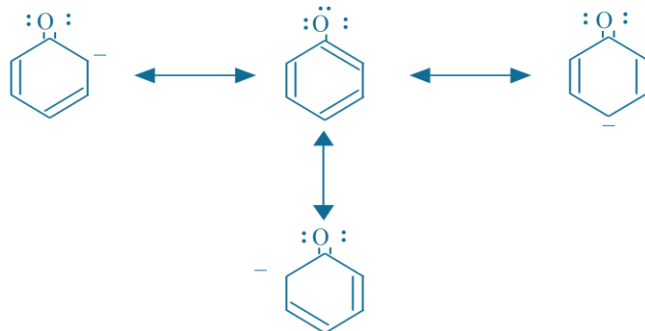
1. Fenollarni spirtlar yoki suvga qaraganda kislotalik xossasi katta. Ularning kislotalik xossasi karbonat yoki karbon kislotalarga nisbatan kuchsiz.

Agar sirka kislotaning dissotsiyalashish konstantasi $1,8 \cdot 10^{-6}$, karbonat kislotaniki $4,9 \cdot 10^{-16}$ bo'lsa, fenolniki $1,3 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Fenollar o'yuvchi ishqorlar bilan fenolyatlarni hosil qiladilar, ammo ular natriy karbonatdan SO_2 ni siqib chiqara olmaydilar. Aksincha, fenollar fenolyatlardan karbonat kislota yordamida ajratib olinadi:



Bu reaksiyadan fenollarni aromatik spirtlardan farqlashda foydalaniladi. Agar fenollarda elektroakseptor guruhlar (masalan, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ va boshqalar) bo'lsa, ular ta'sirda fenollarning kislotalik xususiyati keskin ortib ketadi. Masalan, o-nitrofenolning dissotsiyalanish konstantasi $5,8 \cdot 10^{-8}$; m-nitrofenolniki $5,3 \cdot 10^{-3}$; n-nitrofenolniki $1,5 \cdot 10^{-8}$; 2,4-dinitrofenolniki $8,3 \cdot 10^{-5}$; 2,4,5-trinitrofenolniki esa $4,2 \cdot 10^{-1}$ ga teng. Yuqoridagilardan ko'rinib turibdiki, 2,4,5-trinitrofenolni kislotalik xossasi sirka kislotanikiga nisbatan 1000 marta katta bo'lib, mineral kislotalarnikiga tenglashadi.

Fenollarning kislotalik xossasini spirtlarnikiga qaraganda katta bo'lishiga sabab, fenolyat anionini hosil bulishi alkogolyat anioniga qaraganda energetika jihatidan oson bo'lishligi hisoblanadi. Fenolyat anionida zaryadning delokallanishi mumkin. Fenolyat anioni quyidagi rezonans holatlarda bo'lishi mumkin:



Temir fenolyati kompleks xarakterga ega bo'lib, siyox rangga ega.

2. Fenolyatlarga galogen alkanlar bilan mis kukuni ishtirokida ta'sir etilganda fenolning oddiy efirlari hosil bo'ladi.

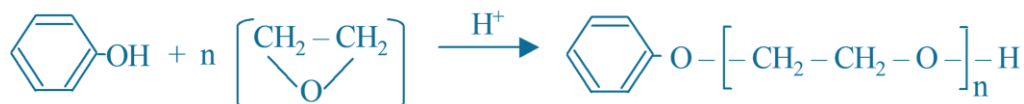


Fenolning oddiy efirlari fenolga diazometan bilan ta'sir ettirilganda ham hosil bo'ladi.



Fenolning efirlari barqaror birikmalar bo'lib, dezinfeksiyalovchi modda sifatida ishlatiladi. Inert erituvchilarda natriy metalli yoki natriy amidi bilan qo'shib qizdirilganda xuddi oddiy efirlar kabi parchalanadi.

3. Fenoletilen oksidi bilan polietilenglikolning fenil efirini hosil qilib birikadi:



Alkilfenollarning etilen oksidi bilan hosil qilgan poliefirlari sirt aktiv birikmalar sifatida ishlatiladi.

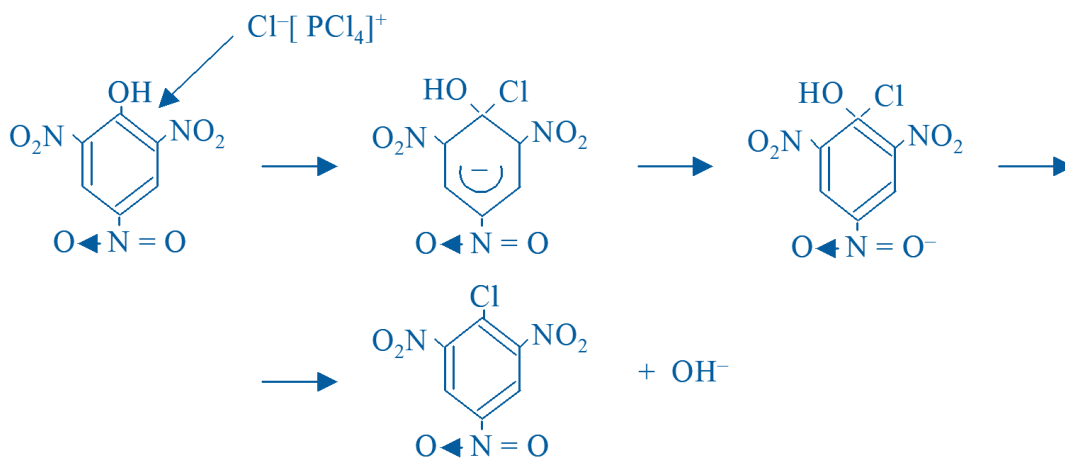
4. Fenollar karbon kislotalar bilan bevosita reaksiyaga kirishmaydi. Fenolning murakkab efirlarini olish uchun fenolyatlarga kislota galoid angidridlari bilan ta'sir ettiriladi:



5. Fenoldagi gidroksil guruhi galogenga almashmaydi. Agarfenolga fosfor-(III)-xlorid bilan ta'sir etilsa, fosfat kislotaning fenil efiri hosil bo'ladi.



Agar fenoldagi o- yokin-holatlardagi vodorodlar elektroakseptor guruhlar bilan almashgan bo'lsa gidroksil guruh galogen bilan oson almashinadi:

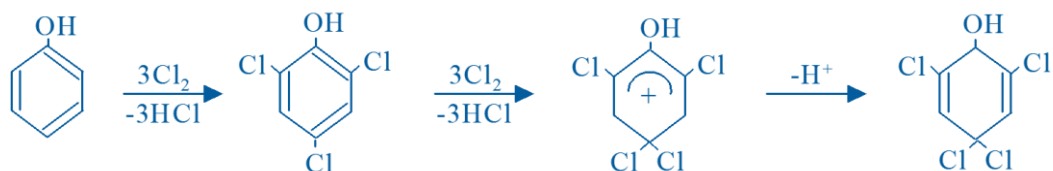


6. Fenolrux kukuni bilan qo'shib haydalganda benzol hosil bo'ladi:



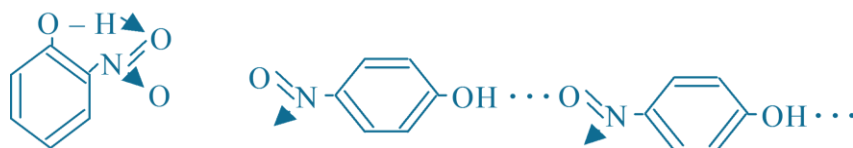
7. Fenolni galogenlanganda n-xlorfenol hosil bo'ladi. Xlorlash davom ettirilganda trixlorfenol hosil bo'ladi.

Galogenlash davom etirilganda 2,4,4,6-tetragalogenbenzoxinon hosil bo'lishi mumkin:

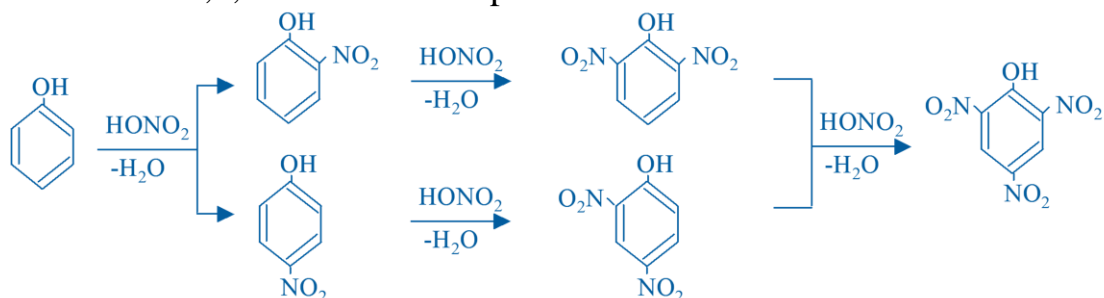


8. Fenolni nitrolash suyultirilgan nitrat kislotasi ishtirokida oson boradi. Bunda, asosan n-nitrofenol, qisman o-nitrofenol hosil bo‘ladi.

o-Nitrofenol ichki molekulyar vodorod bog‘lanish hosil qilganligi sababli suv bug‘i bilan uchuvchan aralashma hosil qiladi. n-Nitrofenol molekulari vodorod bog‘lanish hosil qilganligi sababli suv bug‘i bilan uchuvchan aralashma hosil qilmaydi. Shuning uchun o-nitrofenol n-nitrofenoldan suv bug‘i yordamida haydab ajratib olinadi:

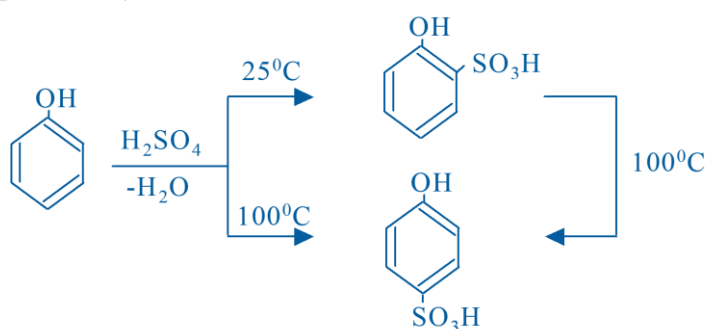


Agarfenolga konsentrlangan nitrat kislota bilan ta‘sir etilsa, u holda oxirgi mahsulot sifatida 2,4,5-trinitrofenol – pikrin kislota hosil bo‘ladi:

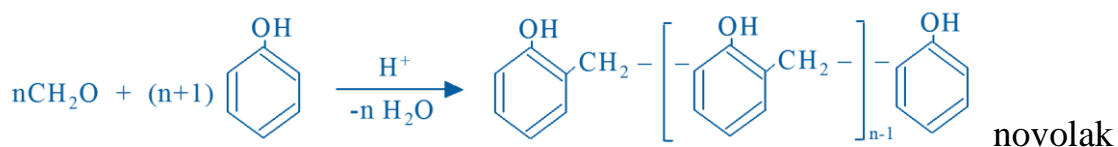


2,4,5-trinitrofenol 122⁰C da suyuqlanadigan sariq rangli kristall modda. Kuchli portlovchi, aminobirikmalarni tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

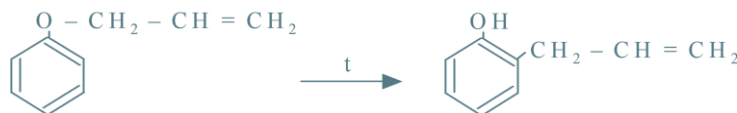
9. Sulfolash reaksiyasi. Fenolga sulfat kislota bilan ta‘sir etish natijasida reaksiya sharoitiga qarab o- yoki n-fenol sulfokislota hosil bo‘ladi:



10. Kislota yoki asos katalizatorligida fenol aldegidlar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Agar fenolga chumoli aldegidi bilan ta‘sir etilsa dastlab o- va n-fenolspirtlar aralashmasi hosil bo‘ladi. Bu fenol spirtlar past haroratda suvda eriydigan, chiziqli tuzilishga ega polimer hosil qiladilar. Bu polimerlarni **novolaklar** deb ataladi.

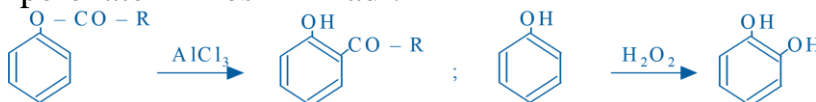


11. Fenolning allil efirlari qizdirilganda guruhlanish sodir bo‘ladi (Klyayzen reaksiyasi).

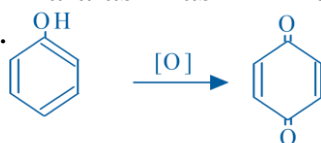


Fenolning murakkab efirlari AlCl_3 ishtirokida aromatik oksiketonlarga qayta guruhlanadilar. Harorat oshirilishi o-oksiketonni hosil bo‘lishini ortiradi (Friz reaksiyasi).

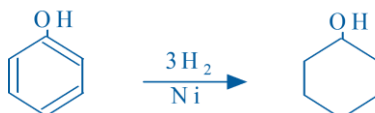
12. Fenol oksidlovchilar ta‘sirida oson oksidlanib turli birikmalarni hosil qilishi mumkin. Fenolni vodorod peroksid bilan oksidlanganda oz miqdorda ikki atomlifenol – perekatexin hosil bo‘ladi:



Fenolni xrom aralashmasi bilan oksidlanganda esa parabenzoxinon hosil bo‘ladi.



13. Fenolga katalizatorlar ishtirokida vodorod ta‘sirida siklogeksanol hosil bo‘ladi:



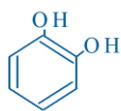
Siklogeksanol kapron, neylon kabi su‘niy tollar ishlab chiqarishda asosiy xom ashyolardan biri bo‘lib xizmat qiladi.

Alohida vakillari. Fenol – 181°C qaynaydigan, 43°C suyuqlanadigan kristall modda. Suvda 15°C da 8% eriydi. Suv bilan 15°C suyuqlanadigan gidrat hosil qiladi.

Texnikada fenol toshko‘mir qatronidan hamda izopropilbenzoldan olinadi.

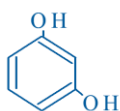
Fenol – fenol-formaldegidsmolalar olishda, tabobatda dori-darmonlar ishlab chiqarishda, bo‘yoqlar, portlovchi moddalar olishda ishlatiladi. Fenolning oddiy efirlari dezinfeksiyalovchi moddalar olishda qo‘laniladi.

Ikki atomli fenollar. Ikki atomli fenollar uchta izomer ko‘rinishda mavjud bo‘ladilar:

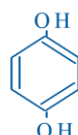


pirokotexin

1,2-benzendiol



rezorsin

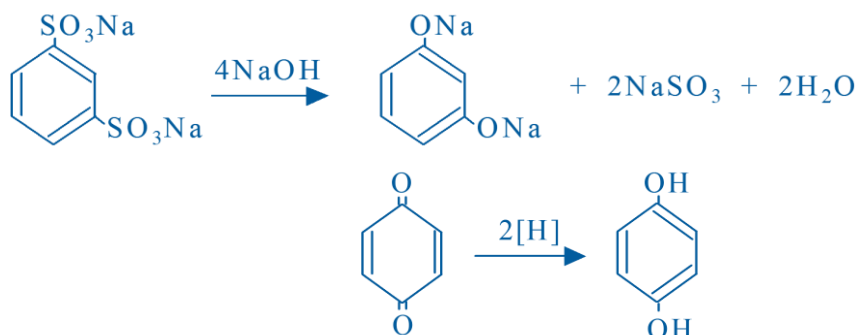


gidroxinon

1,3-benzendiol

1,4-benzendiol

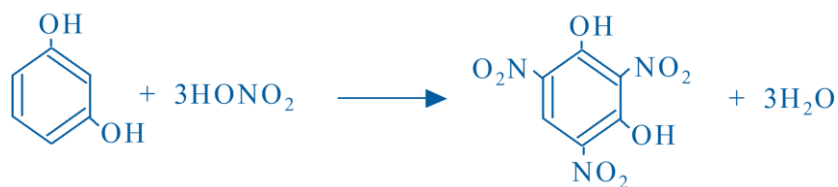
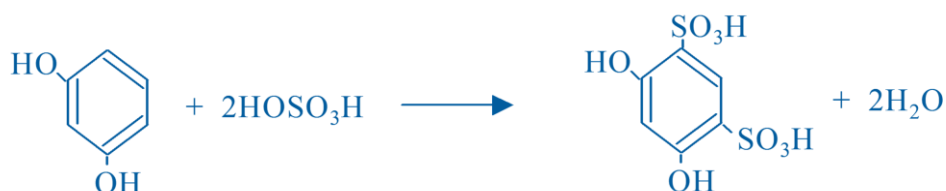
Olinish usullari. Ikki atomli fenollarni bir atomli fenollarni olish usullaridan foydalanib hosil qilish mumkin. Ularni benzol disulfokislotalarni ishqorlar bilan qo‘shib suyultirib, benzoxinonlarni qaytarib, aminofenollardan foydalanib olish mumkin:



Fizik-kimyoviy xususiyatlari. Ikki atomli fenollar kristall moddalar bo‘lib suvda yaxshi eriydilar. Kimyoviy jihatdan ular bir atomli spirtlarning xossalarini takrorlaydilar.

1. Ikki atomli spirtlarning kislotali xususiyati bir atomli spirtlarnikiga qaraganda kuchli ifodalangan. Shuning uchun ular faqat ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmay, balki tuzlar bilan ham reaksiyaga kirisha oladilar:

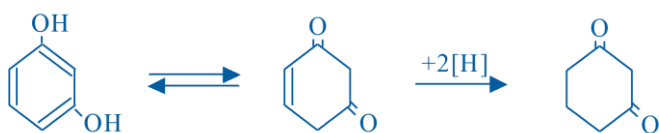
2. Ikki atomli fenollar elektrofil almashinish reaksiyalariga bir atomli fenollarga nisbatan oson kirishadilar.



3. Pirokatexin va rezotsin oson oksidlanib 1,2- va 1,4-benzoxinonni hosil qiladilar:



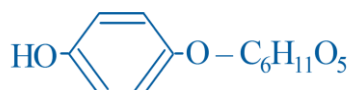
4. Ikki atomli fenollarda aromatik xususiyat kam namoyon bo‘ladi, shuning uchun ular tautomeriyaga oson uchraydilar. Masalan, rezotsin qaytarilganda degidrezotsinni hosil qiladi:



Alohida vakillari. Pirokatexin 104⁰Cda suyuqlanadigan, 245⁰Cda qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan ko‘k rang hosil qiladi. Ko‘p o‘simliklar, shuningdek, otning peshobida uchraydi. Fotografiyada ishlatiladi.

Rezozin 118⁰Cda suyuqlanadigan, 276⁰Cda qaynaydigan kristall modda. FeCl₃ bilan siyoh rang hosil qiladi. Muhim bo‘yoqlar olishda, shuningdek tabobatda dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi.

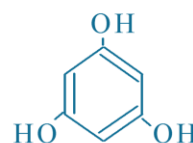
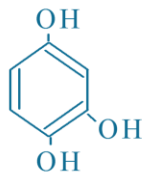
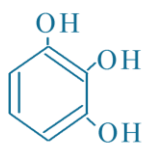
Gidroxinon 170⁰C da suyuqlanadi. O‘simliklar tarkibida arbutin glukozidi ko‘rinishida uchraydi:



Sanoatda gidroxinon n-diazopropilbenzolni oksidlab yoki qaytarib hosil qilinadi.

Gidroxinon xinonni hosil qiladi. Gidroxinon fotografiyada hamda monomerlarni polimerlanishidan saqlashda ingibitor sifatida ishlatiladi. Uning hosilalari yuqori haroratga chidamli polimerlar olishda ishlatiladi.

Uch atomlifenollar. Uch atomli fenollar ham uchta izomer ko‘rinishida mavjud bo‘ladilar:



pirogallol

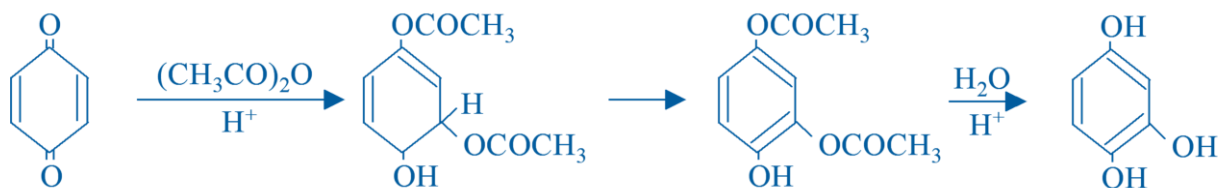
oksigidroxinon

1,2,3-benzentriol

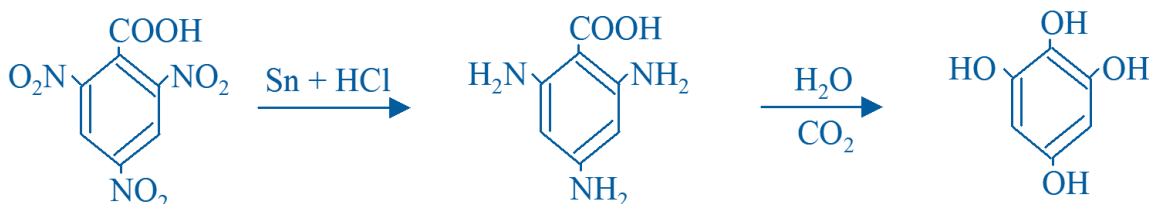
1,2,4-benzentriol

1,3,5-benzentriol

Uch atomlifenollarni ham bir va ikki atomli fenollarni olinish usullaridan foydalanib olish mukmin. Masalan: oksigidroxinon n-xinondan quyidagicha olinadi:



Floroglytsin triaminobenzol kislotadan quyidagicha olinadi:



Uch atomli fenollar suvda yaxshi eriydigan kristall moddalardir. Ular tabiatda keng tarqalgan, tabobatda, bo‘yoqlar tayyorlashda keng qo‘llaniladilar.

9.6. Aromatik spirtlar

Aromatik spirtlarda gidroksil guruhi yon zanjirda joylashgan bo‘ladi. Aromatik spirtlar olinish usullariva kimyoviy xususiyatlari bo‘yicha yog‘ qator spirtlarga o‘xshaydilar. Ular murakkab efir ko‘rinishida o‘simlik dunyosida keng tarqalgan. Aromatik spirtlar yoqimli hidga ega bo‘lganliklari tufayli parfyumeriyada qo‘llaniladilar.

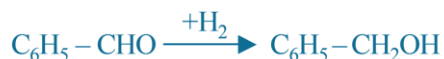
Olinish usullari. 1. Aromatik spirtlarni yon zanjirida galogen atomi turgan aromatik uglevodorodlarning galogenli hosilalarini gidroliz qilib olish mumkin:



2. Aromatik va yog‘ qator aldegidlari aralashmasiga konsentrlangan ishqor eritmasi bilan ta’sir etilganda aromatik spirt va yog‘ qator kislotasining tuzi hosil bo‘ladi (Kanissaro reaksiyasi):



3. Aromatik spirtlarni tegishli ketonlar, aldegidlar yoki murakkab efirlarni qaytarib olish mumkin:



4. Aromatik spirtlarni magniy organik birkmalarga yoki aromatik uglevodorodlarga organik oksidlar ta’sir ettirib ham olish mumkin:



5. Aromatik yadroga nisbatan γ -holatda gidroksil guruhini tutgan spirtlarni aromatik to‘yinmagan kislotalar yoki spirtlarni qaytarib olish mumkin:



Kimyoviy xususiyatlari. Aromatik spirtlar, yuqorida eslatib o‘tganimizdek yog‘ qator spirtlarini xossalarini takrorlaydilar. Ularfenollarga qaraganda neytral birikmalar bo‘lib, ishqorlar bilan reaksiyaga kirishmaydilar. Ishqoriy metallar bilan alkogolyatlarni hosil qiladilar.

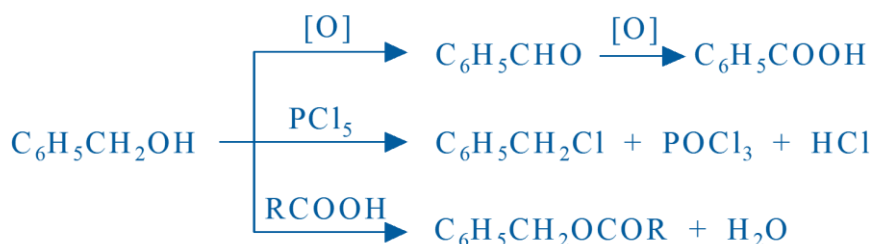
1. Aromatik halqaga nisbatan α -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlar galoid vodorodlar bilan oson reaksiyaga kirishadi va gidroksil guruhi galogenga almashinadi:



2. Aromatik halqaga nisbatan β -holatda gidroksil guruhi tutgan spirtlar oson suvni yo'qotib, yon zanjirida uglevodorod qoldig'ini tutgan birikmalarga aylanadilar:



Aromatik spirtlarning kimyoviy xususiyatlarini quyidagi reaksiyalar yordamida ifodalash mumkin.



Aromatik spirtlardan benzol spirti va β -feniletill spirtining ahamiyati katta bo'lib, ular parfyumeriyada keng qo'llaniladilar.

Nazorat savollari

1. Nimaga asosan spirtlarni birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarga bo'linadi? Misollar keltiring.
2. Birlamchi-, ikkilamchi- va uchlamchi spirtlarni qaysi reaksiya yordamida farqlash mumkin?
3. Eterifikatsiya reaksiyasi deb qanaday reaksiyaga aytiladi?
4. Spirtlarning degidratlanish reaksiyasi qanday boradi?
5. Eltekov qoidasi nimadan iborat?
6. Qaysi spirt polivinil spirti deyiladi?
7. Erlenmeyer qoidasi nimadan iborat? Atsetallar qanday moddalar?
8. Pinakonlar deb qaysi moddalarga aytiladi?
9. Poliefirlar qanday moddalar hisoblanadi?
10. Glitserat nima? Misollar keltiring.
11. Ikki atomli spirtlardan nima maqsadlarda foydalaniladi?
12. Spirtlarni ishlab chiqarishning qanday usullari bor?
13. Glitserindan xarbiy maqsadda olinadigan portlovchi modda qanday olinadi?
14. Fenollarning meditsina va sanoatdagi ahamiyati.

X-BOB.KARBONIL BIRIKMALAR.

10.1. Aldegid va ketonlar

Tuzilishida karbonil $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ guruhi ishtirok etadigan birikmalarga aldegid va ketonlar deyiladi. Agar karbonil guruhi kamida bitta vodorod bilan bog'langan bo'lsa aldegid, uning ikkala valenti uglevodorod radikali bilan bog'langan bo'lsa keton deyiladi. Shunga muvofiq, aldegidlarning umumiy formulasini (A), bu yerda R – radikal, $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ va boshqalar; ketonlarnikini esa (B) bilan ifodalash mumkin. Bu yerda R – radikal, $-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ va boshqalar.



A

B

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

10.2. To'yingan aldegid va ketonlar

To'yingan aldegid va ketonlarning umumiy formulasi $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ bilan ifodalanadi. Dastlab aldegidlarning izomeriyasi va nomlanishi bilan tanishib chiqamiz. Aldegidlarning gomologik qatori chumoli aldegidi bilan boshlanadi.

10.2.1-jadval

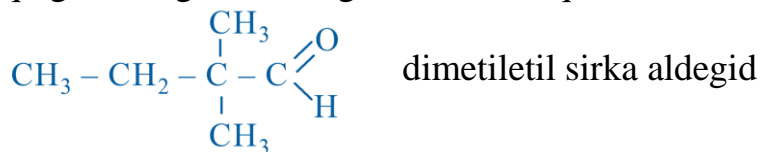
Aldegidlarning gomologik qatori nomlanishi.

No	Formulasi	Emperik nomenklatura-dagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
1.	$\text{H} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Chumoli aldegid	Metanal
2.	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Sirka aldegid	Etanal
3.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Propion aldegid	Propanal
4.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Moy aldegid	Butanal
5.	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Izomoy aldegid	2-Metil propanal
6.	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Izovalerian aldegid	3-Metil butanal

Empirik nomenklatura bilan nomlashda aldegidning nomi ularga mos keladigan kislota nomidan olinadi. Sistematik nomenklatura bo'yicha nomlashda aldegidlarning nomi tegishli to'yingan uglevodorodlar nomi oxiriga – al

qo‘shimchasi qo‘shib hosil qilinadi. Uglevodorod radikallarining nomi va holati raqamlar bilan ko‘rastiladi (10.2.1.- jadval).

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



Ketonlarni emperik nomenklatura bo‘yicha nomlashda ularning nomi karbonil guruhi bilan bog‘langan radikallar nomiga keton so‘zi qo‘shib o‘qiladi. Sistematik nomenklatura bo‘yicha esa tegishli to‘yingan ugevodorodlar nomi oxiriga – on qo‘shimchasi qo‘shiladi (10.2.2- jadval).

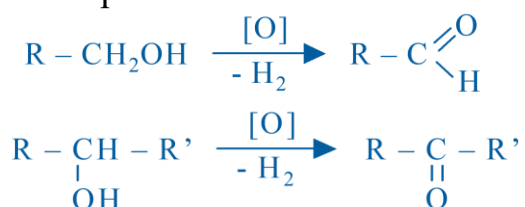
10.2.2-jadval.

Ketonlarning gomologik qatori nomlanishi.

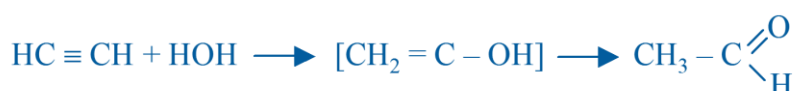
№	Formulasi	Emperik nomenklaturadagi nomi	Sistematik nomenklaturadagi nomi
1.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$	Dimetil keton, aseton	Propanon
2.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Metiletilketon	Butanon
3.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Dietilketon	3-Pentanon
4.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Etilpropilketon	3-Geksanon
5.	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Etil-ikkilamch-butilketon	3-Metil-2-Pentanjn

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

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

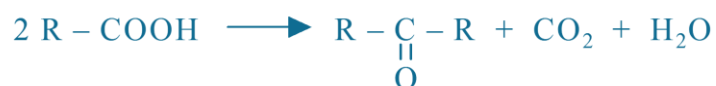


2. Atsetilenga suv birikishi natijasida aldegid, uning gomologlaridan esa ketonlar hosil bo‘ladi. Jarayon kadmiy, kalsiy, fosfat katalizatori ishtirokida, 360-420⁰C haroratda olib boriladi.





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



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

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

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

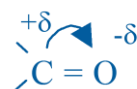


Bundan tashqari, aldegid va ketonlarni yana uglevodorodlarning geminal digalogenli birikmalaridan, metallorganik birikmalar va boshqalardan olish mumkin.

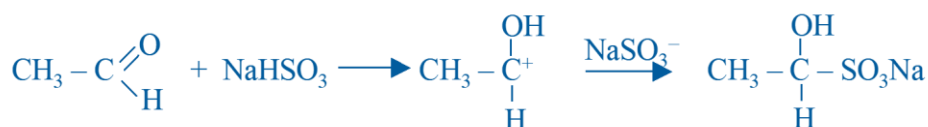
Fizik va kimyoviy xossalari. Chumoli aldegidi o'tkir hidli gaz, -21⁰C da qaynaydi. Boshqa aldegdlar suyuq, suvda yaxshi eriydi. Ketonlar suyuqlik bo'lib, ulardan yoqimli hid keladi.

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

Karbonil guruhida elektorn bulutining zichligi ugleroddan kislorod tomon kuchli siljigan bo'ladi. Shuning uchun ular nukleofil birikish jarayonlariga juda oson kirisha oladilar.



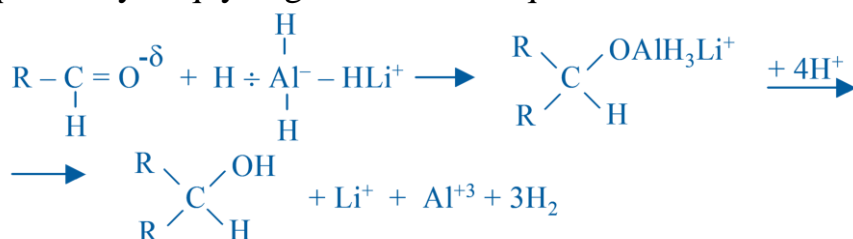
Karbonil guruhiga nukleofil agentlarning birikishi bosqichli boradi. Masalan, sirka aldegidiga natriygidrosulfidning birikish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin.



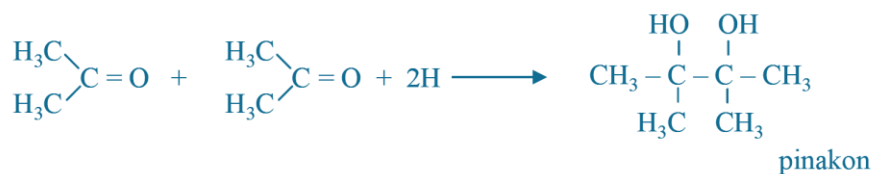
Aldegid va ketonlar biriktirib olish, karbonil guruhi kislorodining almashinishi, oksidlanishi, kondensatlanish kabi jarayonlarga kirisha oladilar. Shu jarayonlarga misollar keltiramiz.

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

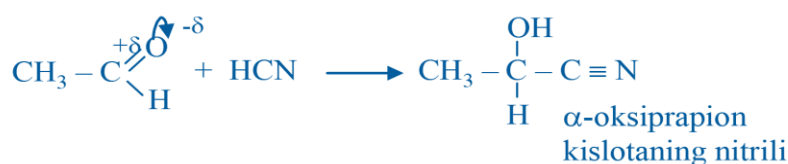
Keyingi vaqtda qaytaruvchi vosita sifatida litiy-alyuminiy gidridan foydalanilmoqda. Jarayon quyidagi mexanizm orqali boradi.



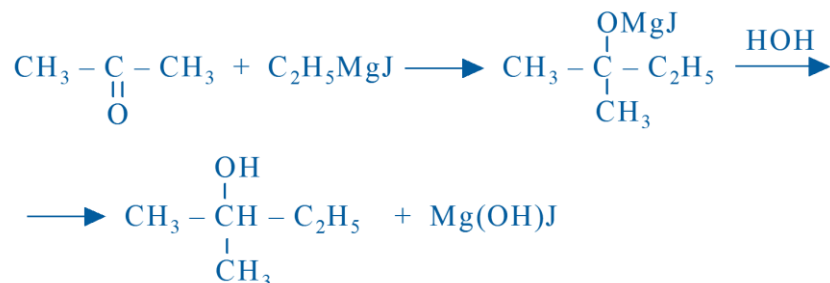
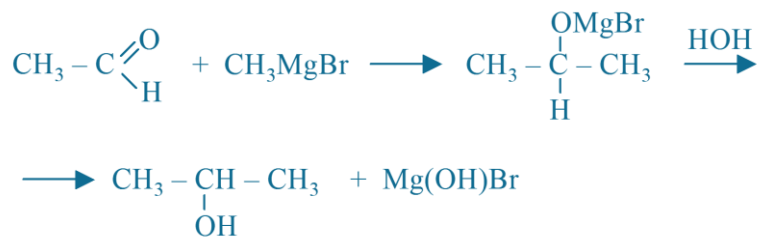
Aldegid va ketonlarni aktiv vodorod bilan qaytarish vaqtida glikollar ham hosil bo‘ladi:



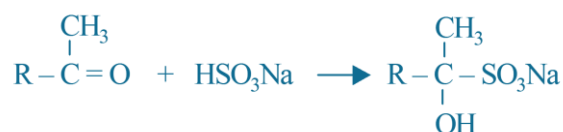
2. Nukleofil birikish jarayonlari. 1. Sianid kislotaning birikishi natijasida α -oksinitrillar hosil bo‘ladi. Bularni gidrolizlab esa α -oksikislotalarni olish mumkin.



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

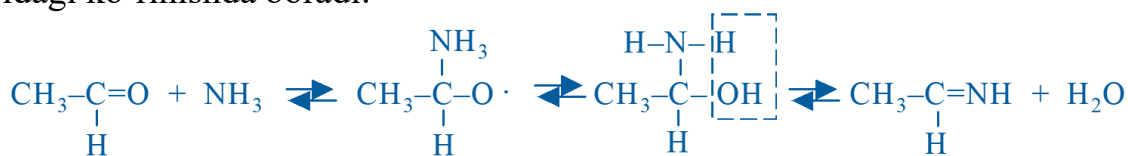


4. Aldegid va ketonlar natriy gidrosulfit bilan birikib kristall birikmalarni hosil qiladilar:



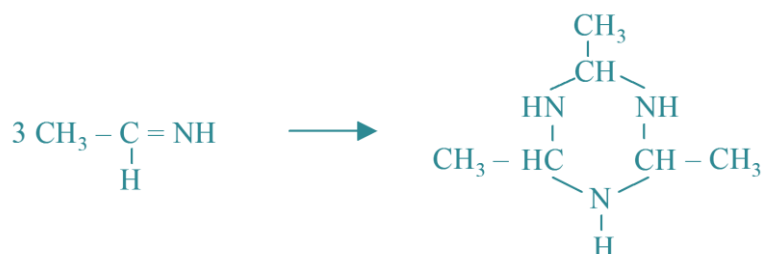
Bu jarayondan aldegid va ketonlarni sifat jihatidan aniqlashda foydalaniladi.

5. Aldegidlar ammiak bilan oson birikib aldeminlarni hosil qiladilar. Jarayon quyidagi ko‘rinishda boradi:

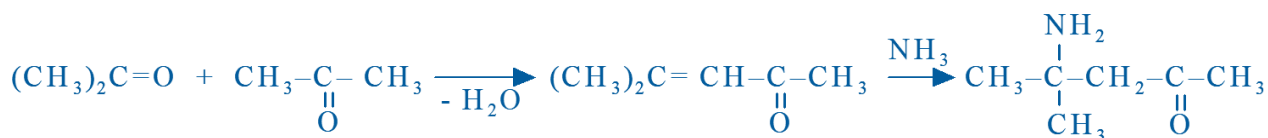


atsetaldemin

Atsetaldemin oson polimerlanib aldegid-ammiakni hosil qiladi.



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



6. Aldegid va ketonlar gidroksiamin bilan reaksiyaga kirishib oksimlarni hosil qiladilar. Aldegidlardan hosil bo'lgan oksimni aldoksim, ketonlardan hosil bo'lgan oksimni esa ketoksim deb ataladi:

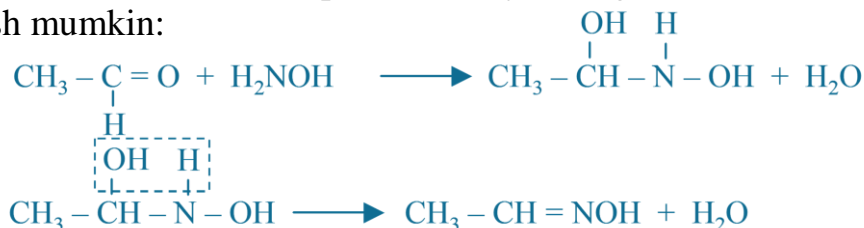


Bu reaksiya aldegid va ketonlarni sifat va miqdor jihatdan aniqlashda ishlatiladi.

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



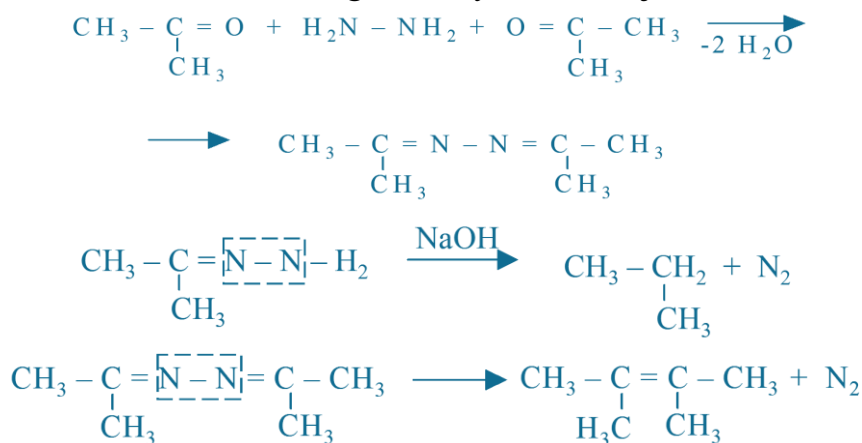
Aldegidlarni oksim hosil qilish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



7. Aldegid va ketonlar gidrazin va uning hosildalari bilan reaksiyaga kirishib gidrazonlarni hosil qiladilar:

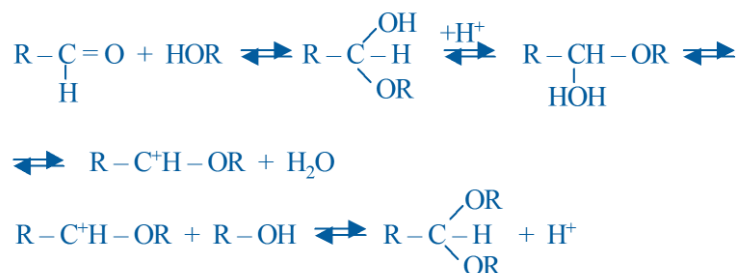


Agar aldegid yoki keton hosil bo'lgan gidrozon bilan yana reaksiyaga kirishadigan bo'lsa, azinlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan gidrazon va azinlar qattiq ishqor bilan qo'shib qizdirilsa, erkin azot ajralib chiqib to'yingan yoki etilen qator uglevodorodlari hosil bo'ladi. Oxirgi reaksiya N.M. Kijner nomi bilan ataladi.

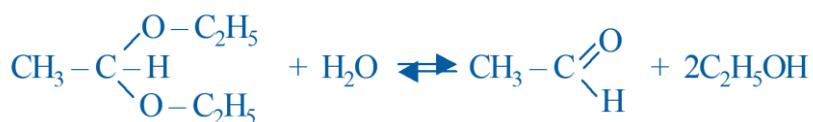


Aldegid va ketonlar fenilgidrazin, semikarbazol bilan reaksiyaga kirishib fenilgidrazon va semikarbazonni hosil qiladilar. Bu jarayonlar kislota katalizatorligida boradi.

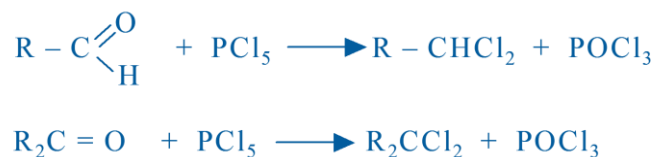
8. Aldegidlar spirtlar bilan yarim atsetal va atsetallarni hosil qiladilar. Atsetal hosil bo'lish jarayoni meneral kislotalar ishtirokida boradi:



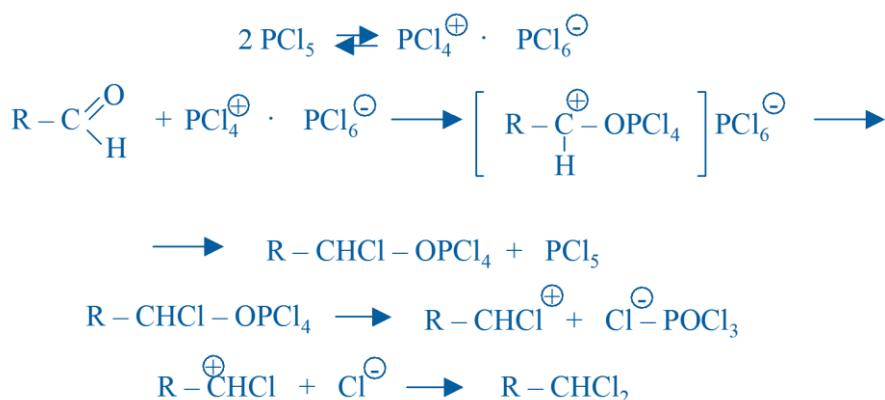
Atsetallar suyultirilgan mineral kislotalar ishtirokida gidrolizlanib, spirtlar va aldegdlarni hosil qiladilar.



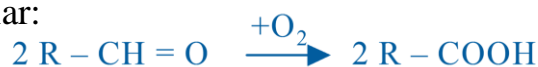
9. Aldegid va ketonlar PCl_5 ta'sirida kislorod atomini ikkita xlor atomiga almashtiradilar:



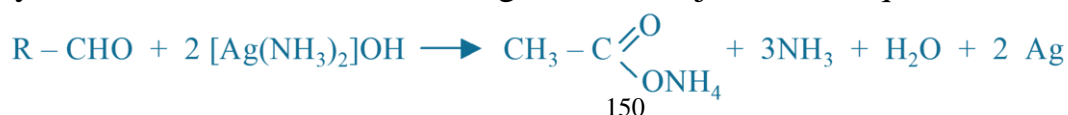
Reaksiyaning mexanizmi quyidagicha:



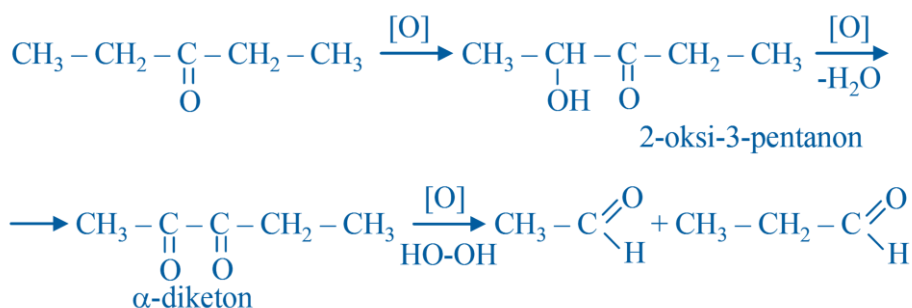
II. Oksidlanish reaksiyalari. Aldegidlar oson oksidlanib tegishli karbon kislotalarni hosil qiladilar:



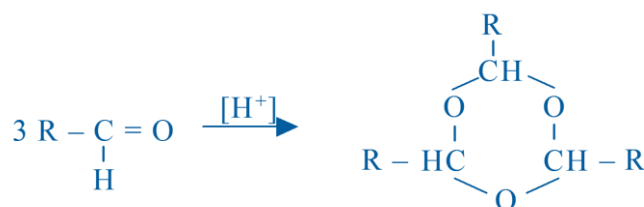
Aldegidlar kumush oksidini ammiakdagi eritmasi bilan qo'shib qizdirilsa, kumush idish devorida «ko'zgu» hosil qiladi. Bu reaksiya «kumush ko'zgu» reaksiyasi nomi bilan mashxur va aldegidlarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi.



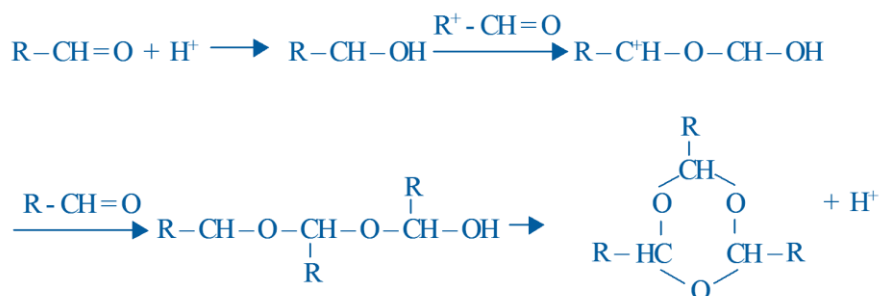
Ketonlar qiyin oksidlanadi. Ketonlarning oksidlanishi natijasida ikkita har xil kislota yoki kislota bilan keton aralashmasi hosil bo‘ladi. Masalan:



III. Polimerlanish reaksiyasi. Polimerlanish reaksiyalari aldegidlar uchun xos bo‘lib, kislotalar ishtirokida sodir bo‘ladi:



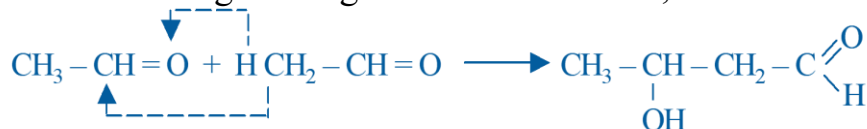
Polimerlanish reaksiyasining mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin:



IV. Galogenlash reaksiyasi. Aldegid va ketonlar brom va yod bilan galogenlash reaksiyasiga kirisha oladilar. Galogenlash kislota yoki ishqorlar katalizatorligida boradi. Bunda karbonil birikma dastlab enol shaklga o‘tadi va so‘ngra galogenlanadi.

V. Kondensatlanish reaksiyalari. Aldegidlar kuchsiz asosli muhitda o‘zaro birikib, aldegid spirtlar – aldollarni hosil qiladilar.

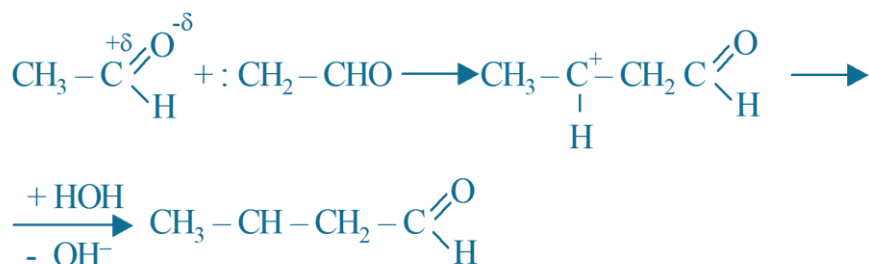
Bu reaksiyaga karbonil guruhiga nisbatan α -holatda joylashgan uglerodda kamida bitta vodorodi bo‘lgan aldegidlar kirisha oladilar, masalan:



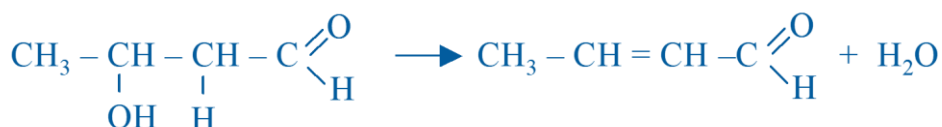
Bu jarayon aldol kondensatlanish reaksiyasi deb ataladi. Reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Gidroksil ioni (katalizator) α -uglerod atomidan protonni tortib oladi. Bu bosqich qaytar reaksiyadir:



Hosil bo'lgan fenolat – anion (I) kuchli nukleofil bo'lgani uchun ikkinchi molekulaga aldegidagi elektrofil uglerod atomiga hujum qiladi:



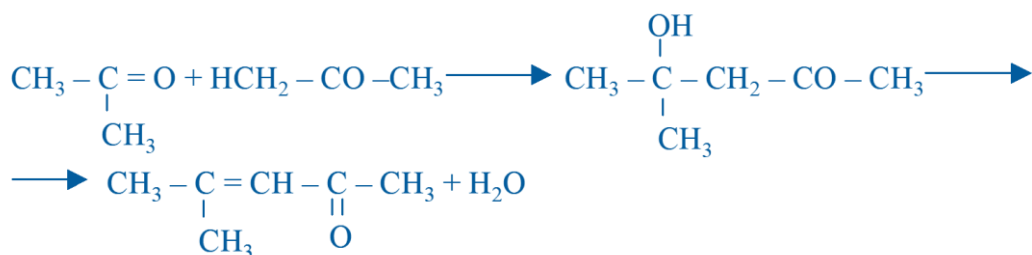
Aldol kuchsiz qizdirilganda bir molekulaga suvni yo'qotib, to'yinmagan aldegid – kroton aldegidini hosil qiladi. Bu reaksiyani kroton kondensatlanish deb ataladi:



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

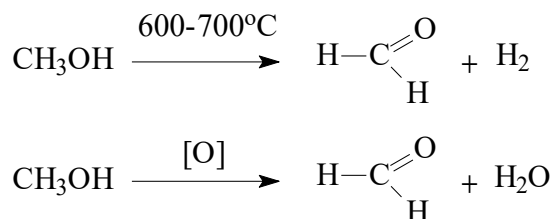


Ketonlar aldol kondensatlanishga aldegidlarga nisbatan qiyin kirishadilar va β -keton spirtlarni hosil qiladilar. Hosil bo'lgan β -ketospirtlar o'zlaridan oson suvni yo'qotib, to'yinmagan ketonlarga aylanadilar:



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

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



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

Sirka aldegid +21⁰C da qaynaydigan, o‘tkir hidli suyuqlik, suvda va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda atsetilendan va etilendan olinadi. Sirka kislota, turli smolalar, xloral va boshqalar olishda ishlatiladi.

Atseton +56,1⁰C da qaynaydigan, o‘ziga xos hidli suyuqlik suv va organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Sanoatda izopropil spirtidan olinadi. Bundan tashqari u fenol olishda qo‘shimcha mahsulot sifatida ham hosil bo‘ladi.

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

10.3. To‘yinmagan aldegid va ketonlar

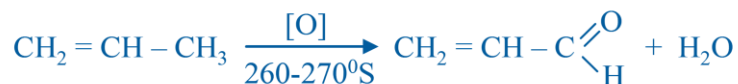
Bularning tuzilishida karbonil gurxi bilan birgalikda qo‘shbog‘ ham bo‘ladi. To‘yinmagan aldegidlarning olinish usullari va xossalarini akrolein va kroton aldegidi misolida ko‘rib chiqamiz.

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

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

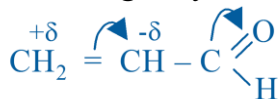


2. Propilenni kattalitik oksidlab olish mumkin:

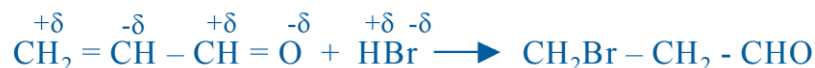


3. Glitserinni degidratlab akrolein olish mumkin. Bu reaksiyani biz uch atomli spirtlar mavzusida ko‘rib chiqqan edik.

Akrolein – 52,5⁰C da qaynaydigan, o‘tkir hidli suyuqlik, zaharli. Akrolein aldegidlar va etilen uglevodorodlarining xossalarini takrorlaydi. U tutash bog‘ hosil qilib tuzilgan, ya’ni



Shuning uchun birikish reaksiyalari Markovnikov qoidasiga teskari boradi.



Reaksiyaning mexanizmini quyidagicha taschavvur etish mumkin:



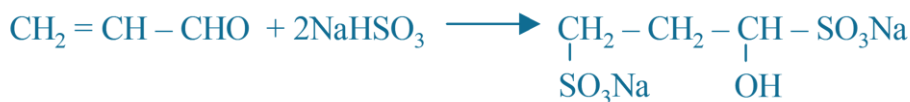
Hosil bo‘lgan oraliq modda beqaror bo‘lganligi sababli (Eltekov qoidasi) tezda qayta guruhlanishga uchraydi:



Akrolein sianid kislotani karbonil guruhi bo‘yicha biriktirib oladi:



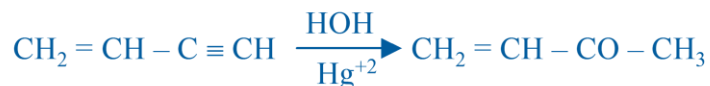
Natriy bisulfit akrolinga faqat karbonil guruhigagina birikmay, balki qo‘shbog‘ning hisobiga ham birikadi.



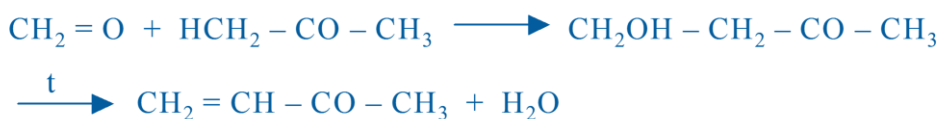
Akrolein oson polimerlanadi. U maxsus xususiyatli polimerlar, organik shisha va boshqalarni olishda ishlatiladi.

Kroton aldegid $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$ (2-butenal) – 105⁰C da qaynaydigan, o‘tkir hidli suyuqlik. Sirka aldegididan olinadi. Moy aldegid, butanol, moy kislota, malein angidridlari olishda ishlatiladi.

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



Uni atseton va chumoli aldegididan ham olish mumkin:

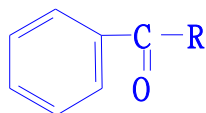


Metilvinilketon 91⁰C da qaynaydigan suyuqlik. U akroleindan farq qilib, HCN ni qo‘shbog‘ hisobiga biriktirib oladi:



Metilvinilketon oson polimerlanadi. U plastmassalar ishlab chiqarishda ishlatiladi.

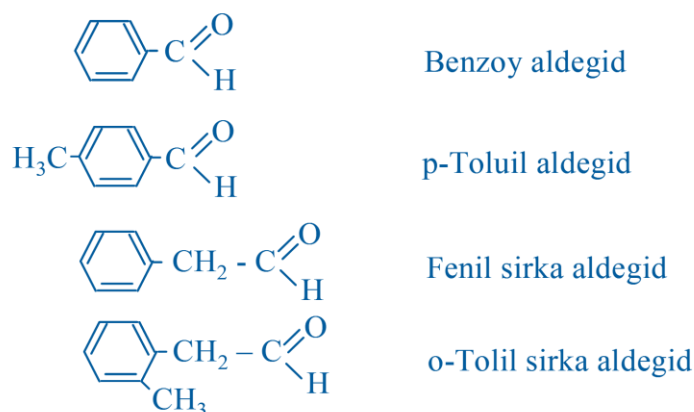
10.4. Aromatik aldegid va ketonlar



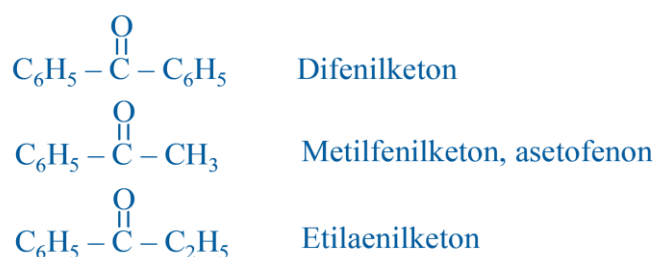
R = -H, -CH₃, -C₂H₅, -C₆H₅ va h.k.

Aromatik aldegid va ketonlarning tuzilishida aromatik halqada karbonil $\text{C}=\text{O}$ guruhi mavjud bo‘ladi. Karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita yoki yon zanjirda bo‘lishi mumkin.

Agar, aromatik aldegidlarda karbonil guruhi aromatik halqa bilan bevosita bog‘langan bo‘lsa, bunday aldegidlarning nomi tegishli aromatik kislotalarning nomidan keltirib chiqariladi. Agar karbonil guruhi yon zanjirda bo‘lsa, bunday aldegidlar yog‘ qator aldegidlarning hosillalari deb qaraladi, masalan:

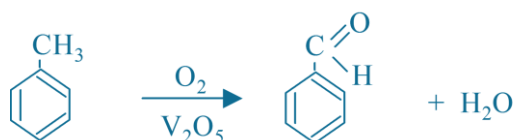


Aromatic ketones are divided into two – pure aromatic and alkyl – aromatic ketones.

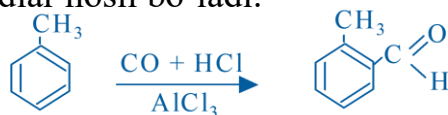


Aromatic aldehydes. Aromatic aldehydes can be obtained from aromatic alcohols. This can be done either by the oxidation of aromatic alcohols or by the oxidation of aromatic aldehydes. The latter is more common.

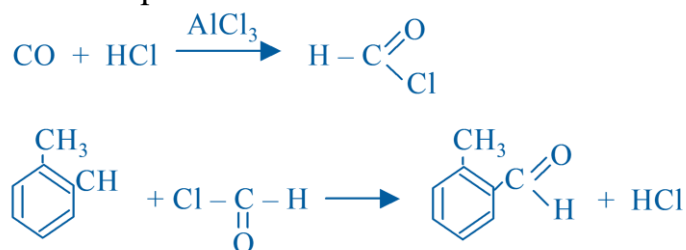
1. Oxidation of aromatic alcohols. Benzene, for example, is oxidized to benzaldehyde by the action of oxygen in the presence of a catalyst such as vanadium pentoxide.



2. Introduction of the aldehyde group into the aromatic ring. Aromatic aldehydes are obtained by the reaction of carbon monoxide with hydrogen chloride in the presence of a catalyst such as aluminum chloride.

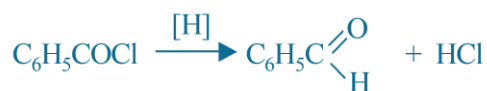


This reaction proceeds through the formation of an acyl chloride intermediate:



Benzol bu jarayonga qiyin kirishadi. Uning gomologlari esa oson kirishadilar va 50-60 % li unum bilan aromatik aldegidlarni hosil qiladilar.

3. Aromatik kislotalarning galoid anhidridlarini palladiy yoki nikel katalizatorlari ishtirokida qaytarilganda ham aromatik aldegidlar hosil bo'ladilar:



Bulardan tashqari, aromatik aldegidlarni yon zanjirida ikkita galogen atomi saqlagan aromatik uglevodorodlarning geminal galogenli hosilalaridan, aromatik spirtlardan, aromatik va chumoli kislotaning aralash kalsiyli tuzidan va boshqalardan olish mumkin.

Fizik xossalari. Aromatik aldegidlarning aksariyati achchiq danak hidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuqliklardir.

Kimyoviy xususiyatlari. Aromatik aldegidlar yog' qator aldegidlari uchun xos bo'lgan jarayonlarning ko'pchiligiga kirisha oladilar. Ular kumush oksidi, vodorod, gidrazin, gidroksilamin, natriy bisulfit, sianid kislota va boshqalar bilan yog' qator aldegidlari kabi reaksiyalarga kirisha oladilar. Shuning bilan birga, ular uchun yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xususiyatlar ham mavjuddir. Quyida biz aromatik aldegidlarni yog' qator aldegidlaridan farq qiladigan xossalari ustida to'xtalib o'tamiz.

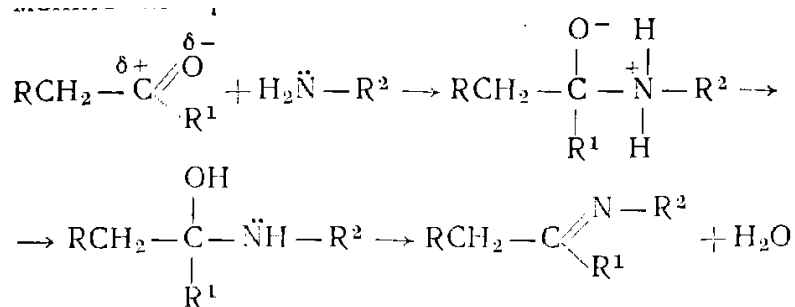
1. Oksidlanishi. Aromatik aldegidlar saqlanganda havo kislorodi bilan juda oson oksidlanib tegishli kislotalarni hosil qiladilar. Oksidlanish katalizatorlar ishtirokida tezlashadi. Jarayon radikal zanjirli mexanizm orqali sodir bo'lib, oraliq modda sifatida gidroperoksidlar hosil bo'ladi.

Oraliq modda sifatida hosil bo'ladigan gidroperoksidlarni oson aniqlash mumkin. Reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



Oksidlanish juda oz miqdordagi ingibitorlar ta'sirida to'xtaydi. Benzaldegidga 0,001% gidroksinon qo'shilsa u oksidlanmaydi. Bu reaksiyani radikal zanjirli mexanizm bilan borishini isbotlaydi.

2. Ammiakning birikishi. Yog' qator aldegidlaridan faqli ammiak bilan 3:2 nisbatda birikadi. Benzoy aldegidi ammiak bilan gidrobenzamid hosil qiladi. Hidrobenzamid qizdirilganda amaringa aylanadi:



3. Aromatik aldegidlar yog‘ qator aldegidlariga qaraganda qiyin polimerlanadilar.

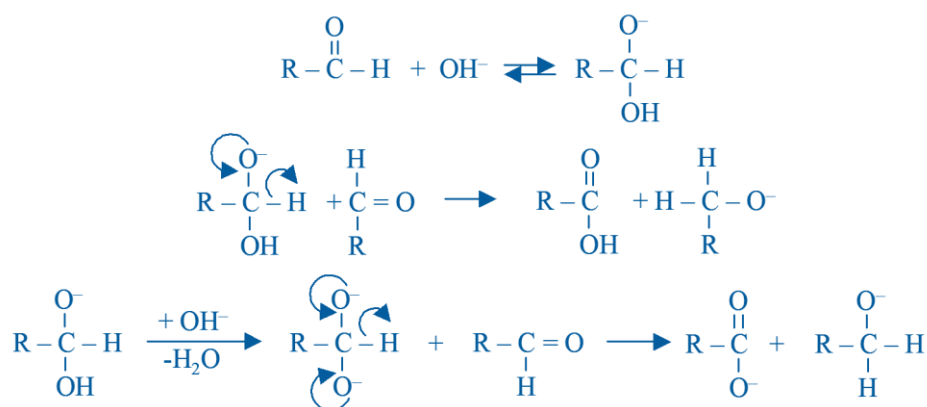
4. Aromatik aldegidlar o‘yuvchi kaliyning spirdagi yoki suvdagi eritmasi ishtirokida aromatik spirt va aromatik kislotaning tuzini hosil qiladilar (Kanissaro reaksiyasi):



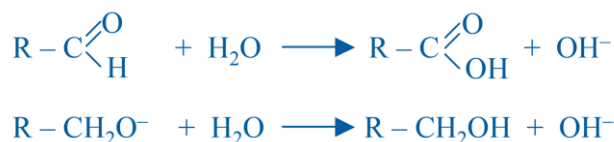
Ko‘pchilik yog‘ qator aldegidlari bu sharoitda polimerlanib ketadilar. Agar, karbonil guruhiga nisbatan α -holatda vodorod bo‘lmasa, bu reaksiya juda oson boradi.



Bu reaksiyaning mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Suvli muhitda aldegidga gidroksil ioni ta‘sir etadi va hosil bo‘lgan anion gidrid ionini ikkinchi aldegid molekulasiga uzatadi:



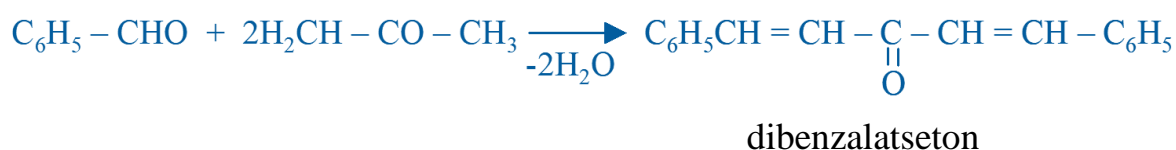
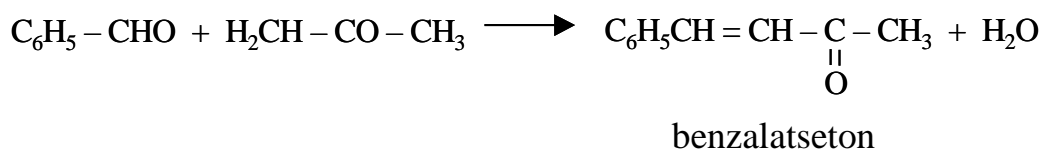
Hosil bo‘lgan kislota va spirt anionlari suv bilan ta‘sir lanib, kislota va spirtni hosil qiladilar.



5. Aromatik aldegidlar yog‘ qator aldegid va ketonlar, kislota anhidridlari bilan oson reaksiyaga kirisha oladilar.

Benzol aldegidiga sirka aldegidi bilan ta‘sir ettirilganda dolchin aldegidi atseton bilan ta‘sir etilganda benzol atseton va dibenzolatseton hosil bo‘ladi. Bu reaksiya Klayzen reaksiyasi deyiladi:





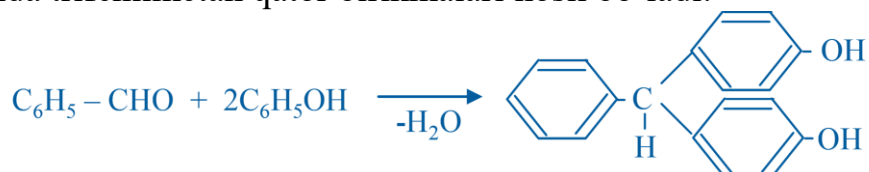
Xuddi shuningdek, ular alkil aromatik ketonlar, murakkab efirlar bilan birikish reaksiyalariga kirisha oladilar:



Aromatik aldegidlar kislota anhidridlari bilan reaksiyaga kirishib yon zanjirida to'yinmagan kislota qoldig'i tutgan aromatik kislotalarni hosil qiladilar (Perkin reaksiyasi):



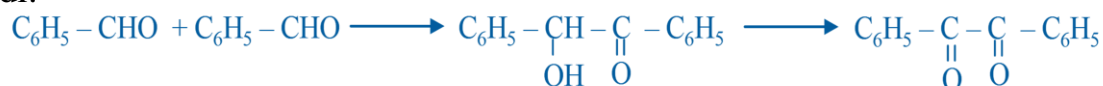
6. Aromatik aldegidlar tuzilshida qo'zg'aluvchan vodorod atomlari bo'lgan molekular bilan o'zaro reaksiyaga kirisha oladilar. Masalan, ularga fenollar bilan ta'sir etilganda trifenilmetan qator birikmalari hosil bo'ladi:



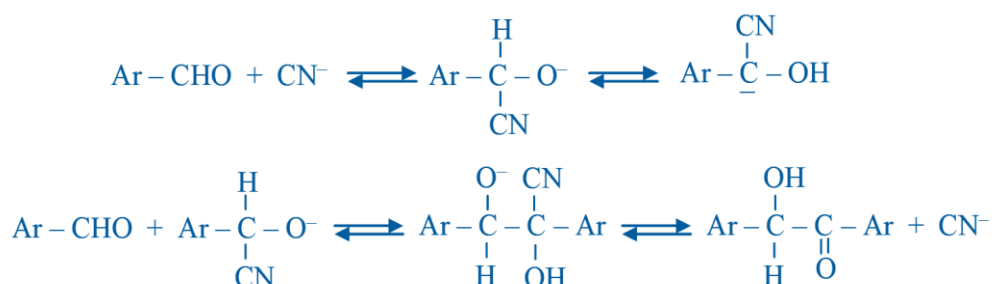
7. Aromatik aldegidlar birlamchi aromatik aminlar bilan azometinlar (SHiffa asoslari) ni hosil qiladilar:



8. Aromatik aldegidlar benzoin kondensatlanishiga kirisha oladilar. Bu jarayonni rus olimi N.N. Zinin kashf etgan bo'lib, jarayon sian ionlari ishtirokida boradi:



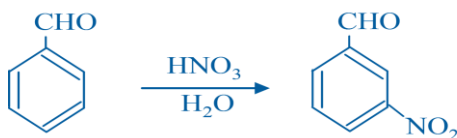
Hosil bo'lgan benzoin oson oksidlanib diketon-benzilni hosil qiladi. Bu reaksiyani mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin:



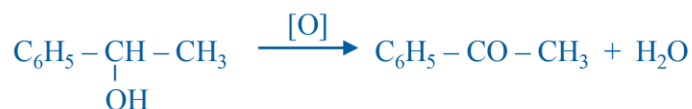
9. Benzol aldegidga xlor bilan ta'sir etilganda benzoy kislotani xlor angidridi hosil bo'ladi:



10. Karbanil guruhi ikkinchi tur o'rinbosari bo'lganligi sababli benzaldegidga elektrofil agentlar bilan ta'sir etilganda almashinish benzol halqasidagi meta-holat vodorodi hisobiga boradi, masalan:



Aromatik ketonlar. Aromatik ketonlarni yog' qator ketonlarni olishdagi usullardan foydalanib olish mumkin. Masalan, ikkilamchi aromatik spirtlar oksidlanganda aromatik ketonlar hosil bo'ladi:

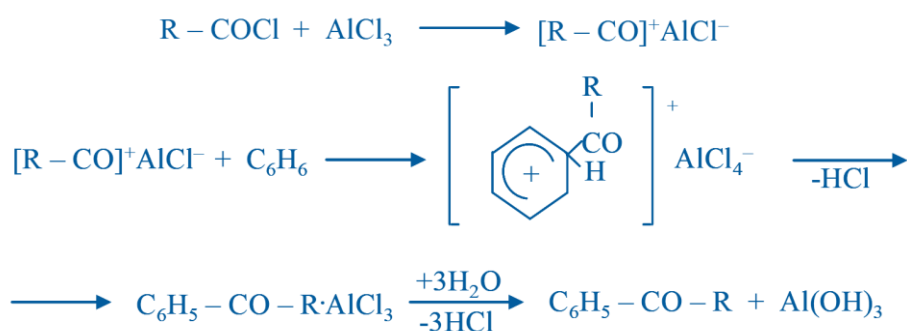


Aromatik ketonlar olishning o'ziga xos usullari ham mavjud:

1. Aromatik uglevodorodlarga atsillovchi agentlar bilan ta'sir etilgan aromatik ketonlar hosil bo'ladi (Fridel-Krafts reaksiyasi):

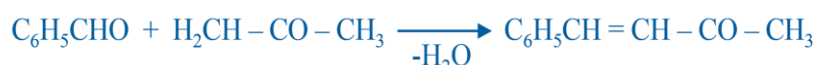


Bu reaksiya mexanizmini quyidagicha tasavvur etish mumkin. Alyuminiy xlorid kislotaga xlor angidrid bilan kompleks hosil qiladi. Bu kompleks ortiqcha alyuminiy xlorid ishtirokida jarayonni boshlab beruvchi faol oraliq modda bo'lib xizmat qiladi:

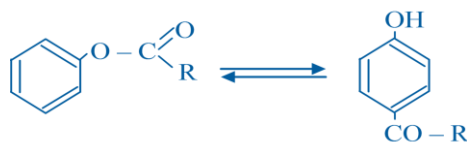


Bu jarayonda dastlabki modda sifatida aromatik uglevodorodlardan tashqari fenollarning efirlari ham ishlatilishi mumkin.

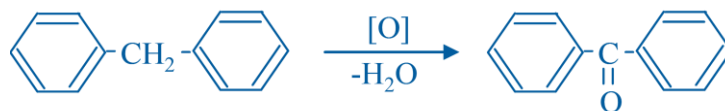
2. To'yinmagan ketonlar aromatik aldegidlarning yog' qator ketonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida olinishi mumkin:



3. Aromatik oksiketonlar Friz reaksiyasi yordamida hosil qilinishlari mumkin:

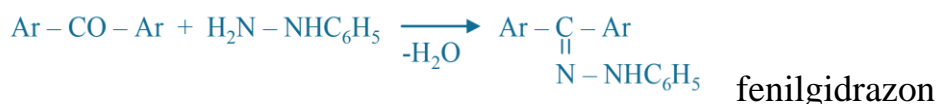
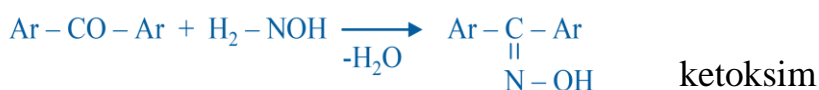


4. Toza aromatik ketonlar difenilmetan guruhi uglevodorodlarni oksidlash orqali hosil qilinadi.



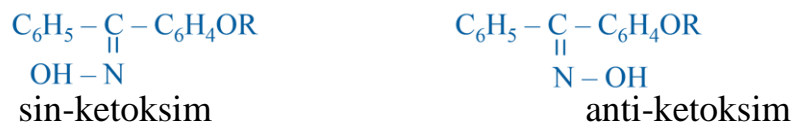
Fizik va kimyoviy xususiyatlari. Aromatik ketonlar yoqimli gul hidiga ega bo'lgan, suvda erimaydigan suyuq yoki qattiq moddalardir. Aromatik ketonlarning reaksiyaga kirishuvchanlik qobiliyati yog' qator ketonlarnikiga qaraganda past. Ular yog' qator ketonlari kirishadigan ayrim reaksiyalarga kirishmaydilar. Masalan, aromatik ketonlar natriy-bisulfiti bilan reaksiyaga kirishmaydilar.

1. Ko'pchilik aromatik ketonlar vodorod, sianid kislota, fosforning xlorli birikmasi, gidroksilamin, gidrazin va boshqalar bilan yog' qator ketonlari kabi ta'sir etadilar:



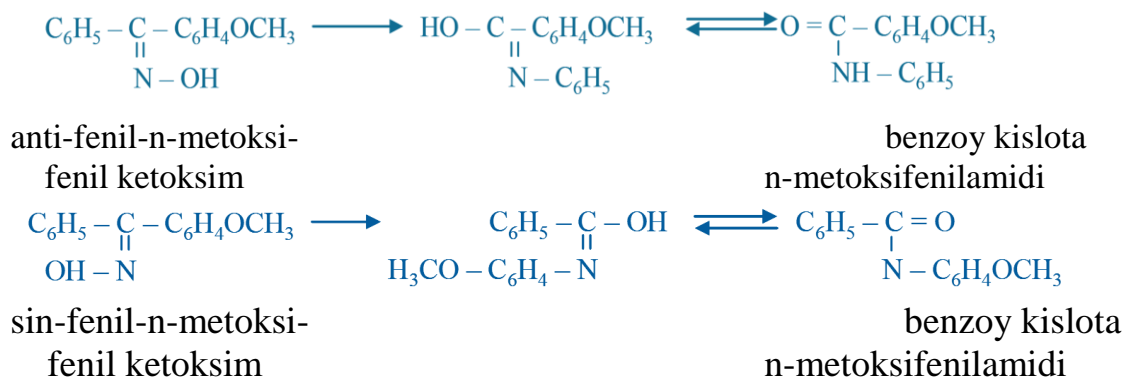
Ketonlardan hosil bo'ladigan barcha azotli birikma orasida oksinlar katta ahamiyat kasb etadi.

Nosimmetrik aromatik ketonlarning oksimlari sin- va anti-shakllarda mavjud bo'ladilar:

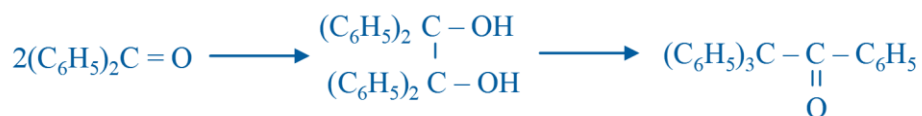


Ketoksimlar anti - shakli barqaror hisoblanadi. Ketoksimning sin-shakliga kislota ta'sir etilganda anti - shaklga, anti - shakliga yorug'lik bilan ta'sir etilganda esa sin - shaklga o'tadi.

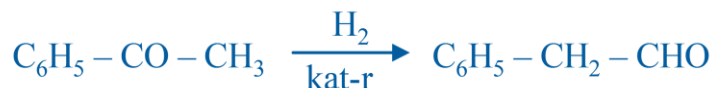
Aromatik ketoksimlarda ham yog' qator ketoksimlardagi kabi Bekman qayta guruhlanishi katta ahamiyat kasb etadi. Bekman qayta guruhlanishi kislota anhidridlari va xlor anhidridlari ta'sirida boradi. Ikki xil (sin - va anti) shakldagi ketoksinlar ikki xil amid hosil qiladilar:



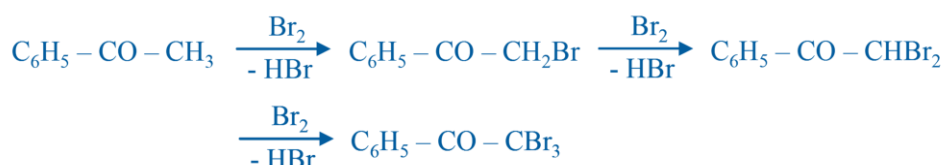
2. Aromatik ketonlarga vodorodning birikishi natijasida reaksiya sharoitiga qarab, turli moddalar hosil bo‘ladi. Ketonlarni natriy metallini spirtidagi eritmasi bilan qaytarilganda pinakolinlar hosil bo‘ladi, ular kislotalar ta‘sirida qayta guruhlanishga uchraydilar.



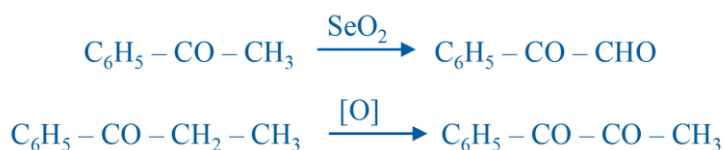
Ketonlarni kattalitik qaytarilganda uglevodorodlar hosil bo‘ladi.



3. Alkilaromatik ketonlar bromlanganda alkil guruhi vodorodlari birin-ketin bromga almashinadi:



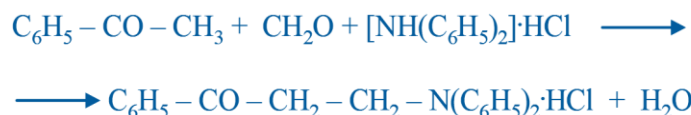
4. Alkil aromatik ketonlar sekin – astalik bilan oksidlanganda aldegidoketonlar yoki α -diketonlar hosil bo‘ladi



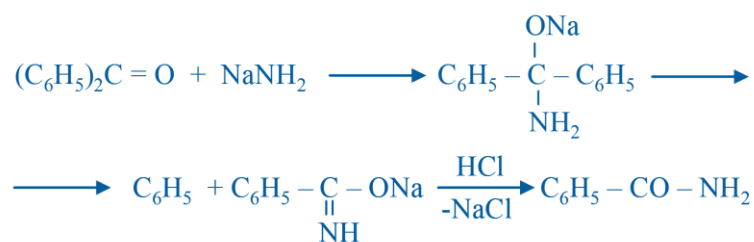
Kuchli oksidlovchilar alkil, aromatik ketonlarni karbon kislotalargacha oksidlaydi:



5. Alkil aromatik ketonlar alkil guruhi hisobidan turli xil reaksiyalarga kirisha oladilar. Masalan, ular Klyayzen kondensatlanishi, Mannix reaksiyalariga oson kirisha oladi:



6. Toza aromatik ketonlar natriy amidi bilan quyidagi sxema bo‘yicha parchalanadilar:

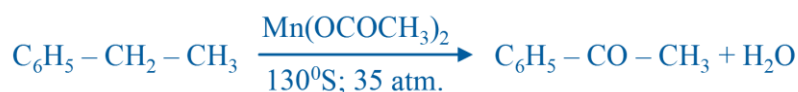


Bu reaksiyadan ketonlar tuzilishini aniqlashda foydalaniladi.

Alohida vakillari. Atsetofenon – 20⁰C da suyuqlanadi, 202⁰C da qaynaydi.

Gul hidiga ega. Toshko‘mir smolasi tarkibida uchraydi.

Atsetofenon hozirgi vaqtda sanoat miqyosida etilbenzolni katalitik oksidlab olinmoqda:



Parfyumeriya sanoatida ishlatiladi.

Nazorat savollari

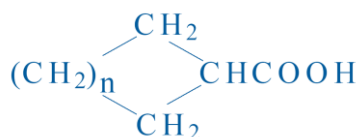
1. Tuzilishi jihatidan aldegid va ketonlar nimasi bilan farqlanadi? To‘yinmagan aldegid va ketonlarga misollar keltiring.
2. Oksosintez deb qanday reaksiyalarga aytiladi?
3. Formalin qanday modda va u nimalar uchun ishlatiladi?
4. Aldegid va ketonlarda birikish reaksiyalari qaysi qoida asosida sodir bo‘ladi?
5. Atsetal va yarimatsetallar deb qanday moddalarni aytiladi? Misollar keltiring.
6. Aldol va kroton kondensatlanish reaksiyalariga misollar keltiring. Ular qaysi holatlarda sodir bo‘ladi. Aldegidlarni aralashmalardan ajratib olishda qaysi reaksiyadan foydalanish mumkin?
7. Chumoli aldegid boshqa aldegidlardan qaysi xossasi bilan farqlanadi?
8. Kannissaro reaksiyasining mohiyati nimadan iborat?
9. Ketonlar aldegidlardan qaysi kimyoviy xossalari bilan farqlanadi? Misollar keltiring.
10. Sof va aralash aromatik ketonlar qanday tuzilishlarga ega?

XI-BOB.KARBOKSILLI BIRIKMALAR VA ULARNING FUNKSIONAL HOSILALARI.

Karbon kislotalarning turlari. Molekulasida karboksil guruhi $-COOH$ tutgan uglevodorodlarning hosilalariga karbon kislotalar deyiladi. Karbon kislotalar karboksil guruhining soniga va uglevodorod qoldig'ining tabiatiga qarab, monokarbon, dikarbon va polikarbon kislotalarga, karbon kislotalarning funksional hosilalariga, uglevodorodning radikalida har xil funksional guruhlar tutgan kislotalarga va ko'mir kislota hosilalariga bo'linadi.

Monokarbon kislotalar uglerod radikalining tabiatiga qarab:

To'yingan monokarbon kislotalar $C_nH_{2n+1}COOH$ va halqa tutgan kislotalarga,



To'yinmagan monokarbon kislotalarga $C_nH_{2n-1}COOH$, $C_nH_{2n-3}COOH$

Arenmonokarbon kislotalarga $ArCOOH$, $ArCH_2COOH$, $ArCH=CHCOOH$ bo'linadi.

Karbon kislotalarni tarixiy va sistematik nomenklaturada nomlanadi. Karbon kislotalarni sistematik nomenklaturada nomlash uchun uglevodorod nomiga kislota so'zi qo'shib aytiladi. Masalan:

$H-COOH$ metan kislota, chumoli kislota

CH_3COOH etan kislota, sirka kislota

CH_3-CH_2COOH propan kislota, propion kislota

$CH_3(CH_2)_2COOH$ butan kislota, moy kislota

Ammo ko'p kislotalar tarixiy nomda nomlanadi.

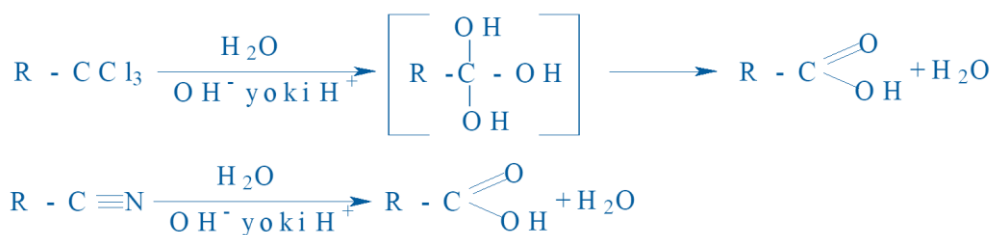
Ba'zida tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan kislotalarni nomlashda α -, β -, γ -, δ harflaridan foydalaniladi:



Kislotalarni sirka kislota asosida ham nomlash mumkin. Masalan:



Monokarbon kislotalar galogenalkanlarni va nitrillarni gidroliz qilib olinadi:



Metallorganik birikmalardan olish mumkin:

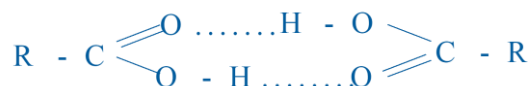


Spirit va aldegidlarni havo kislorodi bilan katalizatorlar (So, Mn tuzlari) ishtirokida oksidlash:



Monokarbon kislotalarni malon efiri yordamida ham sintez qilish mumkin.

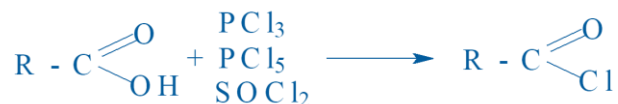
Karbon kislotalar rangsiz suyuq va kristall moddalar. Ularning qaynash haroratlari spirtlarnikidan yuqori. Buning sababi, kislotalar vodorod bog'ining hisobiga dimer hosil qiladi:



Karbon kislotalar ishqorning suvli eritmasi bilan reaksiyaga kirishib tuz hosil qiladi:

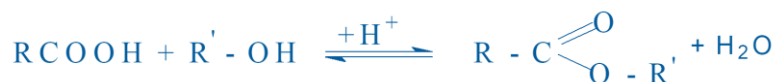


Karbon kislotalar SOCl₂, PCl₃ yoki PCl₅ bilan reaksiyaga kirishib xlorangidridlarni hosil qiladi:



Bu reaksiyada eng qulayi tionilxlorid bo'lib, reaksiya mahsuloti toza chiqadi, sababi SO₂ gaz holida uchib ketadi.

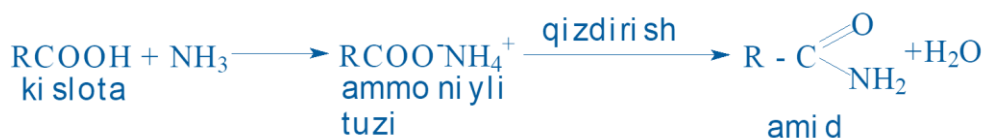
Karbon kislotalardan murakkab efirlar olishda uning OH-guruhi hisobiga reaksiya boradi. Murakkab efir olish reaksiyasini eterifikatsiya reaksiyasi deyiladi:



Eterifikatsiya reaksiyasida spirtlarning va kislotalarning reaksiya qobiliyati quyidagi tartibda pasayadi:



Kislota amidlari kislotalarning ammoniyli tuzlarini qizdirish orqali olinadi:



11.1. Karbon kislotalarning funksional hosilalari. Murakkab efirlar, yog'lar, sovunlar.

Karbon kislotalarning funksional hosilalaridan biri bo'lgan murakkab efirlar karbon kislotalarga spirtlar ta'sir ettirib olinadi:



Reaksiya mineral kislota ishtirokida boradi. Murakkab efirlar karbon kislota anhidridlariga spirtlar ta'sir ettirib ham olinadi:



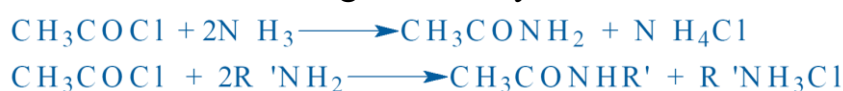
Murakkab efirlar galoiddan gidridlarga spirtlarni ta'sir ettirish bilan ham olinadi:



Murakkab efirlar qayta efirlash usuli bilan ham olinadi. Reaksiya kislotali yoki ishqoriy muhitda boradi:



Kislota amidlari atsilxloridlarga ammiak yoki aminlarni ta'sir ettirib olinadi:



Kislota amidlarini karbon kislotalarga ammiak ta'sir ettirib ham olinadi. Bunda kislotalarning ammoniyli tuzi ham bo'ladi va u qizdirilsa kislota amidi va suv hosil bo'ladi:



Kislota amidlarini anhidridlardan ham olinadi:



Nitrillar gidroliz qilinganda ham kislota amidlari hosil bo'ladi:



Yog'lar glitserin va kislota gomologik qatorining murakkab efirlaridir. Bu murakkab efirlar tarkibidagi kislotalar moy kislotasidan stearin kislotasigacha bo'lishi mumkin. To'yingan yog'larning tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



Suyuq yogʻlarning molekulasida radikal toʻyinmagan kislotalarning qoldiqlaridan iborat boʻlib, bittadan uchtagacha qoʻsh bogʻ tutgan boʻladi. Yogʻlarni Ni katalizatori ishtirokida qaytarilsa, qattiq holga keladi. Bunga yogʻni qattiq holga keltirish deyiladi va margarin hosil boʻladi.

Yogʻni bitta molekulasining oʻzida turli kislotalarning qoldiqlari boʻlishi mumkin.

Glitserinning murakkab efirlariga glitseridlar deyiladi. Novvos yogʻi stearin (n=17) kislotaning glitserididan iborat boʻladi. qoʻy, mol va kokos yogʻi palʻmitin kislotasining glitserididan iborat boʻladi.

Yogʻ ishqoriy muhitda gidroliz qilinsa sovun hosil boʻladi va uning tarkibidagi glitserin ajratib olinadi. Agar shu moddani osh tuzi bilan qaynatilsa, qattiq sovun hosil boʻladi.

11.2. Toʻyinmagan kislotalar.

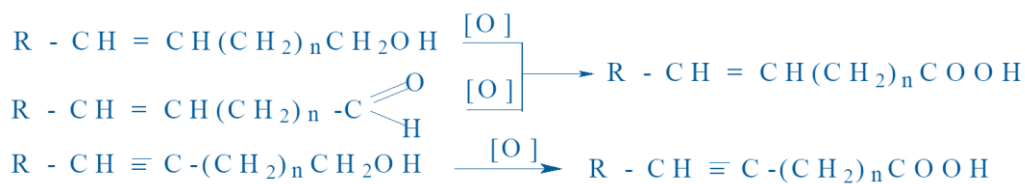
Tarkibida qoʻsh bogʻ va uch bogʻ tutgan karbon kislotalar toʻyinmagan kislotalarga kiradi. Toʻyinmagan kislotalar ratsional va halqaro nomenklaturalar asosida nomlanadi:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ propen kislota, akril kislota.

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ buten-2 kislota, kroton yoki 2-metilakril kislota

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ 2-metilpropen kislota, metakril kislota yoki 2-metilakril kislota. Ularni quyidagi usullar bilan olinadi:

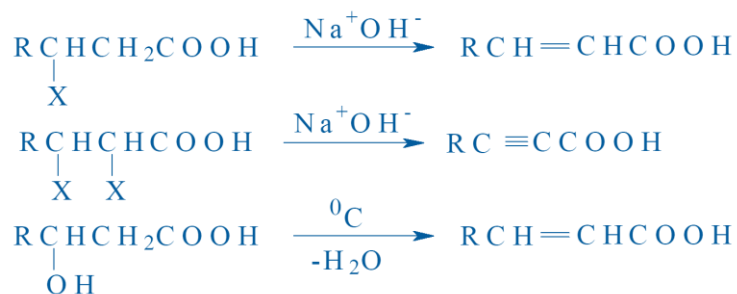
Toʻyinmagan spirt va aldegidlar yumshoq sharoitda oksidlansa, toʻyinmagan monokarbon kislotalar hosil boʻladi:



Alkinlar CO bilan suvli muhitda nikel tetrakarbonil ishtirokida reaksiyaga kirishadi va α, β -toʻyinmagan monokarbon kislotalarni (V.Reppe) hosil qiladi:



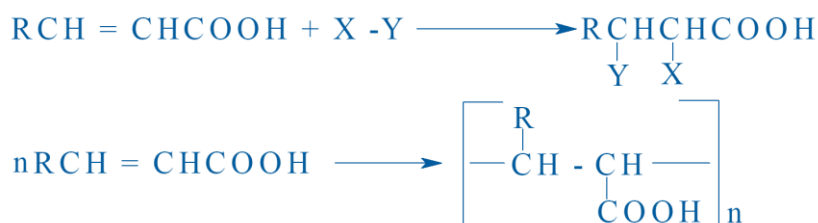
Galogenkarbon, gidroksikarbon kislotalardan H_2O va HX ajratib, toʻyinmagan kislotalar olinadi:



Kimyoviy xossalari. Uch bog‘ tutgan to‘yinmagan karbon kislotalar to‘yingan kislotalarga nisbatan kuchli kislota hisoblanadi.

To‘yinmagan monokarbon kislotalar kislotalarning barcha funksional hosilalarini: tuzlarini, galoidengidridlarini, angidridlarini, murakkab efirlarini beradi.

To‘yinmagan monokarbon kislotalar to‘yinmagan bog‘ning xarakteriga ko‘ra alkenlarga va alkinlarga xos bo‘lgan birikish va polimerlanish reaksiyalariga kirishadi:



Ayniqsa, α,β -to‘yinmagan monokarbon kislotalar oson polimerlanadi, Chunki karboksil guruh qo‘sh bog‘ning reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshiradi.

Akril, metakril kislotalar oson polimerlanadi va ulardan sanoatda polimer materiallar olinadi. Ayniqsa, akril kislotaning murakkab efiri, amidi va nitril birikmalari muhim ahamiyatga ega.

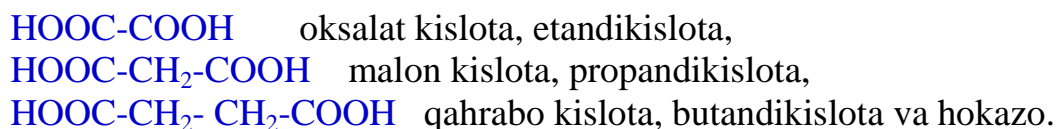
Olein kislotasi bo‘yoq sanoatida asosiy xom ashyolardan biri hisoblanadi.

11.3. Ikki asosli kislotalar.

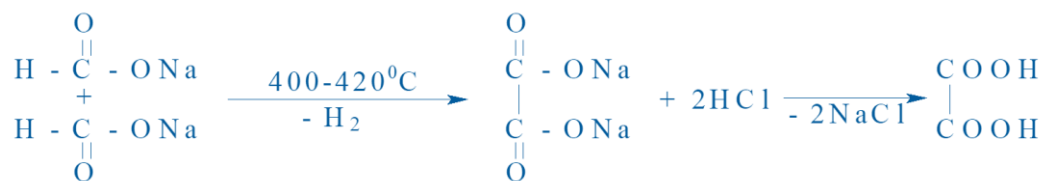
Tarkibida ikkita karboksil guruhi bo‘lgan kislotalarga ikki asosli kislotalar deb aytiladi.

Ikki asosli kislotalar uglevodorodning tuzilishiga ko‘ra to‘yo‘ngan, to‘yinmagan, halqali bo‘lishi mumkin.

To‘yingan ikki asosli kislotalar tarixiy va sistematik nomenklaturalar bo‘yicha nomlanadi. Masalan:



Ikki asosli kislotalarning birinchi vakili bo'lgan oksalat kislotasi sanoatda chumoli kislotaning natriyli tuzini qizdirib olinadi:



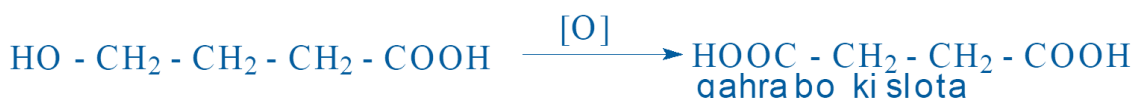
Etilenglikolni oksidlanganda ham oksalat kislotasi hosil bo'ladi:



Oksalat kislotani disiyandan (Veler, 1824 y) gidroliz qilib ham olinadi:



Gidroksikislotalar oksidlanganda ham ikki asosli kislotasi hosil bo'ladi:



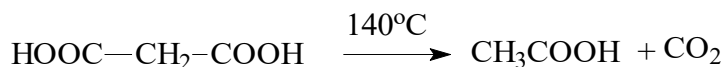
Dikarbon kislotalar oq kristall moddalar bo'lib, suvda yaxshi eriydi.

Kimyoviy xossalari. Dikarbon kislotalar monokarbon kislotalarning barcha xossalari namoyon qiladi. Ularning tuzlarini, xlorangidridlarini, murakkab efirlarini, amidlarini va angidridlarini olish mumkin.

Shuningdek, α -holatiga galogenlash reaksiyalarini olib borish mumkin. Dikarbon kislotalarning bitta yoki ikkala karboksil guruhlari bo'yicha hosilalarini olish mumkin.

Ikki asosli kislotalar dissotsiyalanganida birinchi bosqichi oson va ikkinchi bosqichi qiyin boradi. Buning sababi protonning ikkita manfiy zaryadlangan aniondan uzoqlashishi uchun energiyaning ko'p talab qilinishidir.

Ikki asosli kislotalardan oksalat va malon kislotasi qizdirilsa CO_2 ajralib, bir asosli kislotasi hosil bo'ladi:



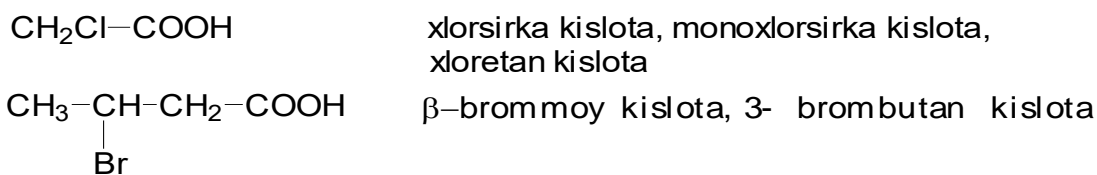
Qahrabo kislotasi $230-240^\circ\text{C}$ atrofida qizdirilsa qahrabo angidridi hosil bo'ladi:



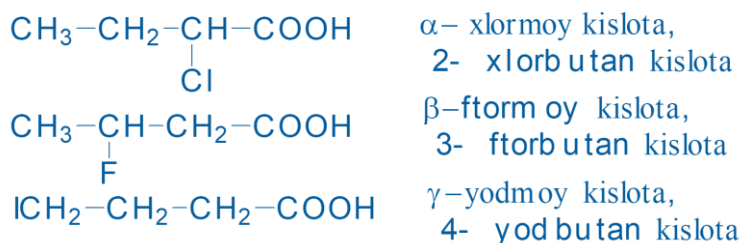
Malon kislotasida α -holatda vodorod ikkita karboksil guruhi ta'sirida bo'lganligi uchun faollashadi. Uning bu xossasidan turli kislotalarni va ularning hosilalarini sintez qilishda foydalaniladi. Ayniqsa, turli sintezlarni amalga oshirishda malon efiridan foydalaniladi.

11.4. Galoidkislotalar va to'yinmagan ikki asosli kislotalar.

Tarkibida ham galoid atomi (ftor, xlor, brom, yod), ham karboksil guruhi bo'lgan birikmalar galoidkislotalar deb ataladi. Masalan:

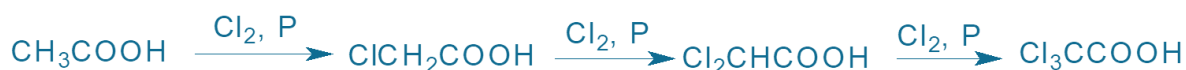


Galoid atomlarining karboksil guruhiga nisbatan joylashishiga qarab, ular α -, β -, va γ -galoidkislotalarga bo'linadi. Masalan:

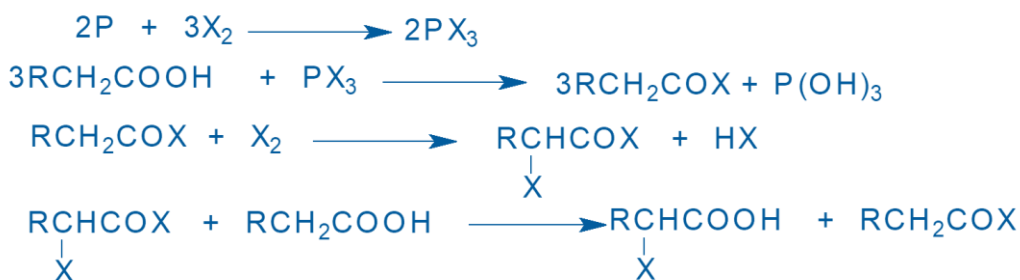


Galoidkislotalar, asosan, karbon kislotalarni bevosita galoidlash bilan olinadi. Ular gidroksi- hamda to'yinmagan kislotalardan ham olinishi mumkin.

Karbon kislotalarda α -vodorod atomlari karbonil guruh ta'sirida harakatchan bo'lib qoladi. Shuning uchun karbon kislotalarni xlorldash va bromlash reaksiyalari yorug'lik nurida borib, galogen α -holatga boradi. Bu reaksiya kam miqdordagi fosfor ishtirokida boradi. U reaksiya Gel-Folgard-Zelinskiy reaksiyasi nomi bilan ma'lum:



Bunda fosforning vazifasi kislotani galogenangidridga aylantirib berishdir:



Galoidkislotalar oddiy karbon kislotalarga qaraganda kuchli kislotalardir. Bunga sabab galoid atomining manfiy induksion (-1) ta'siridir. Bu ta'sir α -galoidkislotalardan γ -galoidkislotalarga tomon kamayib boradi. Turli galoid atomi tutgan galoidkislotalarda esa yodkarbon kislotalardan ftorkarbon kislotalarga tomon kislotalilik ortib boradi. Quyidagi jadvalda galoid kislotalarning kislotalilik konstantalari keltirilgan (11.4.1-jadval).

Turli galoidkarbon kislotalarning suvli eritmalardagi kislotalilik konstantalari

Kislota	PK _k	Kislota	PK _k
CH ₃ COOH	4,76	F ₃ CCOOH	-0,2
ICH ₂ COOH	3,7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4,82
BrCH ₂ COOH	2,90	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4,60
ClCH ₂ COOH	2,86	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	4,05
FCH ₂ COOH	2,58	CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	2,85
Cl ₃ CCOOH	0,65		

Galogen kislotada galogen alkilgalogenidlarga o'xshash nukleofill almashinish va ajralish reaksiyalariga oson kirishadi. Shuning uchun galogenkarbon kislotalarning turli hosilalarini olishda birinchi bosqich hisoblanadi.



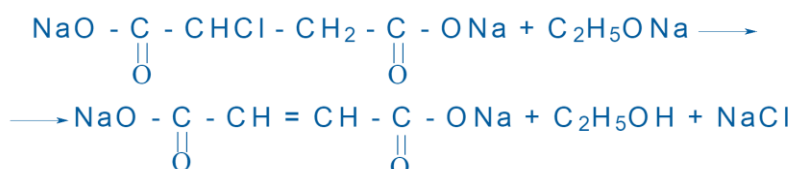
Galoid kislotalar molekulasida tarkibidagi galoid atomining turli almashinish yoki tartib olish reaksiyalaridan tashqari barcha karbon kislotalar kabi tuzlar, murakkab efirlar, angidridlar, amidlar, nitrillar hosil qilish reaksiyalariga kirishadi

Ikki asosli to'yinmagan kislotalar. Tarkibida ikkita karboksil guruh va qo'sh bog' yoki uch bog' bo'lgan kislotalar to'yinmagan kislotalar deyiladi.

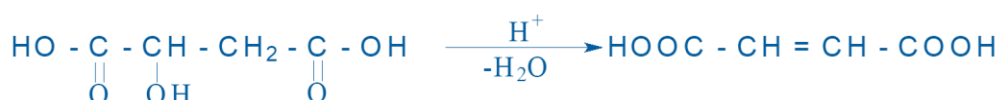
To'yinmagan ikki asosli kislotalar tsis-trans shaklidagi fazoviy izomerlar hosil qiladi.

To'yinmagan kislotalarga misol qilib malein va fumar kislotalarni ko'rsatish mumkin.

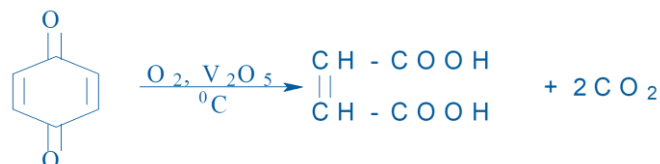
Fumar kislota-xlor qahrabo kislotasiga ishqorning spirtli eritmasi ta'sir ettirib olinadi:



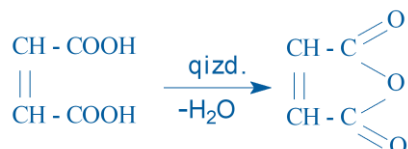
Olma kislatasi sulfat kislatasi bilan yuqori haroratda qizdirilsa, fumar va malein kislotalari aralashmasi hosil bo'ladi:



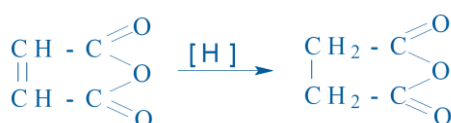
Malein kislota xinon, gidroxinonni oksidlab olinadi:



Ikkala to'yinmagan kislota bir-biridan farqi shundan iboratki, malein kislota qizdirilganda siklik malein anhidridini hosil qiladi:



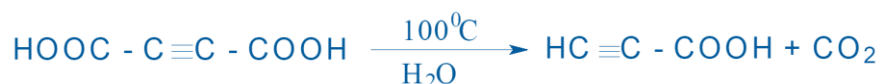
Malein anhidridining tuzilishi uni qaytarish bilan qahrabo anhidridiga o'tkazib tasdiqlangan:



Atsetilendikarbon kislota rangsiz kristall modda. Uni dibromqahrabo kislota gashqor ta'sir ettirib olinadi:



Atsetilendikarbon kislota faol uch bog' bo'lganligi uchun diyen sintezlarida ishlatiladi. Agar uning suvli eritmasi qaynatilsa, dekarboksillash borib propin kislota hosil bo'ladi:



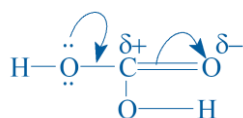
11.5. Karbonat kislota va uning xossalari.

Karbonat kislota HO-COOH oksikislotalar sinfiga mansub bo'lib gomologik qatorning Birinchi va o'ziga xos vakilidir. U oksichumoli kislota deb ham ataladi. Molekulasi tarkibida 1 ta karboksil guruhi bo'lsa ham, u ikki asosli kislota. Chunki ikkita gidroksil guruhi ham bir xil bo'lib, ikkalasi ham karbonil guruh $>\text{C}=\text{O}$ ta'siri ostida bo'ladi.

Karbonat kislota juda kuchsiz kislota, u faqat suvli sovuq eritmalarida mavjud bo'lib erkin holda mavjud emas. Bunga sabab u ozon parchalanadi:



Karbonat kislota kuchsizligiga sabab -OH guruhning karboksil guruhga kuchli mezomer ta'siridir:



Karbonat kislota tuzlari va ularning xossalari noorganik kimyo kursidan ma'lum. Bu yerda uning quyidagi hosilalari bilan tanihamiz:

1. Cl-COCl fosgen, karbonat kislotaning dixlorangidridi, kuchli zaharli modda. Kislotaning xlorangidridining barcha xossalari ega.

2. Cl-COOCH₃ metilxlorokarbonat, metilxlorformiat, karbonat kislotaning monometil efirining xlorangidridi. Kislotaning xlorangidridining xossalari ega.

3. CH₃O-COOCH₃ dimetilkarbonat, karbonat kislotaning dimetil efiri. Murakkab efir xossalari ega.

4. H₂N-COOCH₃ metilkarbammat, karbonat kislotaning monometil efirining amidi.

5. H₂N-CONH₂ karbamid, mochevina, karbonat kislotaning diamidi.

6. Cl-CONH₂ karbonil xlorid, aminochumoli kislotaning xlorangidridi.

7. (H₂N)₂C=NH guanidin.

8. Cl-CN xlorosianid.

9. HO-CN sian kislotasi.

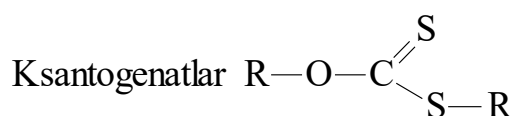
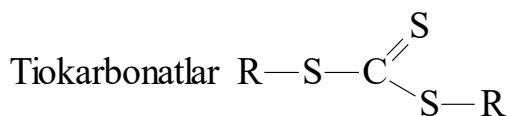
10. H₂N-CN sianamid.

Karbonat kislotaning hamma hosilalari gidroliz reaksiyasiga kirishib karbonat kislotasi hosil qilinadi. Ularning olinishi va kimyoviy xossalari karbon kislotalarnikiga o'xshash. Uning oltingugurtli hosilalari ham ko'p. Masalan, uglerod sulfid CS₂, ditiokarbonat kislotasi:



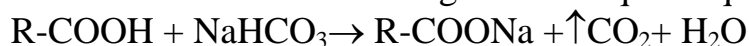
beqaror va hokazo.

Tiomochevina $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$, Rodanidlar $\text{R}-\text{SCN}$, Izotiotsianidlar $\text{R}-\text{NCS}$,



kabi birikmalar ham karbonat kislotaning muhim hosilalari hisoblanadi.

Karbonat kislotaning hosilalari o'g'itlar (karbamid), gerbitsidlar, defoliantlar, desikantlar va h.k sifatida ishlatiladi. Karbonat kislotaning mononatriyli tuzi-natriy gidrokarbonat eritmasi karbon kislotalarni sifat jihatdan aniqlashda ishlatiladi. Har qanday karbon kislotasi karbonat kislotani uning tuzidan siqib chiqaradi:



Karbonat kislotaning choy sodasi, NaHCO₃, kir sodasi Na₂CO₃, bo'r CaCO₃ kabi xalq xo'jaligida keng ishlatiladigan birikmalari noorganik kimyo kursidan ma'lum. Bu yerda karbonat kislotaning xalq xo'jaligida keng ishlatiladigan organik birikmalariga misol keltiramiz:

1. Polikarbonatlar-ikki atomli fenollarning fosgen bilan hosil qilgan shaffof, yuqori molekulyar birikmasi. Turli plyonkalar, issiq o'tmas oynalar tayyorlashda ishlatiladi.

2. Poliuretanlar-glikollarning dizotsianatlar bilan hosil qilgan yuqori molekulyar birikmasi. Penoplastlar, kleylar, tolalar va kauchuklar olishda ishlatiladi. Bu kauchuklardan esa oyoq kiyimlarining tag charmlari tayyorlanadi.

- Mochevina, karbamid ko'p miqdorda o'g'it, mollarning ovqatiga qo'shimcha sifatida ishlatiladi. Mochevinadan mochevina formaldegid smolasi, biuret, aminoplastlar, gerbitsidlar olinadi. Mochevina n-alkanlarni tarmoqlangan zanjirli alkanlardan ajratishda foydalaniladi.
- Guanidin suv va SO₂ ni tutib qolish uchun, portlovchi moddalar hamda geterotsiklik birikmalar olishda ishlatiladi.
- Dizotsianatlardan 1,6-geksametilendiizotsianat, 4,4-diizotsianatodifenilmetan, poliuretanlar olishda ishlatiladi.
- Tiomochevina va izotiotsianatlar organik sintezda, pestitsidlar olishda ishlatiladi.
- Ksantogenatlar sellyulozadan sun'iy tola olishda ishlatiladi. Rux ditiokarbamat o'simliklarning kasalliklariga qarshi fungitsid sifatida ishlatiladi. Karbonat kislotaning ba'zi hosilalarining fizik xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan (11.5.1-jadval):

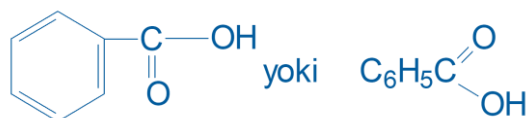
11.5.1-jadval.

Ayrim moddalarning nomlanishi va xossalari.

Formulasi	Nomi	Suyuqlanish harorati, °C	Qaynash harorati, °C
$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	karbonat kislota	-56,6	-78,5
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	fosgen	-118	8,3
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	metilxlorformiat	-	71,4
$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	dimetilkarbonat	0,5	91
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	uretan	50	180
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	mochevina	132,7	parchalanadi
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	Guanidin	50	-
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	sianamid	44	144 parCHal.

11.6. Aromatik karbon kislotalar

Bu sinf birikmalari aromatik uglevodorodlarning karboksil guruhi tutgan hosilalaridir. Eng oddiy bir asosli aromatik kislota benzoy kislota deb ataladi:

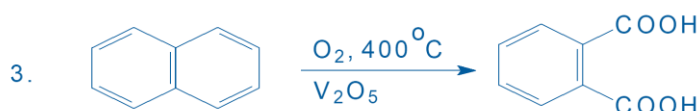
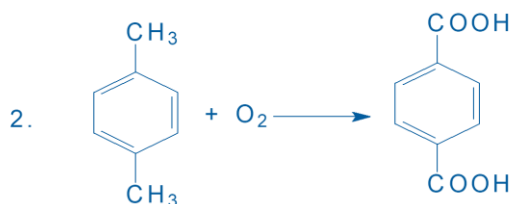
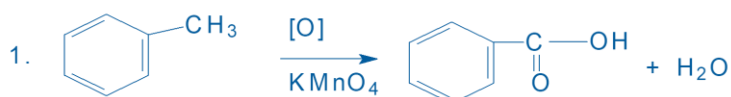


Molekulasida ikkita karboksil guruhi tutgan ikki asosli kislotalarga ftal kislotalar deb ataladi:

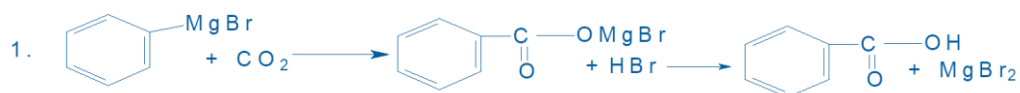


Bularning ichida o- va p- ftal kislotalar amaliy ahamiyatga ega.

Aromatik uglevodorodlarning yon zanjirini KMnO_4 yoki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ishtirokida oksidlash:



4. Grinyar reaksiyasi:



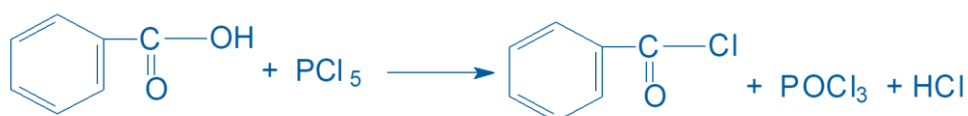
Xossalari

Aromatik karbon kislotalari o'zlarining kislotalilik kuchi (PK_a) bilan alifatik qator to'yinmagan kislotalardan kuchlidir. Aromatik yadro karboksil guruhidan uzoqlashgan bo'lsa, bunday kislota kuchsizlanadi. Aromatik yadrodagi o'rinbosar yadroning induktiv ta'sirini o'zgartirib, anionning solvatlanish darajasini o'zgartirishi mumkin.

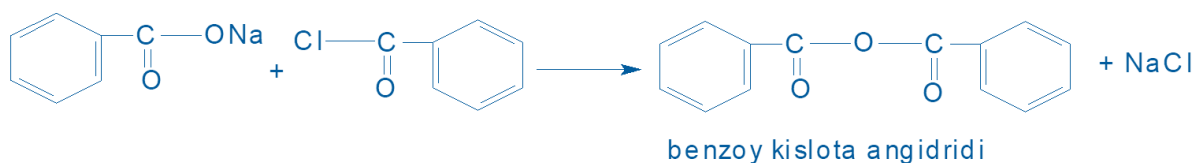
1. Tuz hosil bo'lishi:



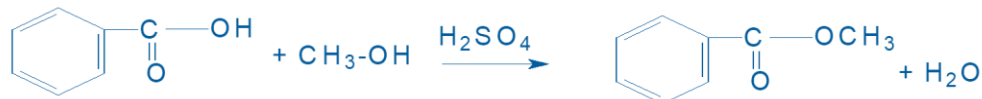
2. Galoidangidridlar hosil bo'lishi:



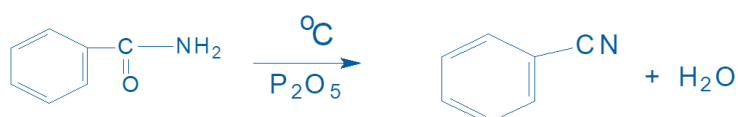
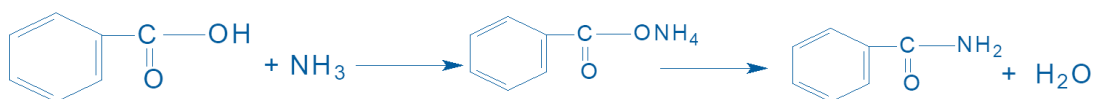
1. Kislota anhidridlari hosil bo'lishi:



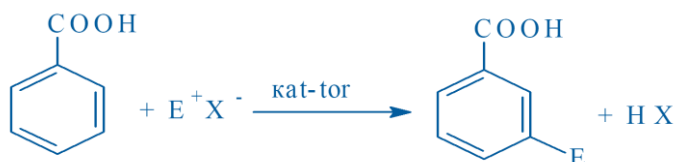
4. Eterifikatsiya reaksiyasi:



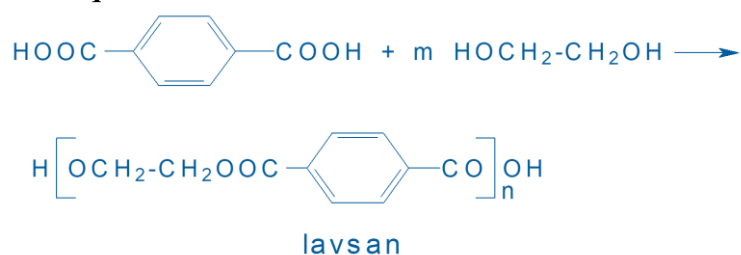
5. Kislota amidi va nitrilni hosil qilishi:



Aromatik kislotalar elektrofill reagentlar bilan almashinish reaksiyalariga (nitrolash, sulfolash, galogenlash) kirishadi:



6. Tereftal kislota etilenglikol bilan reaksiyaga kirishib polietilenterftalat polimerini (lavsan) hosil qiladi:



Nazorat savollari:

1. $C_5H_{10}O_2$ tarkibli kislota ning izomerlarini yozing. Ularni ratsional va halqaro nomenklatura bo'yicha nomlang.

2. Quyidagi kislotalarni halqaro nomenklatura bo'yicha nomlang.

- 1) $CH_3(CH_2)_3-COOH$
- 2) $(CH_3)_3CCH_2CH_2-COOH$
- 3) $CH_3CH_2C(CH_3)_2-COOH$
- 4) $(CH_3)_3C-COOH$

3. Quyidagi o'zgarishlarni amalga oshiring:



4. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ tarkibli murakkab efirlarning izomerlarini yozing va nomlang.
5. Metilatsetat, metilformiat va butilatsetatlarning tuzilish formulalarini yozing.
6. Molekulasida uch bog' tutgan $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ tarkibli kislotaning izomerlari nechta?
7. Akiril kislotaning a) vodorod bromid; b) fosfor(V)-xlorid bilan reaksiyalarini yozing.
8. Malon kislotasi qizdirilsa qanday modda hosil bo'ladi?
9. Oksalat kislotaning olinish usullarini yozing.
10. Uretan va poliuretanlar qanday olinadi, ularning qanday amaliy ahamiyati bor?
11. Mochevina asosida qanday muhim moddalar olinadi?
12. Uglarod sulfid asosida qanday muhim birikmalar olinadi va uning qanday ahamiyati bor?

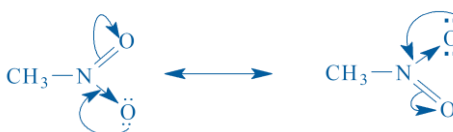
XII-BOB. NITROBIRIKMALAR.

12.1. Olish usullari va xossalari.

Nitrobirikmalarning tuzilishi va nomlanishi. Nitrobirikmalar-uglevodorodlar tarkibidagi vodorod atomining nitroguruh- NO_2 ga almashishi natijasida hosil bo'ladigan moddalardir. Ularning tuzilish formulasida azot bevosita uglerod atomi bilan bog'langandir: Masalan, nitrometan:



Ulardagi ikkita kislorod atomi mezomero'ya tufayli bir xildir:



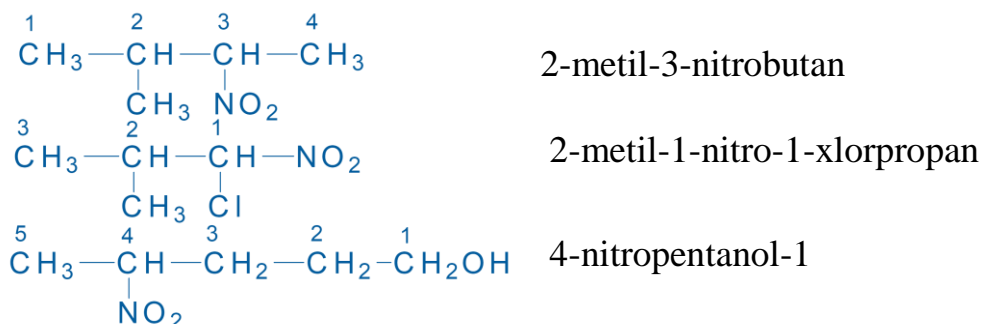
Nitrobirikmalarda azot to'rt valentli bo'lib, azotning bitta kislorod atomi bilan hosil qilgan bog'i-yarim qutbli kovalent bog'dir. Nitrobirikmalar nitrit kislota efirlariga izomer moddalardir. Masalan:



Metilguruhining o'rnida etil, propil, izopropil, uchlamchi-butil va h.k guruhlar bo'lganda mos ravishda nitroetan, 1-nitropropan, 2-nitropropan va 2-metil-2-nitropropanlar hosil bo'ladi. Bu nitrobirikmalar birlamchi, ikilamchi va uchlamchi nitrobirikmalarga misol bo'ladi.

Nitrobirikmalarni nomlashda tegishli uglevodorod nomining oldiga *-nitro* qo'shimchasi qo'shib aytiladi. Agar zanjirda nitroguruhdan katta funksional

guruhlar (-OH, -NH₂, -SO₃H, -CHO, -COOH) bo'lmasa uglerod atomlarini nomerlash nitroguruh yaqin tomondan amalga oshiriladi. Yon zanjirdagi galoid atomlari, alkil guruhlar, nitroguruh alfavit tartibida yoziladi. Bunda alfavit tartibida birinchi keluvchi guruh turgan uglerod atomiga qo'shimcha nomer beriladi. Masalan:



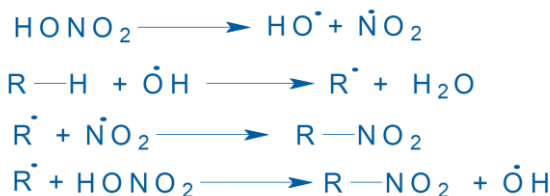
Nitrobirikmalar asosan ikkita usul bilan olinadi:

1. *Konovalov* usuli: To'yingan uglevodorodlarga yuqori haroratda (150⁰) suyultirilgan (10%) nitrat kislota ta'sir ettirish usuli:



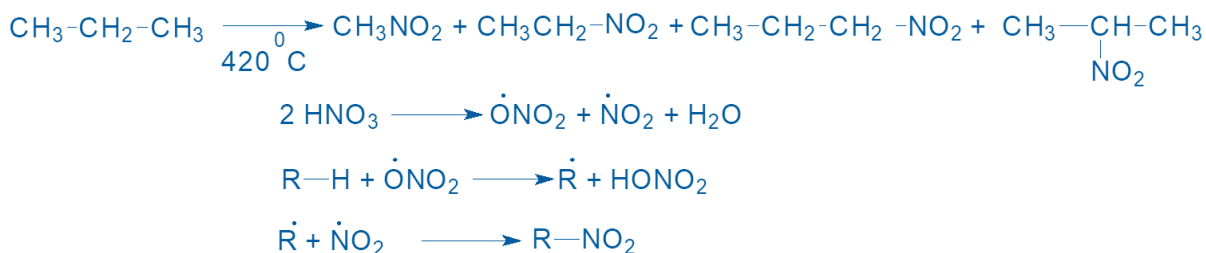
Bu reaksiyada uchlamchi uglerod atomidagi vodorodlar eng oson, birlamchi uglerod atomidagi vodorodlar esa eng qiyin almashinadi. Reaksiya radikal mexanizmida boradi.

Konovalov reaksiyasining mexanizmini A.V. Topchiyev va A.N. Titovlar o'rganib quyidagi sxemani taklif qilganlar:

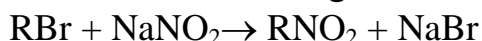


Qo'shimcha mahsulot sifatida karbon kislotalari hosil bo'ladi.

Alkanlar nitrat kislota yoki azot oksidlari yordamida 420-480⁰C da nitrolanganda nitrobirikmalar aralashmasi hosil bo'ladi (X. Gess, 1930 y). Reaksiya juda qisqa muddatda olib boriladi. Uning sxemasi va mexanizmini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



2. Galoidalkillarga nitrit kislota tuzlarining ta'siri:



Bu reaksiyada alkilnitritlar ham hosil bo'ladi:

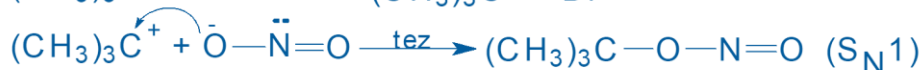


Ular ko'proq uchlamchi galoidalkillar reaksiyasida hosil bo'ladi.

Bu reaksiyaning mexanizmi nukleofill almashinishdir

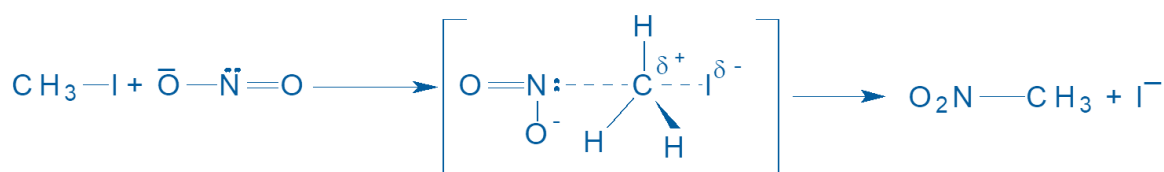


Mexanizmi:

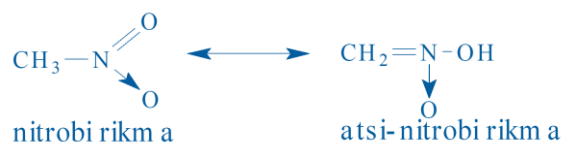


Bu reaksiyada nukleofill Kornblyum qoidasiga muvofiq elektron zichligi yuqori bo'lgan kislorod atomi bilan reaksiyaga kirishadi.

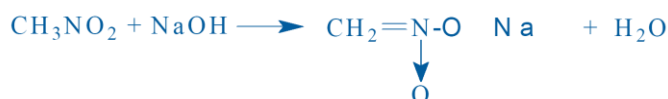
Birlamchi galoidbirikmalar S_N2 mexanizmi bo'yicha reaksiyaga kirishib, nitroalkanlar hosil qiladi. Bunda nukleofill qutblanuvchanligi katta bo'lgan azot atomi bilan (S_N2) reaksiyaga kirishadi:



Nitrobirikmalar sariq rangli, zaharli suyuq yoki qattiq moddalardir. Birlamchi va ikilamchi nitrobirikmalar nitroguruhning kuchli elektrono akseptorlik xossasi tufayli tautomer kislota formasiga o'tib turadi;



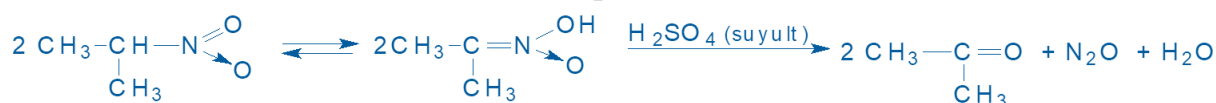
Shuning uchun ular ishqor eritmasida eriydi;



Vodorod bilan qaytarib aminobirikmalar- RNH_2 , nitrit kislotasi ta'sirida nitrozonitrobirikmalar olinadi:



Sulfat kislota ta'sirida karbon kislotalar, aldegid yoki ketonlar hosil qiladi. Bunda birlamchi va ikilamchi nitrobirikmalar kislotalarning suvli eritmasida aldegid yoki ketonlar, konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida esa birlamchi nitrobirikmalar karbon kislotasini hosil qiladi:

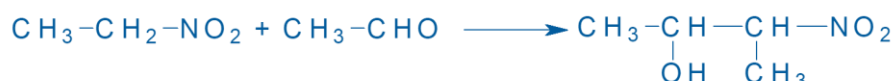
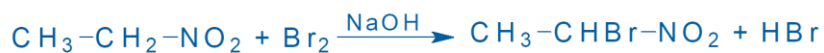


(Nef reaksiyasi 1894 yil)

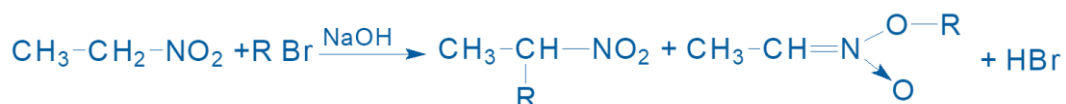


Oxirgi reaksiyada karbon kislotadan tashqari gidroksilamin ham hosil bo‘ladi va bu reaksiya gidroksilamin olishning sanoat usuli hisoblanadi. Bu reaksiyada birlamchi nitrobirikma o‘rniga ikilamchi nitrobirikma olinsa ketonlarning oksimi hosil bo‘ladi.

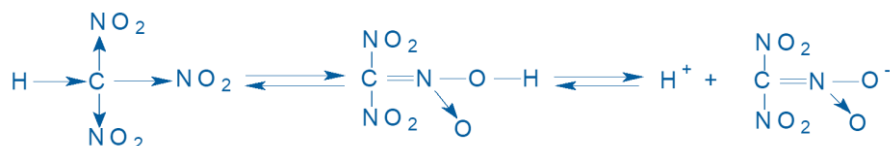
Nitrobirikmalar α -uglerod atomidagi vodorodlar hisobiga galogenlar bilan galogenlash, nitrit kislotasi bilan nitrozillash, aldegid va ketonlar bilan kondensatsiya reaksiyalariga kirishadi.



Nitrobirikmalar ishqoriy muhitda alkilglogenidlar bilan alkillash reaksiyasiga kirishadi. Bunda ham α -uglerod atomida almashinish ketadi. Reaksiya ikki yo‘nalishda ketishi mumkin:



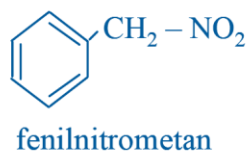
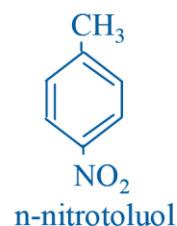
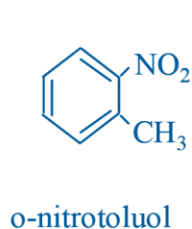
Nitrobirikmalar qutbli moddalar bo‘lgani uchun ular suyuq yoki qattiq holda bo‘ladi. Ular sariq rangli zaharli moddalardir. Molekulyar massasi ortib borishi bilan ularning qaynash harorati ortib boradi. Masalan, nitrometan, nitroetan va 1-nitropropan qatorida ularning qaynash haroratlari mos ravishda 101,2⁰C, 114,1⁰C va 131,2⁰C larni tashkil etadi. Nitrometanning kislotali xossasi fenolga yaqin. Dinitrometan va ayniqsa, trinitrometan (nitroform) kuchli kislotadir. Uchta nitroguruh ta’siri ostida vodorod juda kuchli protonlashadi:



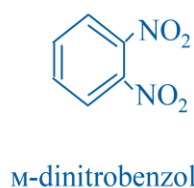
Nitrometan polimer moddalarning erituvchisi va raketa yoqilg‘isi sifatida ishlatiladi. Nitrotsiklogeksan-kaprolaktam olishda ishlatiladi. Trixloronitrometan (xlorpikrin) qo‘shloq xo‘jalik zararkunandalariga qarshi kurashda va dezinfeksiyalovchi vosita sifatida ishlatiladi. Nitrobirikmalar portlovchi va zaharli moddalar olishda ishlatiladi.

12.2. Aromatik nitrobirikmalar

Tuzilishida benzol halqasi bilan birgalikda – NO₂- nitroguruhi ishtirok etadigan birikmalarga nitrobirikmalar deyiladi. Ular ikkiga: nitroguruhi benzol halqasida joylashgan va nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarga bo‘linadilar va quyidagicha nomlanadilar:

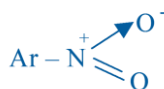


Nitroguruhning soniga qarab nitrobirikmalar mono-, dinitrobirikmalarga :



Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar katta ahamiyatga ega. Ular bo‘yoqlar, portlovchi moddalar, erituvchilar, hid beruvchi moddalar olishda xom ashyo sifatida ishlatiladilar.

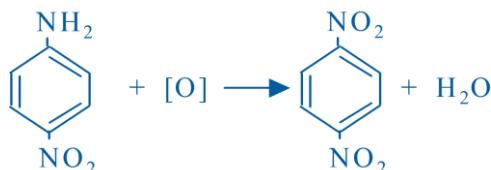
Yog‘ qator nitrobirikmalari kabi aromatik nitro-birikmalar ham yarim qutblangan tuzilishga egadirlar:



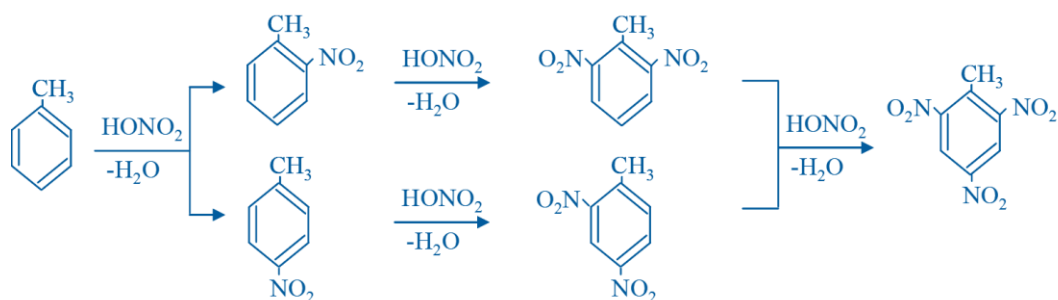
Nitroguruhi benzol halqasida joylashgan nitrobirikmalar.

Olishish usullari. Nitroguruhi halqada joylashgan nitrobirikmalar benzol va uning gomologlariga konsentrlangan nitrat va sulfat kislotalar aralashmasi (nitrolovchi aralashma) ta’sir ettirib olinadi. Bunda birinchi nitroguruh 50-60°C da halqadagi vodorod bilan oson almashadi, ikkinchi nitroguruh qiyinlik bilan almashinadi. Almashinish m-holatdagi vodorod hisobiga boradi. Uchinchi nitroguruh halqaga juda qiyinchilik bilan kiritiladi. Dinitrobenzol tutovchi nitrat va sulfat kislota aralashmasi bilan qo‘shib 5 kun qizdirilganda 45% unum bilan 1,3,5-trinitrobenzol hosil bo‘ladi:

δ - yoki π - holatdagi di- yoki trinitrobirikmalar tegishli nitroanilinlarni oksidlab olinadi:



Benzolning gomologlari benzolga qaraganda oson nitrolanadilar. Masalan, toluolni nitrolaganda mono-, di- va trinitrotoluollar aralashmasi hosil bo‘ladi:



Nitrolash reaksiyasining tezligi nitrolovchi aralashma tarkibiga va nitrolanayotgan uglevodorodlarning tuzilishiga bog‘liq, benzolni nitrolash uchun 90% li sulfat kislota ishlatiladi. Sulfat kislota konsentratsiyasining 90% dan 80% ga kamayishi nitrolash reaksiyasi tezligini 3000 marta kamayishiga sabab bo‘ladi.

Nitrolash reaksiyasining mexanizmi quyidagicha. Sulfat kislota eritmasida nitrat kislota quyidagicha dissosiyalanadi:

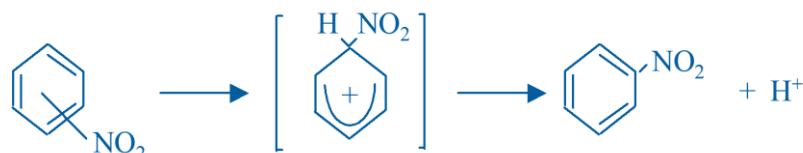


Toza nitrat kislota nitrolash sharoitida quyidagicha dissosialanadi:



Aralashmada NO_2^+ - nitroniy ionining bo‘lishligi ko‘pchilik usullar bilan isbotlangan.

Hosil bo‘lgan nitroniy ionini benzol halqasi bilan dastlab π - so‘ngra δ - kompleks hosil qiladi va proton (vodorod ion) ajralishi bilan nitrobenzolni hosil qiladi.



Ajralgan proton bisulfat ionini bilan birikib sulfat kislotani hosil qiladi.

Fizik xususiyatlari. Tuzilishida bitta nitroguruhi bo‘lgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo‘lib, rangsiz yoki och sariq rangli bo‘ladi. Suvda erimaydi. Suvdan og‘ir. Achchiq danak hidiga ega, zaharli. Nitrobenzol ayniqsa zaharli. Organizmdan juda qiyinchilik bilan chiqib ketadi.

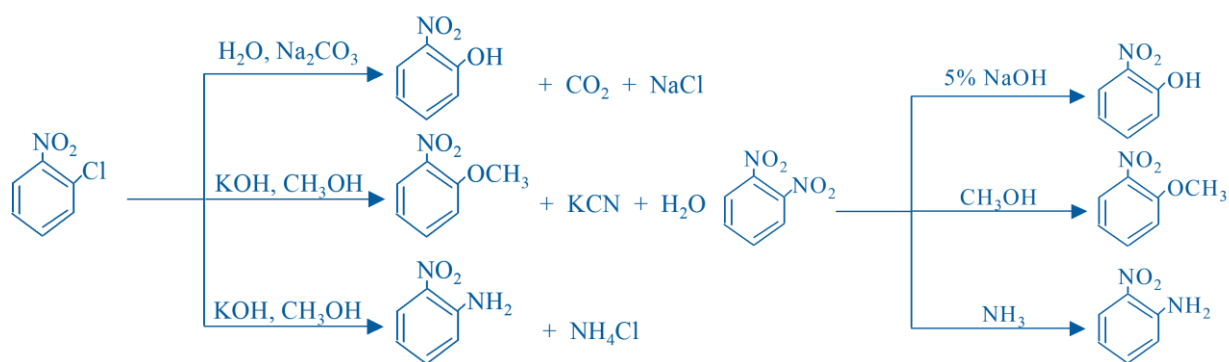
Nitroguruhining qutblanganligi va uning molekula o‘rtasidagi kuchli ta’siri sababli nitrobirikmalar yuqori haroratda qaynaydilar.

Nitrobirikmalar kuchli qutblanganligi sababli boshqa erituvchilarda erimaydigan birikmalarni erita oladilar.

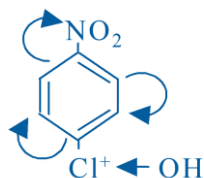
Kimyoviy xossalari. Aromatik qator nitrobirikmalarining tuzilishida nitroguruhi va benzol halqasining bo‘lishi va ularning o‘zaro ta’siri nitrobirikmalarning kimyoviy xususiyatlarini belgilaydi.

1. Nitrobirikmalarni eng muhim xususiyatlaridan biri ularning nitroguruhini qaytarib aminoguruh hosil qilishi hisoblanadi. Bu reaksiya 1842 yilda rus olimi N.N. Zinin tomonidan kashf etilgan. Birinchi marta nitrobenzol ammoniy sulfit

ular (galogen yoki nitroguruh) gidroksil, alkoksil yoki aminoguruhi bilan oson almashina oladilar:



Nitroguruhga nisbatan o- yoki p- holatlardagi o‘rinbosarlarni qo‘zg‘aluvchanligiga sabab, nitroguruh ta‘sirida bu holatlarda elektron bulutining zichligi kamayadi va nisbatan musbat zaryad tutadi. Bu esa hujum qilayotgan elektrofil agentni o- yoki p- holatlardagi o‘rinbosarlar bilan almashinishini osonlashtiradi.



Alohida vakillari. Nitrobenzol ko‘p miqdorda benzolni nitrolab olinadi. Toza nitrobenzol achchiq danak hidiga ega bo‘lgan rangsiz suyuqlik. Suvda erimaydi. Zaharli. Asosan anilin ishlab chiqarishiga sarflanadi.

Trinitrobenzol benzoldan qiyin hosil bo‘ladi. Asosan, trinitrotoluolni oksidlab va dekarboksillab olinadi. 172°C da suyuqlanadi, kuchli portlovchi modda.

Nitrotoluollar. Toluollarni nitrolab olinadi. Ular bo‘yoqlar uchun xom ashyo bo‘lgan taloidinlarni olishda ishlatiladi.

Trinitrotoluol (trotil). Toluolni nitrolab olinadi. $80,6^\circ\text{C}$ da suyuqlanadigan sariq rangli kristall, portlovchi modda.

Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar.

Olinish usullari. Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalarni olishda yog‘ qatori nitrobirikmalarni olishdagi usullardan foydalanish mumkin.

1. Benzol gomologlarni yuqori haroratda suyultirilgan nitrat kislota bilan nitrolash (Konovalov reaksiyasi).



Reaksiya quyidagi mexanizm orqali boradi:



2. Yon zanjirda gologen tutgan aromatik birikmalarga kumush nitrit ta‘sir ettirib olinadi:

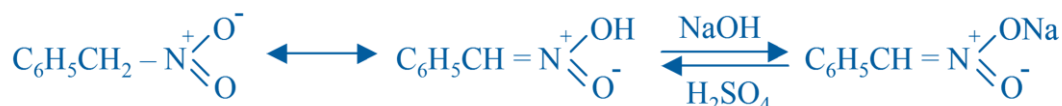


Fizik va kimyoviy xossalari. Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar suyuq yoki qattiq moddalar bo‘lib, suvda yomon eriydi.

1. Bular qaytarilganlarida aminobirikmalarni hosil qiladilar:



2. Ishqorlar bilan ta’sir etilganda tuz hosil qiladilar:



Bu reaksiya nitroguruhi yon zanjirda joylashgan birikmalarni nitroguruhi halqada joylashgan birikmalardan farqlash uchun ishlatiladi.

Nitroguruhi yon zanjirda joylashgan nitrobirikmalar chumoli aldegid, nitrat kislota va boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirisha oladilar. Bu reaksiyalar bilan biz yog‘ qator nitrobirikmalari misolida tanishib chiqqanmiz.

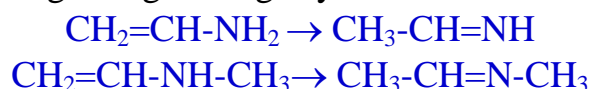
Nazorat savollari

1. Nitrobirikmalar tuzilishining o‘ziga xosligi nimada?
2. Nitrolash reaksiyasini qanday fazada o‘tkazgan yaxshi?
3. Nitrobirikmalar qaytarilishining ahamiyati qanday?
4. Tautomeriya hodisasi qanday nitrobirikmalarda sodir bo‘ladi?
5. Nitrobirikmalar bilan alkilnitritlarning tuzilishidagi farq nimadan iborat?
6. Nitrometanda azotning valentligi va oksidlanish darajasi nimaga teng?
7. To‘yingan uglevodorodlarni Konovalov reaksiyasi bo‘yicha nitrolanganda qanday qonuniyat kuzatiladi?
8. To‘yingan uglevodorodlarni gomolitik nitrolashda qanday qo‘shimcha mahsulotlar hosil bo‘ladi?
9. Galoidalkillarga nitrit kislotasining tuzlari ta’sir ettirilganda qanday birikmalar hosil bo‘ladi?
10. Nega nitrobirikmalar kislotali xossa namoyon qiladi?
11. Hamma nitrobirikmalar ham ishqor eritmasida eriydimi? Javobingizni izoshlang.
12. Nitroguruh nitroalkan molekulasidagi qaysi vodorodni faollashtiradi?
13. Nitrobirikmalar bilan alkilnitritlarning tuzilishidagi farq nimadan iborat?
14. Nitrometanda azotning valentligi va oksidlanish darajasi nimaga teng?
15. To‘yingan uglevodorodlarni Konovalov reaksiyasi bo‘yicha nitrolanganda qanday qonuniyat kuzatiladi?

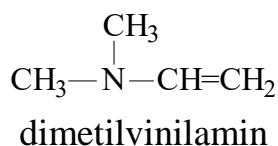
XIII-BOB.AMINOBIRIKMALAR.

13.1. Nomlanishi, tuzilishi va olish usullari, hossalari.

Aminlar-ammiak tarkibidagi vodorod atomlarini uglevodorod qoldiqlariga almashtirish natijasida hosil bo'ladigan moddalardir. Tuzilishiga ko'ra ular birlamchi RNH_2 , ikilamchi R-NH-R va uchlamchi $\text{R}^1\text{N}(\text{R}^2)\text{R}^3$ bo'lishi mumkin. Formuladagi R^1 , R^2 yoki R^3 lar metil, etil, propil va h.k., yoki to'yinmagan uglevodorod qoldig'i-allil- bo'lishi mumkin. $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-NH}_2$ allilamin. Azot bevosita qo'sh bog' tutgan uglerod atomiga birikkan birlamchi yoki ikilamchi aminobirikmalar beqaror birikmalardir. Ular azometinlarga (iminlarga) izomerlanadilar. Masalan: $\text{CH}_2=\text{CH-NH}_2$ vinilamin. Bu modda erkin holda yo'q, chunki u tezda sirka aldegidning aminiga aylanib ketadi:

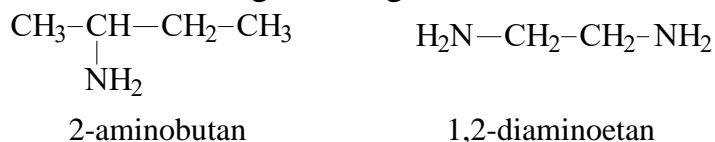


Ammo bunday uglevodorod qoldig'i tutgan uchlamchi aminlar barqarordir. Masalan:



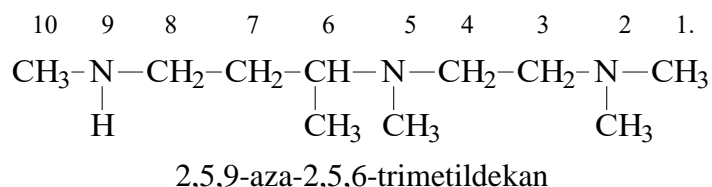
Chunki, bu molekulada azot atomida chiqishi mumkin bo'lgan vodorod yo'q.

Ratsional nomenklaturada aminlar uglevodorod qoldig'i asosida nomlanadi. Masalan: CH_3NH_2 metilamin, $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$ metiletilamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ trimetilamin va hokazo. Sistematik nomenklaturada uglevodorod nomiga *amino-* so'zini qo'shib nomlanadi, raqam bilan esa aminoguruhning o'rni ko'rsatiladi:

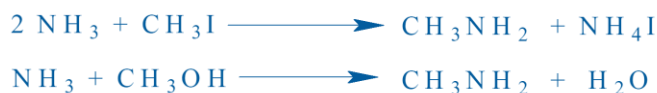


$-\text{NH}_2$ amino, $-\text{NH-CH}_3$ metilamino va $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ dimetilamino guruhlardir.

Agar molekulada turli darajada almashgan azot atomlari bo'lsa, bunday aminlar quyidagicha nomlanadi. Masalan:



Aminlar quyidagi usullar bilan olinadi: ammiakni galoidalkillar yoki spirtlar bilan alkillash;



Bu reaksiyada birlamchi, ikilamchi va uchlamchi aminlarning arlashmasi hosil bo'ladi, reaksiyalarning mexanizmi nukleofill almashinish.

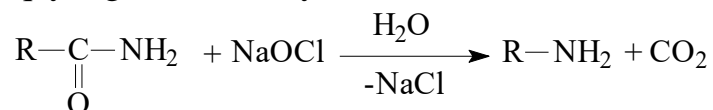
2. Nitrillarni, nitrobirikmalarni va oksimlarni qaytarish:



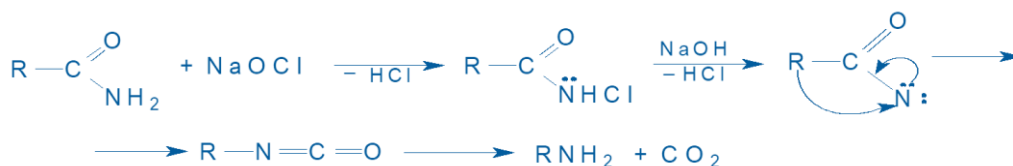
3. Izotsian kislotasi efirlarining gidrolizi:



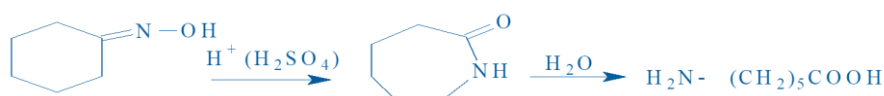
4. Goffman qayta guruhlanishi yordamida olish:



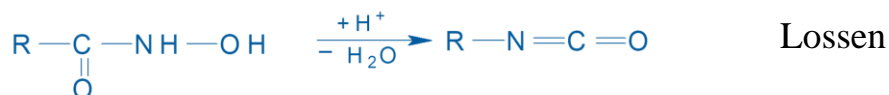
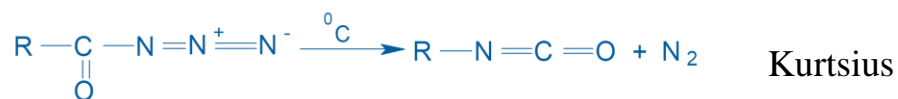
«Goffman qayta guruhlanishi» deb ataluvchi reaksiyada kislota amidlaridan xlor yoki bromning ishqoriy eritmasi ta'sirida quyidagi mexanizm bo'yicha izotsian kislotasining efiri hosil bo'ladi:



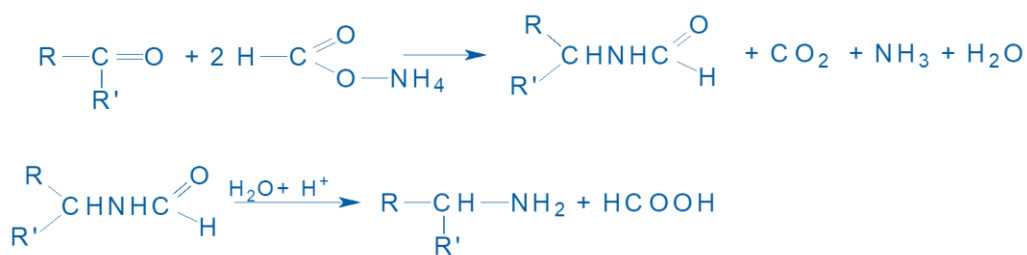
5. Bekman qayta guruhlanishi bilan olish:



Aminlar yana Lossen va Kursius qayta guruhlanishlari bilan olinishi mumkin. Bunda reaksiyaga kislota gidrazidlari va gidroksam kislotalar olinadi. Kislota gidrazidlari qizdirilganda, gidroksam kislotalar esa kislotalar ta'sirida izotsian kislotasining efiriga aylanadi. Bu jihatda Kursius va Lossen qayta guruhlanishi Goffman qayta guruhlanishiga o'xshashdir:



Birlamchi aminlarni olishning yana bir usuli al'degid yoki ketonlarga ammoniy formiat qo'shib qizdirishdan iboratdir. Bu reaksiyada avval almashingan formamid hosil bo'ladi. Formamid esa aminobirikmaga aylanadi. Bu reaksiya Leykart reaksiyasi deb ataladi va quyidagi reaksiya bilan yozish mumkin:



Uchlamchi amin-trimetilamin o‘ziga xos usul bilan olinadi. Bunda paraform ammoniy xlorid bilan qizdiriladi. Paraform depolimerlanib chumoli aldegidga aylanadi va ammoniy xlorid bilan reaksiyaga kirishadi:



Bunda trimetilaminning gidroxloridi hosil bo‘ladi. Oraliq modda sifatida hosil bo‘lgan trimetilolamin tuzi formaldegid bilan qaytariladi. Ikilamchi aminlarning ham o‘ziga xos olish usuli mavjud.

Aminlar ammiakka o‘xshash hidli (dastlabki vakillari) va asos xossasiga ega bo‘lgan birikmalardir. Ularni organik asoslar deb ataladi. Ular ammiakka nisbatan kuchli asoslardir. Alkil guruhlarining musbat induktsion ta’siri ularning asosligini oshiradi:



Agar uglevodorod qoldig‘i to‘yinmagan (allil) bo‘lsa, bu holda asoslilik kamayadi: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\leftarrow\text{NH}_2$.

Ularning qaynash haroratlari ham molekulyar massa ortishi bilan ortib boradi. Ba’zi aminobirikmalarning qaynash haroratlari quyidagi jadvalda keltirilgan (13.1.1-jadval):

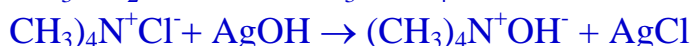
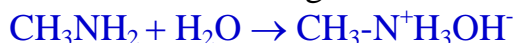
13.1.1-jadval.

Ba’zi aminobirikmalarning qaynash haroratlari

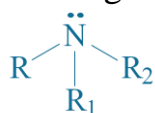
Formulasi	Nomi	Qaynash harorati
CH_3NH_2	metilamin	-6,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	etilamin	16,6
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	n-propilamin	48,7
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	n-butilamin	77,8
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$	n-amilamin	104,0
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$	n-geksilamin	132,7

13.2. Diaminlar. Aminlarning xossalari.

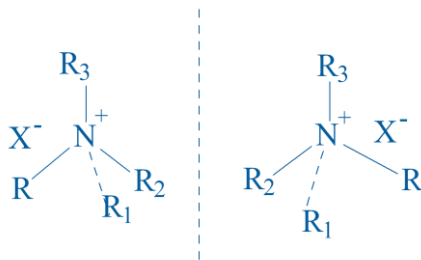
Aminlar ammiakka o‘xshagan, asosli xossaga ega bo‘lgan moddalar bo‘lib, ammiakka nisbatan zaharliroqdir. Quyidagi kimyoviy reaksiyalar uning asos ekanini, ammiakka o‘xshashligini ko‘rsatadi;



Aminobirikmalarning ammiakka o'xshab asosli xossa namoyon qilishi ularning tarkibidagi azot atomida taqsimlanmagan elektron juftning mavjudligidir:



Bu elektron juft fazoda shunday o'rin egallaydiki, aminobirikmalar tarkibidagi azot piramida cho'qqisida joylashadi, uning valent burchaklari 106-108⁰ ni, ya'ni tetraedrik burchakka yaqin burchakni tashkil qiladi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, azotning elektron orbitalari xuddi uglerod atomining elektron orbitalariga o'xshab, sp³- gibrirlangan holda bo'ladi. Azot atomi taqsimlanmagan elektron hisobiga to'rtinchi bog' hosil qilib, to'rt almashgan ammoniy tuzlarini hosil qilganda optik faol enantiomerlar hosil bo'ladi:



Aminobirikmalarning asosligini ifodalash uchun ammoniy ionlarining kislotalilik konstantalaridan $\text{PK}_{\text{VN}}^+ = -\lg \text{PK}_{\text{VN}}^+$ foydalaniladi. Ammiakka nisbatan birlamchi aminlar, birlamchi aminlarga nisbatan esa ikilamchi aminlar kuchli asoslardir. Ikilamchi aminlardan uchlamchi aminlarga o'tganda asoslilik fazoviy sababga ko'ra biroz kamayadi. Quyidagi jadvalda to'yingan aminobirikmalarning asosliliklari keltirilgan (13.2.1-jadval).

13.2.1-jadval.

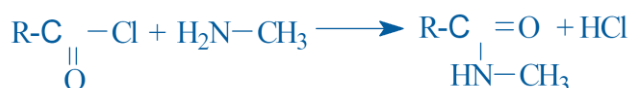
Ammiak va to'yingan aminlarning asosliliklari

Birikma	$\text{PK}_{\text{VN}}^+(\text{N}_2\text{O})$	Birikma	$\text{PK}_{\text{VN}}^+(\text{N}_2\text{O})$
NH_3	9,25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	10,5
CH_3NH_2	10,6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	11,0
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	10,7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	10,8
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	9,8		

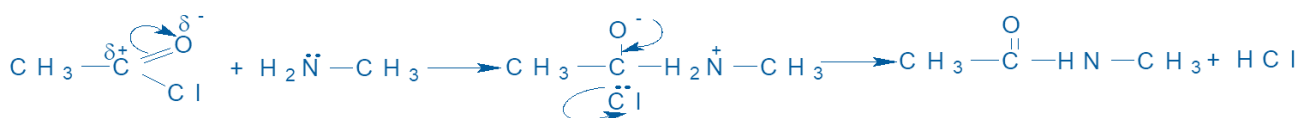
Aminobirikmalarning kimyoviy xossalari, asosan azot atomidagi taqsimlanmagan elektron juftning mavjud ekani bilan belgilanadi. Boshqa kimyoviy xossalar esa >N-H va

→C-N bog'larining reaksiyalari bilan bog'liq. Masalan:

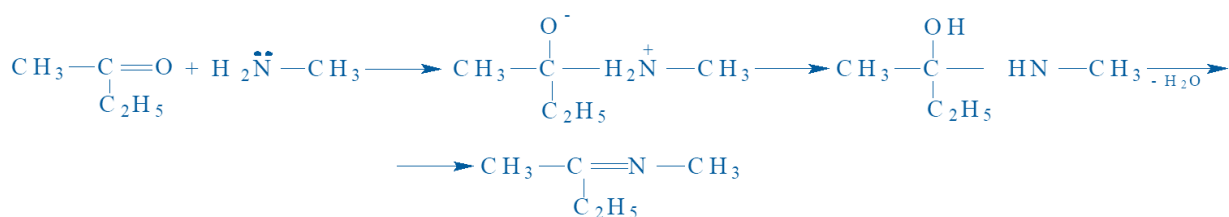
Aminlar kislota xlorangidridlari bilan almashingan amidlar hosil qiladi;



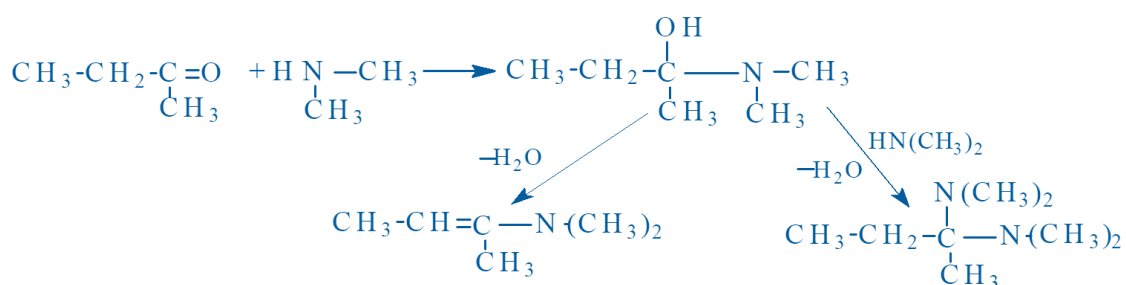
Bu reaksiyada metilamin nukleofill reagent vazifasini bajaradi. Reaksiya esa karbonil uglerod atomidagi nukleofill almashinishdir:



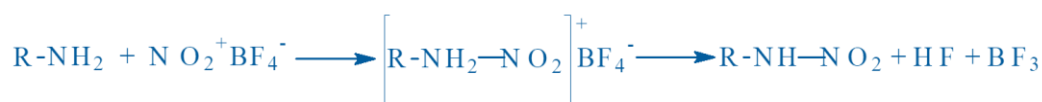
Birlamchi aminlarning al‘degid yoki ketonlar bilan reaksiyasi ham shunga o‘xshash mexanizmida boradi. Reaksiya natijasida aminlar yoki azometinlar hosil bo‘ladi:



Ikkilamchi aminlar bilan to‘yinmagan aminlar (enaminlar) va aminallar hosil bo‘ladi:



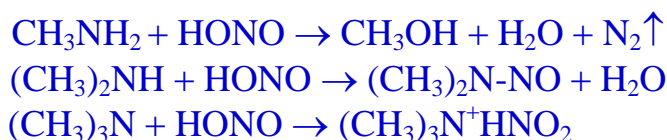
Birlamchi va ikkilamchi aminlar nitroniy tuzlari bilan N-nitroaminlar hosil qiladi:



Birlamchi va ikkilamchi aminlar juda kuchsiz NH-kislotalar hisoblanadi. Ular metallorganik birikmalar bilan metallarning alkilamidlarini hosil qiladi:



Aminlarning birlamchi, ikkilamchi yoki uchlamchi ekani ularning nitrit kislota bilan reaksiyasida ko‘rinadi:



Birlamchi aminlar bilan xloroformning ishqorli spirt eritmasidagi reaksiyasida qo‘lansa hidli izonitrillar hosil bo‘ladi:



Shuning uchun bu reaksiyadan birlamchi aminlarni sifat jihatdan aniqlashda foydalaniladi.

Uchlamchi aminlar vodorod peroksidi bilan oksidlanganda uchlamchi aminlarning oksidlari hosil bo‘ladi:



Diaminlar - tarkibida 2 ta aminoguruh tutgan birikmalardir. Ammo 2 ta aminoguruh turli uglerod atomlarida joylashgan bo‘lgandagina diaminlar qarorli bo‘ladi. 1 ta uglerod atomi 2 ta aminoguruhni tutib tura olmaydi. Diaminlarga misollar:



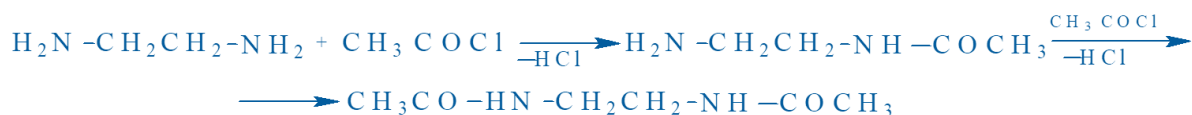
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ geksametilendiamin

Ular digalogenalkanlarga ammiak ta'sir ettirib olinadi:



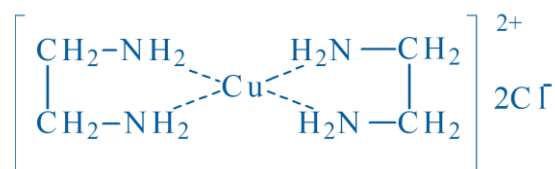
Diaminlar-dinitrillarni yoki dioksimlarni qaytarib olinishi ham mumkin.

Diaminlar birlamchi monoaminlarga o'xshab kimyoviy reaksiyalarga kirishadi. Bunda ular bitta yoki ikkala aminoguruh hisobiga reaksiyaga kirishishi mumkin:



Ular poliamidlar (neylon) olishda ishlatiladi. Ular oraliq metallarning kationlari bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladi.

Masalan, etilendiaminning Cu^{2+} kationi bilan bergan kompleksi quyidagicha tuzilishga ega:

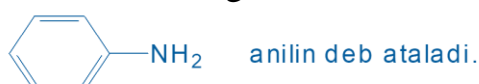


Shuning uchun etilendiamin analitik reagentlar (kompleksonlar) olishda ishlatiladi. Metilamin, dimetilamin, trietilaminlar organik sintezda, dorivor moddalar olishda erituvchi, katalizator sifatida ishlatiladi. Geksametilendiamin poliamid tola (neylon) olishda ishlatiladi.

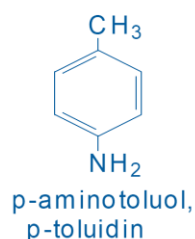
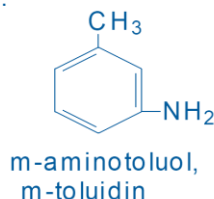
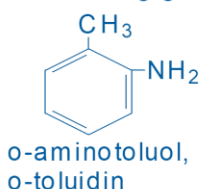
13.3. Aromatik aminlar.

Aromatik yadrosining vodorod atomi o'rnida NH_2 guruhi tutgan birikmalar aromatik aminlar deb ataladi: ArNH_2 , bu yerda, Ar = fenil, naftil va h.k.

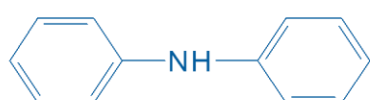
Eng sodda aromatik aminga



Anilinning gomologlari:



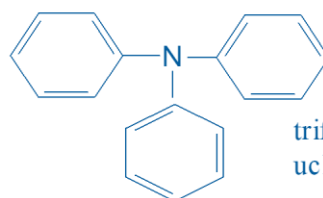
Agar aromatik amin molekulasida azot atomi bitta aromatik halqaga bog'langan bo'lsa birlamchi, ikkita aromatik halqaga bog'langan bo'lsa ikilamchi, uchta aromatik halqaga bog'langan bo'lsa uchlamchi aromatik amin deb ataladi:



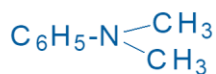
difenilamin
ikki lamchi amin



metilfenilamin

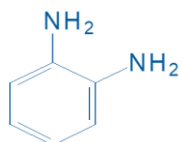


trifenilamin
uchlamchi amin

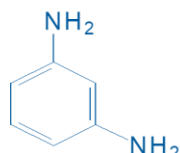


dimetilfenilamin

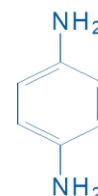
Aromatik yadroda bir nechta aminoguruh bo'lishi ham mumkin:



o-fenilendiamin

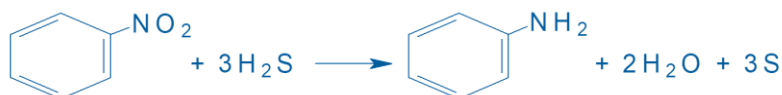


m-fenilendiamin



p-fenilendiamin

Aminlarni olish usullari. Aromatik aminlarni olishni birinchi bo'lib N.N. Zinin taklif etgan. U nitrobenzolni vodorod sulfid bilan qaytarib anilin olgan:

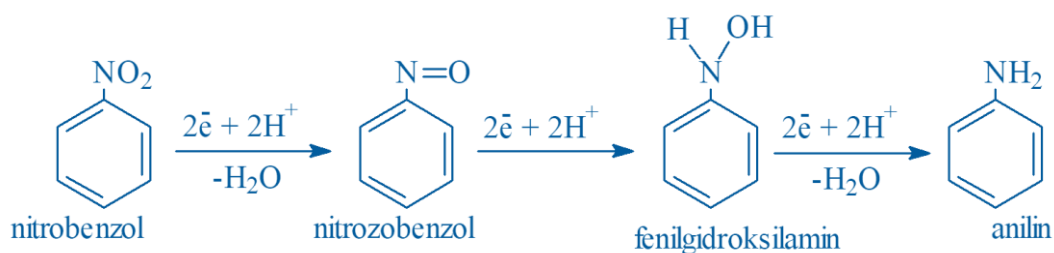


Keyinchalik nitrobenzolni qaytarishning boshqacha usullari ishlab chiqilgan:

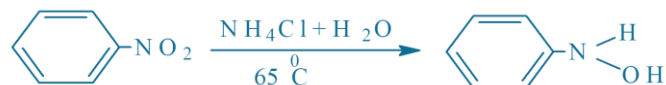


Shunday usullar yordamida nitrotoluollarni qaytarib o-, p- va m-toluidinlar olinadi.

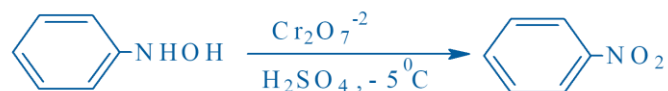
Aromatik nitrobirikmalarni qaytarish murakkab bo'lib, kislotali muhitda hosil bo'ladigan oraliq moddalar tezlik bilan anilingacha qaytariladi:



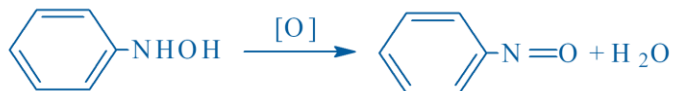
Nitrobenzolni neytral muhitda qaytarilsa, reaksiya fenilgidroksilamin hosil bo'lish bosqichida to'xtaydi:



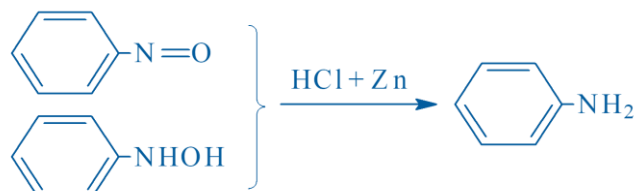
Shunday qilib, fenilgidroksilamin nitrobenzoldan anilin hosil bo'lishida oraliq mahsulot bo'lib, uni oksidlanishidan yana nitrobenzolga qaytib itish mumkin:



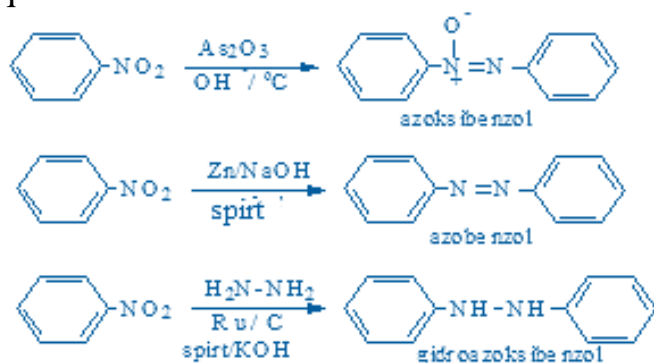
Nitrozobenzol nitrobenzolni qaytarish jarayonida birinchi hosil bo'luvchi oraliq modda bo'lib, u osongina fenilgidroksilamonga o'tadi, uni fenilgidroksilaminni oksidlab olish mumkin:



Nitrozobenzol va fenilgidroksilamindan qaytarib anilin olinadi:



Nitrobenzolni ishqoriy muhitda qaytarish natijasida azoksibenzol, azobenzol va gidrazobenzol hosil qilish mumkin:



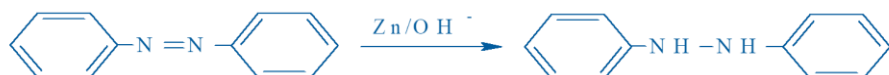
Bundan tashqari azoksibenzol nitrozobenzol va fenilgidroksilamining o'zaro birikishi natijasida hosil bo'ladi:



Azoksibenzol qaytarilsa azobenzolga, azobenzol esa oksidlanishi natijasida azoksibenzolga aylanadi:



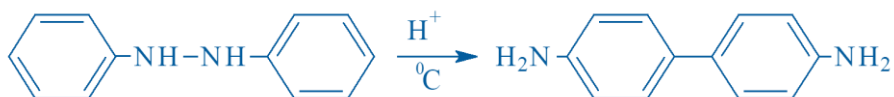
Gidrazobenzolni esa azobenzolni rux va ishqor ta'sirida qaytarib olish mumkin:



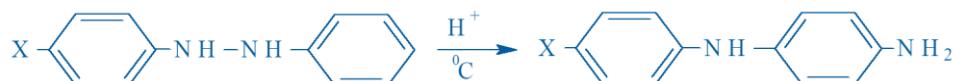
Gidrazobenzol qaytarilsa anilin hosil bo'ladi:



Kislotali muhitda esa gidrazobenzol benzidin (*n,n'*-diaminodifenil)ga aylanadi:

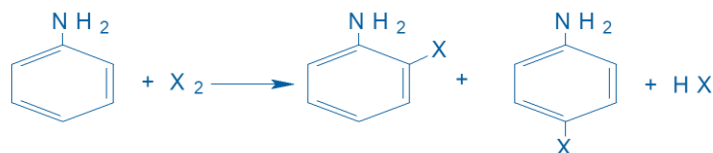


Agar ushbu molekulaning birorta yadrosi *n*-holatda o'rinbosar tutsa, u holda semidin hosil bo'ladi:

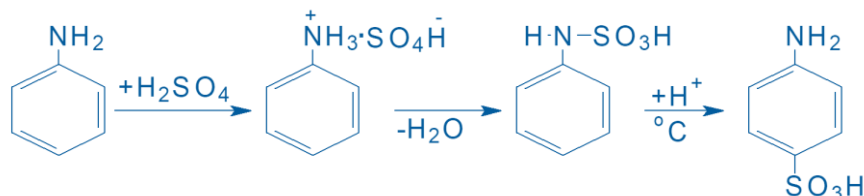


Aminlarning xossalari. Anilin o'z xossalari bo'yicha alifatik aminlardan farq qiladi. U kuchsiz asos bo'lib, kuchsiz kislotalar bilan tuz hosil qilmaydi. Ammo kuchli kislotalar bilan tuz beradi. Buning sababi azot atomining bir juft elektronlari aromatik yadroning π -elektronlari bilan ta'sirlashib qolishidir. Demak, azot atomining p elektronlari va aromatik halqaning π -elektronlar buluti bilan o'zaro ta'sirlashadi.

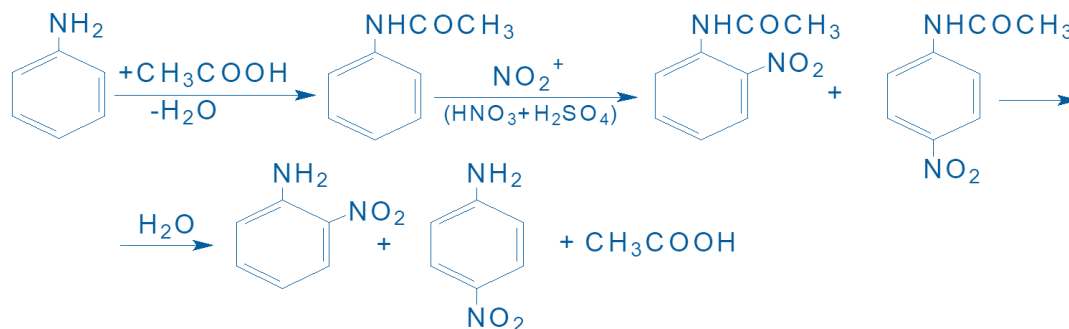
Anilin juda oson galoidlanadi. Ya'ni NH_2 guruh reaksiya borishini osonlashtiradi:



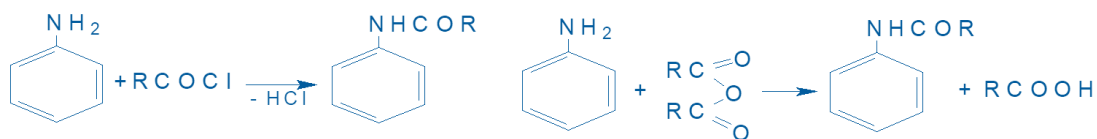
Lekin anilinni sulfolash yuqori haroratda olib boriladi. Bunga sabab, reaksiyaning birinchi bosqichida aminoguruh sulfolanadi:



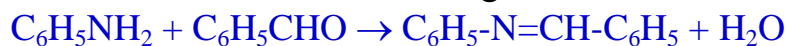
Anilinni nitrolash uchun avval uni atsillanadi, so'ngra nitrolanib, hosil bo'lgan mahsulot gidrolizlansa, o- va p-nitroanilin hosil bo'ladi:



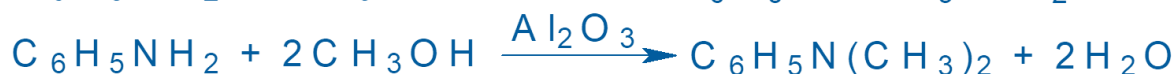
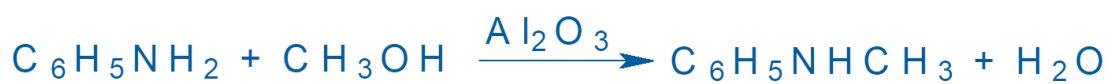
Aromatik aminlarni kislota xlorangidridlari yoki angidridlari bilan atsillash mumkin. Hosil bo'lgan moddalar anilidlar deb ataladi:



Aromatik aminlarning aromatik al‘degidlar bilan reaksiyasi natijasida esa «Shiff asoslari» deb nomlangan moddalar sintez qilinadi:



Azot atomi bo‘yicha alkil guruhi tutgan hosilalar olish uchun esa anilin va spirt (metanol) aralashmasi bug‘lari Al_2O_3 ustidan o‘tkazilsa alkil va dialkilanilinlar hosil bo‘ladi:



Bu moddalar ko‘p miqdorda tayyorlanadi, chunki ular antidetonator sifatida va bo‘yoq tayyorlashda ishlatiladi.

Ikilamchi va uchlamchi aromatik aminlar. Agar anilinning HCl li tuzi qizdirilsa ikilamchi aromatik amin-difenilamin hosil bo‘ladi:



Difenilamin va boshqa ikilamchi aminlar antioksidant sifatida plastmassalarni oksidlanishdan saqlash uchun ishlatiladi.

Difenilaminning natriyli hosilasini yodbenzol bilan mis ishtirokidagi reaksiyasi amalga oshirilsa uchlamchi «trifenilamin» hosil bo‘ladi.



Uchlamchi aromatik aminlar asos xossasiga ega emas.

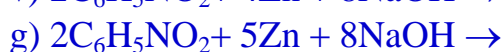
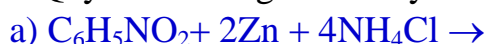
Nazorat savollari:

1. Quyida nomi keltirilgan aromatik aminlarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) anilin b) difenilamin v) N,N-dimetilanilin
g) benzilamin d) *n*-toluidin e) o-fenilendiamin

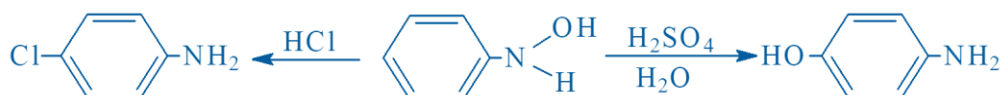
2. Umumiy formulasi $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ bo‘lgan aminlarning izomerlari formulalarini yozing.

3. Quyida keltirilgan reaksiyalar mahsulotlarini yozing va nomlang:



4. Anilinni nitrobenzoldan qanday reaksiya(lar) yordamida ajratish mumkin.

5. Quyida keltirilgan reaksiyalar mexanizmini yozing:

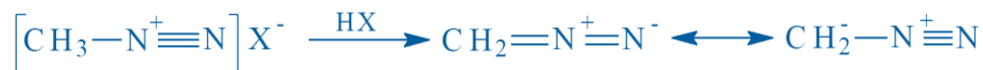


XIV-BOB. DIAZO- VA AZOBIRIKMALAR.

14.1. Alifatik diazobirikmalar

Diazobirikmalar-molekulasi tarkibida 2 ta azot tutgan va ularning biri ammoniy azoti bo'lgan birikmalardir.

Alifatik diazobirikmalar ikki xil ko'rinishda bo'lishi mumkin: 1) diazoniyl tuzlari, 2) diazoalkanlar. Diazoniyl tuzlari juda barqaror tuzlardir, chunki ammoniy azotidagi musbat zaryadning qarorliligini oshiruvchi omil yo'q:

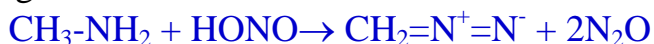


Diazoniyl tuziga nisbatan diazometan qarorliroq, chunki u birinchidan, ichki tuz, ikkinchidan manfiy zaryadlangan azot elektronlari yoki manfiy zaryadlangan uglerod elektronlari mezomeriya tufayli tutashadi. Yuqoridagi sxemada diazoniyl tuzida diazometanning tuzilishi keltirilgan. Diazoalkanlar chiziqli tuzilishga ega.

Masalan, diazometanning tuzilishi quyidagicha: $\text{CH}_2=\text{N}^+=\text{N}^-$. Diazometan quyidagicha mezomer ko'rinishda ham bo'lishi mumkin:



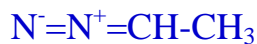
U chiziqli molekula bo'lib, deyarli qutbsiz va beqaror moddadir. Diazometan quyidagi usullar bilan olinadi:



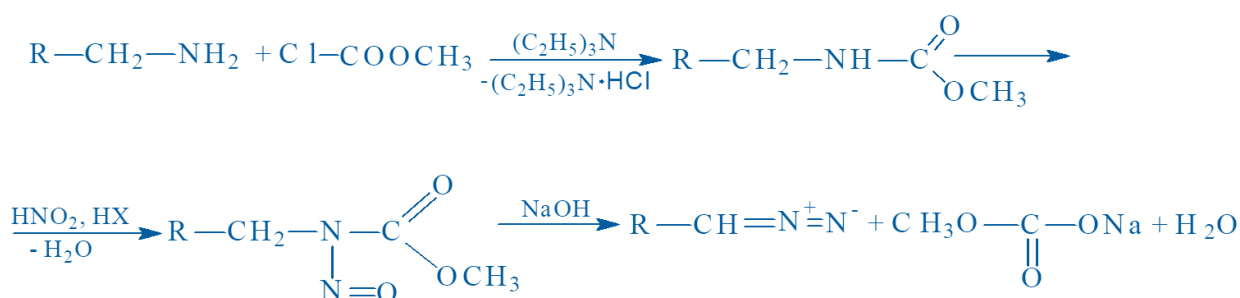
Amalda keyingi ikki usul qo'llaniladi. Ma'lumki birinchi reaksiya natijasida spirt hosil bo'ladi va azot ajralib chiqadi. Aslida bu reaksiya quyidagi bosqichlar orqali boradi:



Hosil bo'lgan metildiazoniyl kationi beqaror bo'lgani uchun spirt hosil bo'ladi. Diazometanning qarorligini oshirish uchun CH_2 guruhidagi vodorod atomlari elektronoaktseptor guruhlarga almashinishi kerak. Masalan, glitsinning etil efiridan, 2,2,2-triftoretilamindan hosil bo'lgan diazobirikmalar shular jumlasidandir:

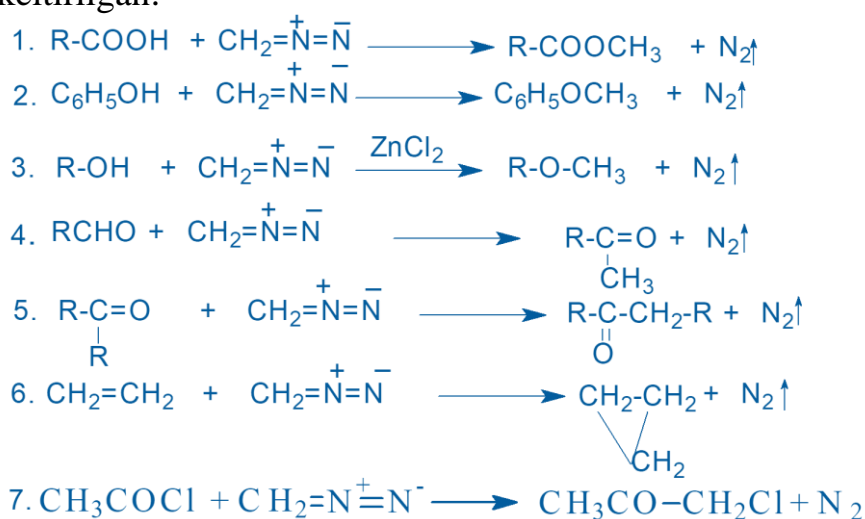


Diazometanning o'zi alkilaminlardan olinishi zarur bo'lganda avval alkilamin atsillanadi, olingan mahsulot diazotirlanadi, keyin atsil guruhi ishqor bilan gidroliz qilib chiqarib yuboriladi. Buni quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



Diazometan sariq-yashil, zaharli gaz. Reaksiyaga kirishish qobiliyati yuqori. Kislotalar, spirtlar, fenollar, aldegidlar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Ishqorlar ta'siriga chidamli.

Diazometan ta'sirida karbon kislotalardan efir olish karbon kislotalarning metil efirini olishning eng oson usuli hisoblanadi. Quyida diazometanning ba'zi reaksiyalari keltirilgan:



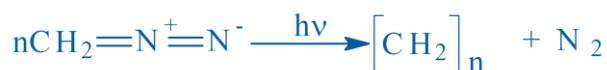
Agar atsillash reaksiyasida diazometan ortiqcha olinsa, metilen guruhidagi vodorod atsil guruhga almashinadi, ajralib chiqqan vodorod xlorid ortiqcha diazometan bilan metil xlorid hosil qiladi:



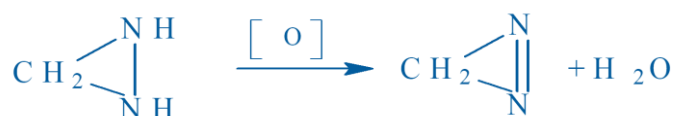
Shunday qilib, diazometandan diazoketon olinadi. Bu reaksiya diazometan molekulasidagi vodorodlar harakatchan ekanini ko'rsatadi. Bu diazometanning metalli hosilalarining olinishi bilan ham isbotlanadi:



Diazometan fotokimyoviy parchalanishga uchratilsa, polimerlanadi:



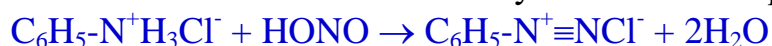
Shmitts diazometanning izomeri-tsiklik diazometanning sintezini amalga oshirdi:



Siklik diazometan qizdirilganda qisman ochiq zanjirli diazometanga izomerlanadi.

14.2. Aromatik diazobirikmalar.

Diazobirikmalar. Aromatik aminlarning tuzlari, kislotali muhitda nitrit kislotaga ta'sirida diazotirlanib arildiazoniy tuzlarini hosil qiladi:



Odatda diazotirlash reaksiyasini amalga oshirish uchun bir miqdor aromatik amin uch miqdor mineral kislotada eritilib unga 0°C da NaNO₂ quyiladi.

Kimyoviy xossalari. Fenildiazoniyxlorid yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lgan birikma. Fenildiazoniyxloridning reaksiyalari ikki xil: azot ajralib chiqishi yoki azot ajralmasdan borishi mumkin.

I. Azot ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalar.

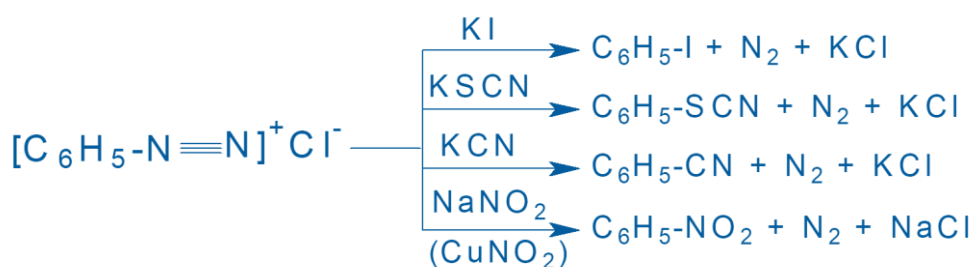
1. Diazoniy tuzlarining parchalanishi:



2. Metallorganik birikmalar sintezi, A.N.Nesmeyanov reaksiyasi:



3. Gatterman-Zandmeyer reaksiyalari:



4. K. Meerveyn reaksiyasi:

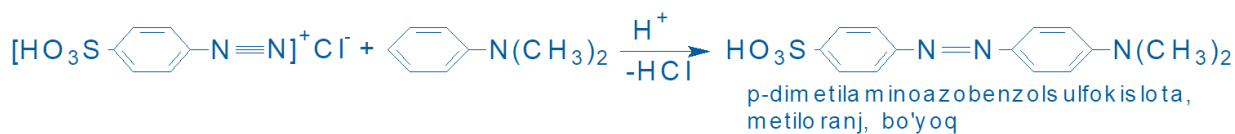
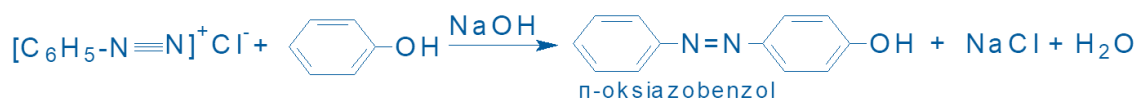


II. Azot ajralib chiqmasdan amalga oshadigan reaksiyalar.

1. Fenilgidrazinlar hosil bo'lishi (diazoniy tuzlarini qaytarish):



2. Azobirikish reaksiyasi. Ushbu reaksiya natijasida muhim ahamiyatga ega bo'lgan azobiyozqlar olinadi. Diazoniy tuzlari fenollar bilan kuchsiz ishqoriy muhitda, aromatik aminlar bilan esa kislotali muhitda reaksiyaga kirishadi:



Azobirikish reaksiyalari har doim n-holatga, agar u band bo'lsa o-holatga yo'naladi.

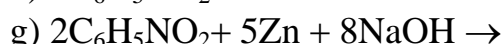
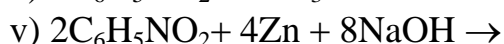
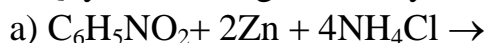
Nazorat savollari:

1. Quyida nomi keltirilgan aromatik aminlarning tuzilish formulalarini yozing:

- a) anilin b) difenilamin v) N,N-dimetilanilin
g) benzilamin d) *n*-toluidin e) o-fenilendiamin

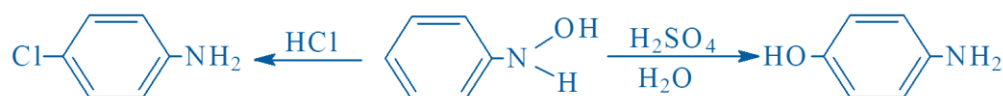
2. Umumiy formulasi C₇H₉N bo'lgan aminlarning izomerlari formulalarini yozing.

3. Quyida keltirilgan reaksiyalar mahsulotlarini yozing va nomlang:



4. Anilinni nitrobenzoldan qanday reaksiya(lar) yordamida ajratish mumkin?

5. Quyida keltirilgan reaksiyalar mexanizmini yozing:



6. Alifatik diazobirikmalar nega beqaror bo'ladi va ularning qarorliligini oshirish uchun nima qilish kerak?

7. Diazometanni olish uchun qanday birikma olish va haroit hosil qilish kerak.

8. Diazometan yordamida anizol va metilatsetat olish reaksiya tenglamalarini yozing.

9. Diazometanning sirka aldegidi va atsetonlar bilan reaksiya tenglamalarini yozing.

10. Diazometandan metil-uchlamchi butil efirini sintez qiling.

11. Diazometandan metilsiklopropan va 1,1-dimetilsiklopropan sintez qilish sxemasini taklif qiling.

12. Ochiq zanjirli diazometan bilan tsiklik diazometanning xossaligidagi farqni ko'rsating.

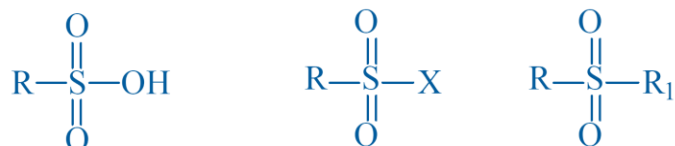
13. Diazometanning butin-2 ga siklobirikish reaksiya tenglamasini yozing.

XV-BOB. OLTINGUGURT SAQLOVCHI ORGANIC BIRIKMALAR.

15.1. Sulfokislotalar. Olinish usullari. Kimyoviy xossalari.

Tuzilishi va nomlanishi, izomeriyasi, olinish usullari. Oltinugurt organik birikmalar deb, C-S bog'iga ega bo'lgan organik moddalarga aytiladi.

Sulfon kislotalar va ularning hosilalari quyidagi umumiy tuzilish formulasiga egadirlar:



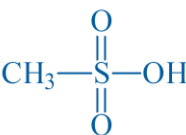
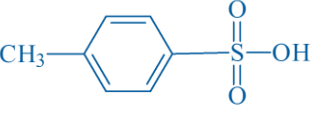
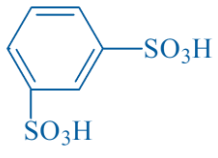
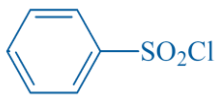
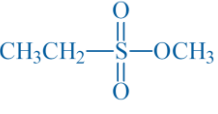
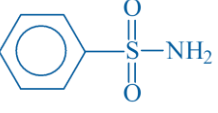
Sulfon kislotalarni va sulfonlarni sulfat kislota hosilalari deb qarash mumkin. Kislota molekulasidagi bir yoki ikala OH guruhi uglevodorod qoldig'i bilan almashingandir. Sulfon kislotalar hosilalariga: efirlari, amidlari, xlorangidridlari kiradi.

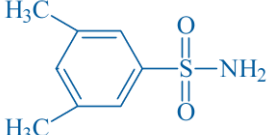

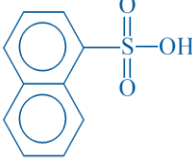

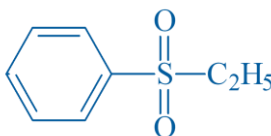
Bu birimalarning nomlanishi uchun uglevodorod va oltinugurt tarkibli funksional guruhlar nomlari asos bo'ladi.

IYUPAK nomenklaturasiga asosan sulfon kislota - qo'shimchasi qo'shib nomlanadi. Shuningdek sulfokislota so'zi ham ishlatiladi (15.1.1-jadval):

15.1.1-jadval.

IYUPAK nomenklaturasiga asosan sulfon kislota

	Metan sulfon kislota (metansulfokislota)
	Para-toluol sulfon kislota (para-toluol sulfokislota)
	1,3-benzoldisulfon kislota (meta-disulfokislota)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Etan sulfonat natriy (etansulfokislota natriy tuzi)
	Benzolsulfonil xlorid (benzolsulfoxlorid)
	Metilpropansulfonat (propansulfon kislota metil efiri)
	Benzolsulfonamid

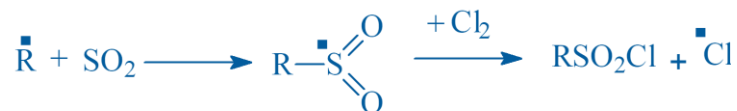
	3,4-dimetilbenzolsulfonamid
	Para-sulfanil kislotasi
	α -naftilsulfokislotasi (α -naftalin sulfon kislotasi)
	β -naftilsulfokislotasi (β -naftalin sulfon kislotasi)
	Etilfenilsulfon (etilsulfonil benzol)

Sulfon kislotalarning olinish usullari.

1. Alkansulfokislotalar va aromatik sulfokislotalarni olish usullari farq qiladi.

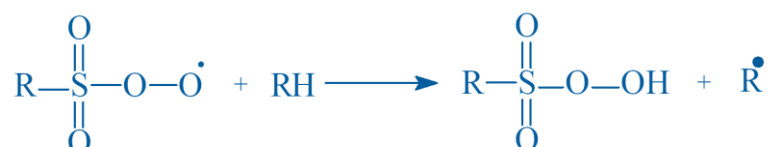
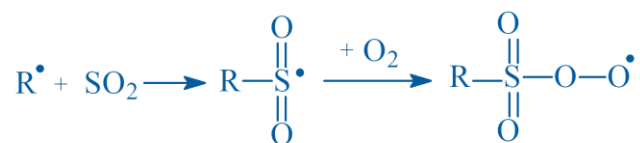
Alkanlar va sikloalkanlarni sulfolash reaksiyalarining deyarli barchasi erkin radikal mexanizmida ketadi.

a) Sulfoxlorlash reaksiyasi. Bu reaksiya UB-nur ta'sirida SO_2 va Cl_2 gazlari ishtirokida ketib, UB-nur ta'sirida erkin xlor va alkil- radikallari hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan alkil radikali esa SO_2 bilan ta'sirlashadi:



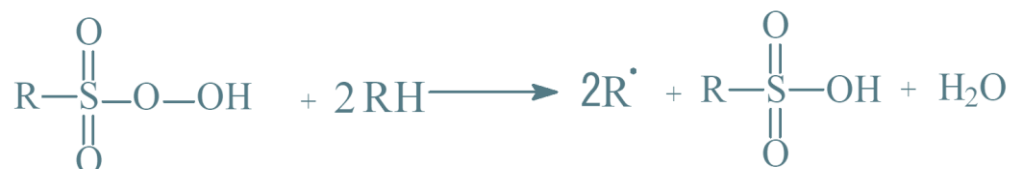
Alkansulfokislotalarning xlorangidridlari yuvish vositalari ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

b) Alkanlarning sulfooksidlanish reaksiyasi: UB-nur ta'sirida alkanlar SO_2 bilan O_2 ishtirokida ta'sirlashadi. Reaksiyani amalga oshirish uchun uzluksiz nur berib turish kerak. Natijada alkanlardan erkin radikallar hosil bo'lib, SO_2 va O_2 bilan ta'sirlashib alkansulfon kislotalar hosil bo'ladi:



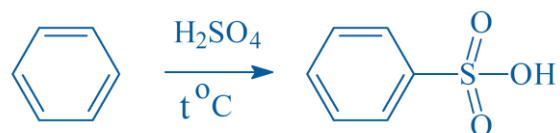
alkanperoksisulfon kislotasi

Alkanperoksisulfon kislotalar osongina parchalanib yangi erkin radikallarni hosil qiladi:



alkansulfokislotalar

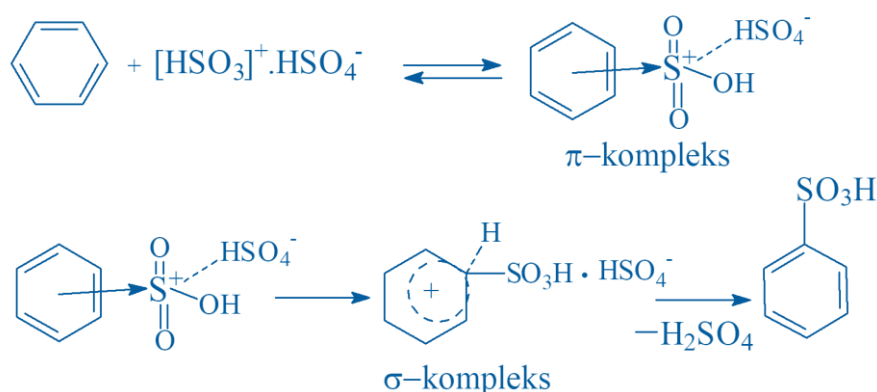
v) Arensulfokislotalar aromatik birikmalarni osonlik bilan konsentrlangan sulfa kislotasi yoki oleum bilan sulfatlash usulida olinadi:



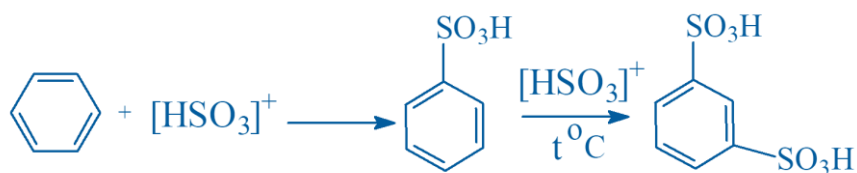
Benzol qiyin sulfolanadi, toluol, ksilol va benzolning boshqa gomologlari oson sulfolanadi. Sulfolash reaksiyasi elektrofil almashinish reaksiyasi mexanizmidan ketadi:



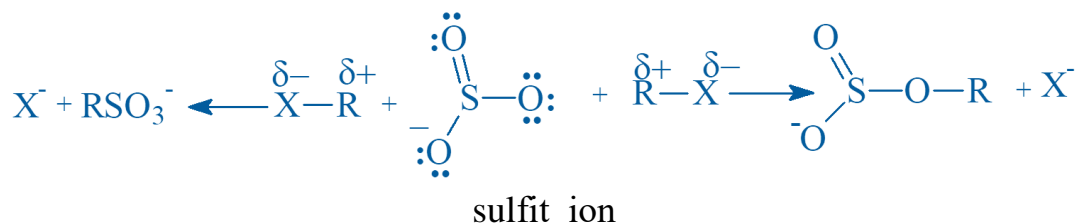
Elektrofil zarracha bu yerda SO_3^- oltingugurt uch oksidi (oleum) yoki protonlangan oltingugurt uch oksididir $[HSO_3]^+$:



Bu usulda harorat oshirilsa meta-disulfobenzol kislotasi hosil bo‘ladi:



2. Sulfon kislotalar tuzlari – sulfonatlar sulfitlarga alkillovchi yoki arillovchi reagentlar ta’sir ettirib (masalan: xarakatchan galogenli galoid birikmalar, noorganik kislotalar efirlari) olinadi:



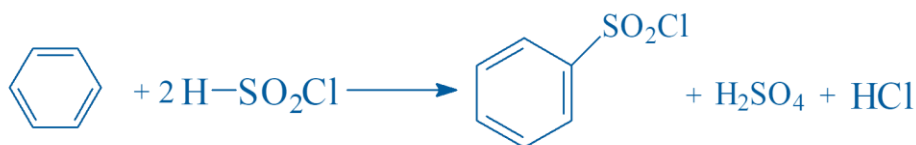
Sulfit ion – ikki reaksiya markazli anion – ambident aniondir.

Sulfon kislotalarni toza holda sulfonilxloridlarni oddiy gidroliz qilib olish mumkin:



3. Sulfon kislotalar hosil alari.

A) Sulfonilxloridlar ortiqcha (ko‘proq) xlorosulfon kislotasi ishtirokida sulfoxlorlanadi:



Sulfonil xloridlar esa boshqa hosilalarni olishda xom ashyodir:



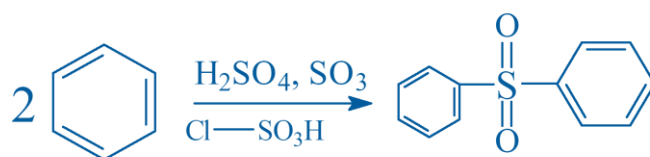
sulfonamidlar



B = asos

sulfon kislota efirlari

4. Sulfonlar. Bu moddalar sulfolash reaksiyasida kushimcha mahsulot sifatida hosil buladi. Haroratni oshirib va samarali sulfolovchi reagentlarni ishlatilganda arenlardan diarensulfonlar hosil bo‘ladi:

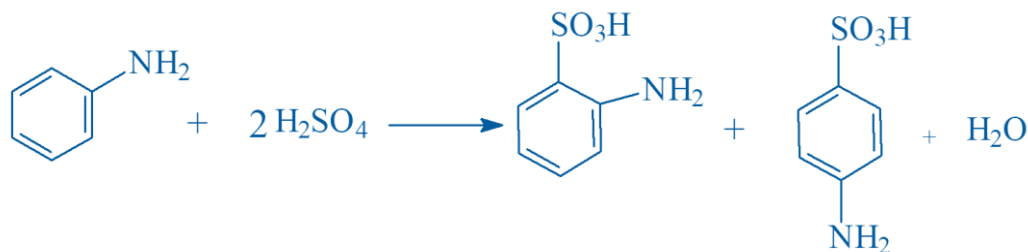


Diarensulfonlar sulfonillash reaksiyasida ham oson hosil bo‘ladi:



Bu reaksiya Fridel-Krafs usulida asillash reaksiyasi kabidir.

5. Sulfanil kislotasi va uning amidini olish:

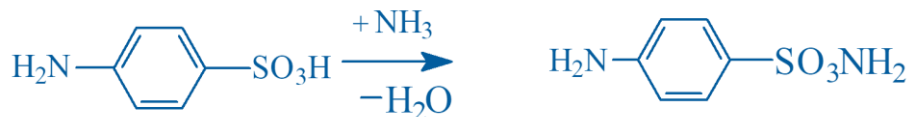


orto- va para-aminobenzolsulfokislotasi

Bu modda amfoterdir, chunki :NH_2 - asos (donor) xossasiga ega, $\text{-SO}_3\text{H}$ esa kislotalik (akseptor) xossasiga ega bo'lib, qo'shqutbli (bipolyar) bo'ladi:

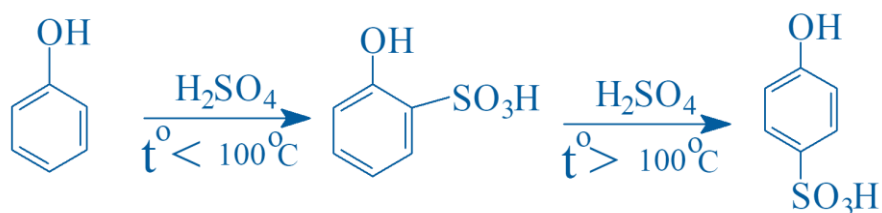


Bundan esa sulfanilamid (streptosid) olinadi:



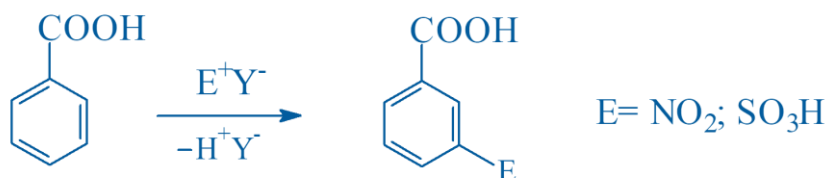
antibakterial xossaga ega

6. Fenolsulfon kislotalar olish. Bu reaksiyalarda orto- va para-fenolsulfon kislotalarning hosil bo'lishida harorat muhim ahamiyatga ega. Orto-izomer 100°C dan yuqori haroratda para-izomerga qayta guruhlanadi:

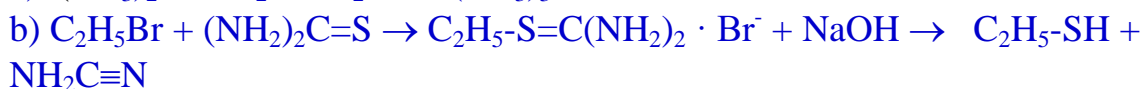


7. Sulfobenzoy kislotalarni olish:

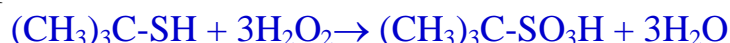
Arenmonokarbon kislotalar aromatik birikmalar kabi elektrofil almashinish reaksiyalariga (nitrolash, sulfolash, galogenlash) kirishib, meta-izomerlar hosil bo'ladi:



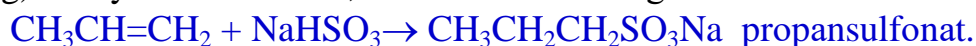
8. Tiollardan olish. Tiollar vodorod sulfiting hosil alaridir. Ular yokimsiz (alifatik va aromatik) hidga ega. Ular H_2S va tiomochevina ($(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$) ta'sirida sulfat kislotasi ishtirokida olinadi:



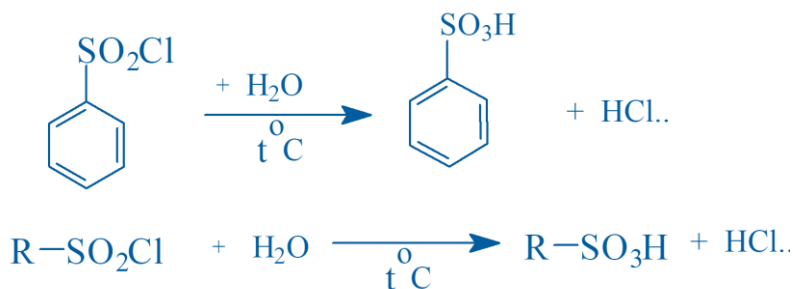
v) vodorod peroksidi ishtirokida va sirka kislotasi muhitida:



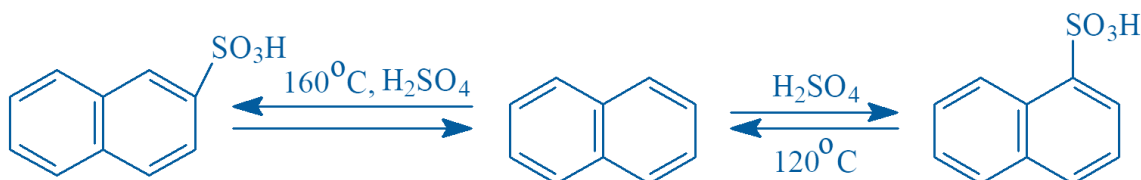
g) natriy sulfit ta'sirida, 25°C harorat va bug' fazasida



9. Sulfoxloridlarni gidroliz usulida olish: Reaksiya osonlik bilan ketadi:



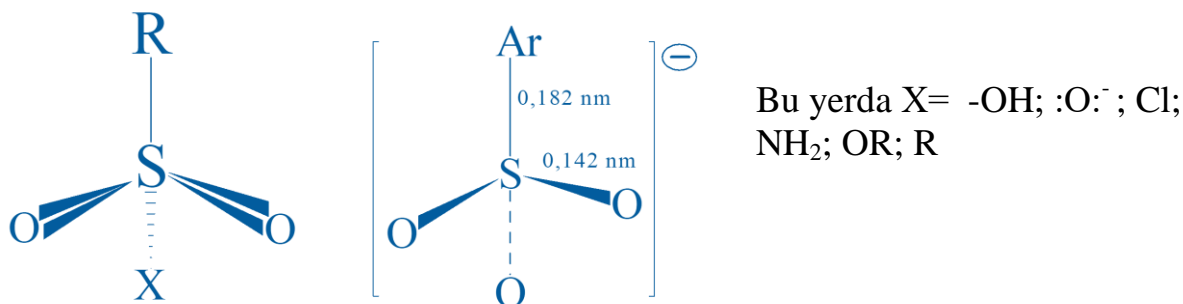
9. Naftalin sulfokislotalar olish:



Sulfon kislotalarning fizik xossalari.

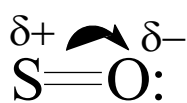
Sulfon kislotalar va ularning hosilalari – rangsiz, kristall moddalar bo'lib, ko'pchiligi suvda eriydi.

Sulfonat - ion tetraedrik shaklga ega bo'lib, bog'lar orasidagi burchak $108 - 110^\circ\text{C}$ ga teng:



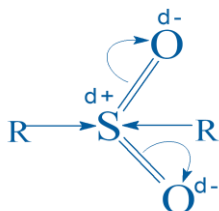
Barcha S-O bog‘lari uzunligi bir xil bo‘lib, manfiy zaryad uchta kislorod atomiga delokallangan holatda bo‘ladi.

Oltinugurtning to‘lmagan 3d-orbitalli bo‘lib, kislorod atomlarining shu orbitalga delokalizatsiyasi natijasida qutbli qo‘sh bog‘ hosil bo‘ladi:



Bu yerda $\delta = 0,5 \dots\dots 0,6$ ga teng. Bu S=O bog‘i dipol’ (qo‘shqutblilik) momentlari qiymatidan kelib chiqqan: $\mu \approx 10 \cdot 10^{-30} \text{ Kl}\cdot\text{m}$, yoki 3D).

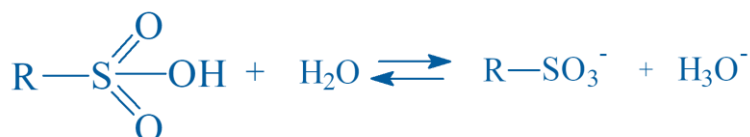
Agarda bog‘ sof holdagi semipolyar bog‘ bo‘lganda edi $\mu \approx 23 \cdot 10^{-3} \text{ Kl}\cdot\text{m}$ ($\approx 6-7 \text{ D}$) bo‘lar edi:



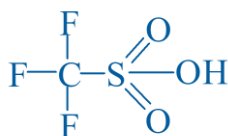
SO₃ – guruhi kuchli elektronoakseptor guruhi bo‘lib, -I –induktiv va -M – mezomer ta’sir samaralari mavjud.

Sulfon kislotalarning kimyoviy xossalari.

1. Sulfon kislotalar juda kuchli kislota bo‘lib, ular suvli eritmalarida to‘liq ionlarga ajralgan bo‘ladi:



Kislotalilik xususiyatiga asosan sulfon kislotalar sulfat kislotasiga yaqin. ayniqsa, triflormetan sulfokislota juda kuchli kislotaadir:

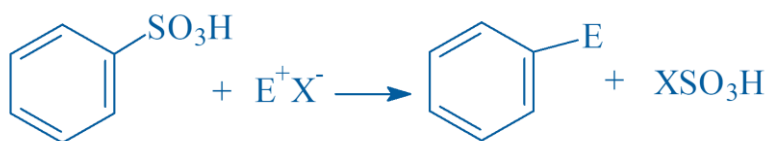


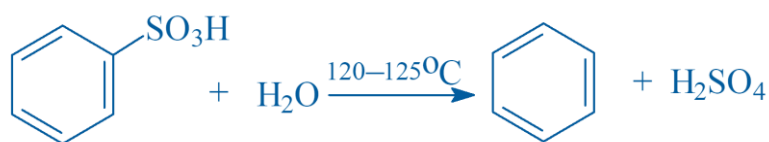
Bu kislotalar barqaror tux hosil qiladilar. Ba’zida natriyli tuzlarini ajratib olishda NaCl bilan to‘yintirib filtrlab olinadi:



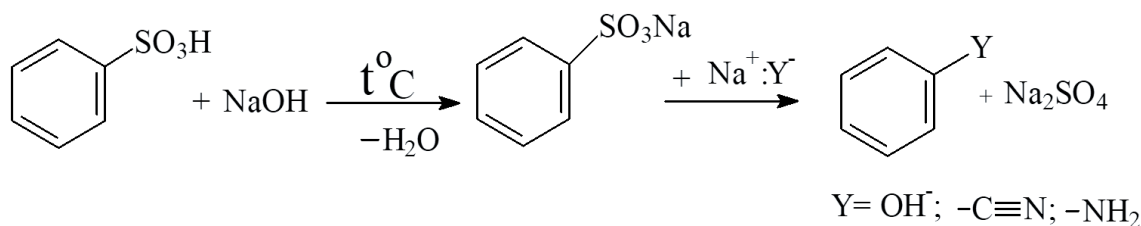
Sulfoguruhi uglerod bilan kuchli bog‘lanmagan. Shuning uchun u ikki yo‘l bilan ajraladi:

a) Elektrofil reagentlar bilan:



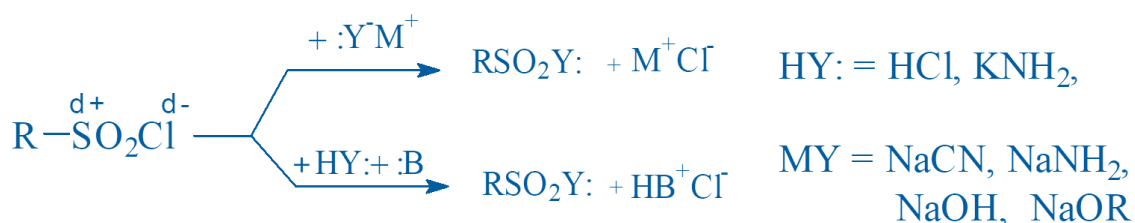


b) Nukleofil reagentlar ta'sirida:

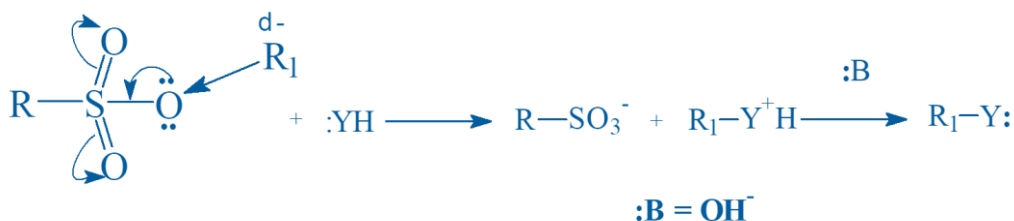


2. Sulfon kislotalarning hosilalari.

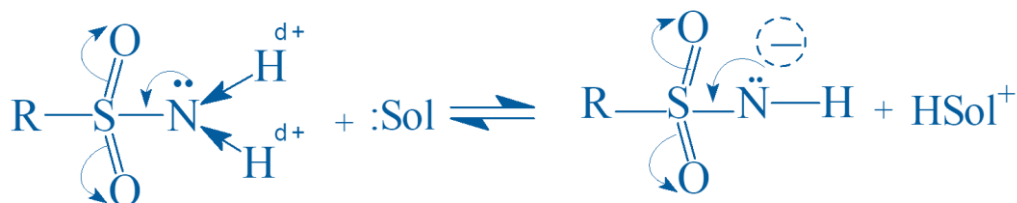
A) Sulfonilxloridlar – elektrofil xususiyatga ega bo'lib, nukleofillar bilan reaksiyaga kirishadi. Bular efirlar, amidlar, gidrazidlar va boshqa hosilalar olishda ishlatiladi:



b) Sulfonatlarini olish (sulfon kislota efirlari). Bular juda yaxshi (dimetilsulfatga (CH₃)₂SO₃ nisbatan) alkillovchi reagentlardir:

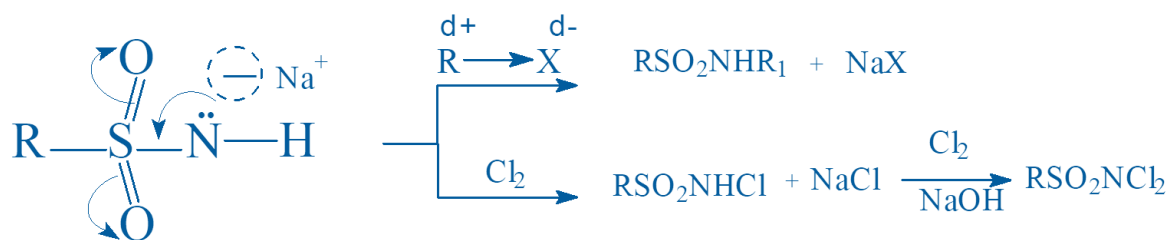


v) Sulfonamidlari. Inert moddalardir. Ular NH-kislota bo'lib, ishqorlarda eriydi:



sulfonamid anion

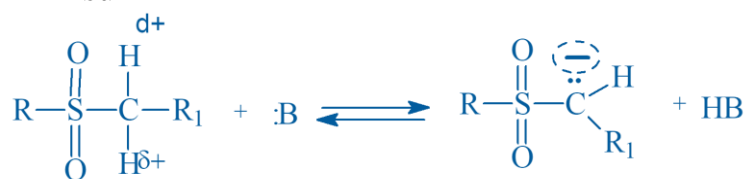
Sulfonamid anioni - delokallangan anion bo'lib, nukleofildir. Uni alkilash va galogenlash mumkin:



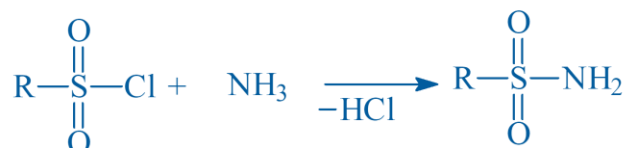
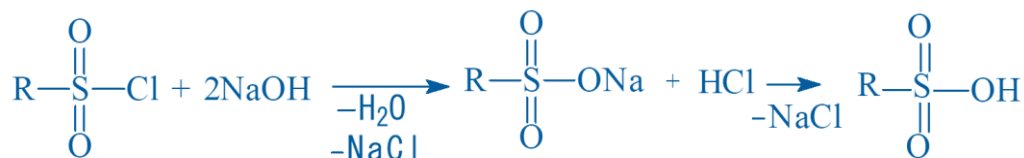
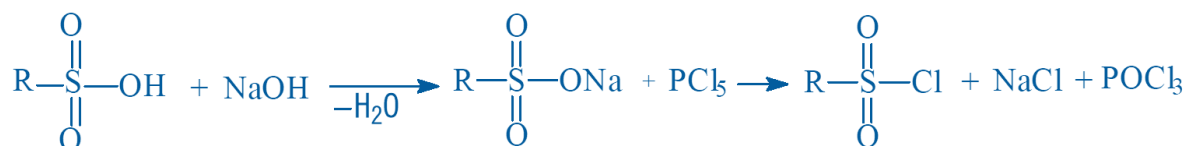
N,N-dixlor-alkil-
-(aril)sulfamid kislota

3. Sulfonyllarni olish.

Ayniqsa diarilsulfonyllar – kimyoviy inert va barqaror moddalardir. Sulfonyl guruhi elektronoakseptor bo‘lib, karbanionning juftlashmagan elektronlarini delokallantiradi. Alkilsulfonyllar kuchsiz kislotalardir:



4. Sulfonyllarni olish:



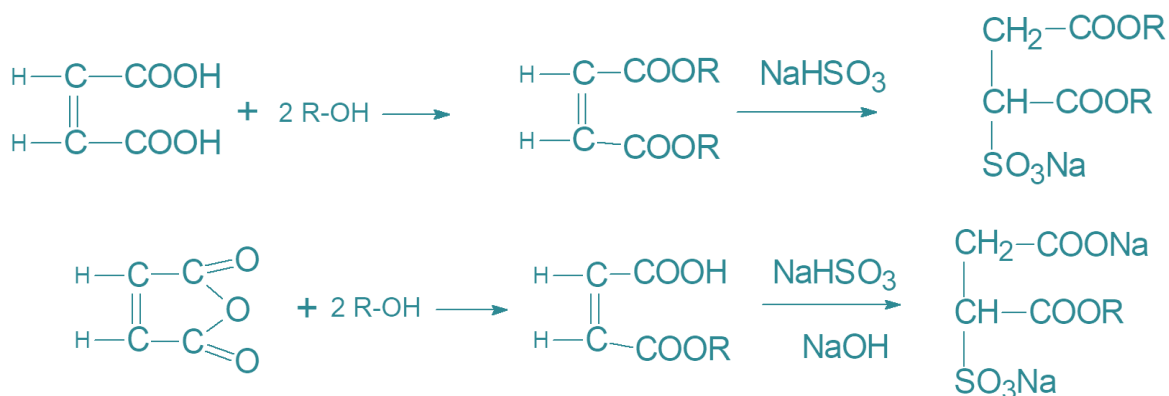
sulfamidlar

AYRIM VAKILLARI.

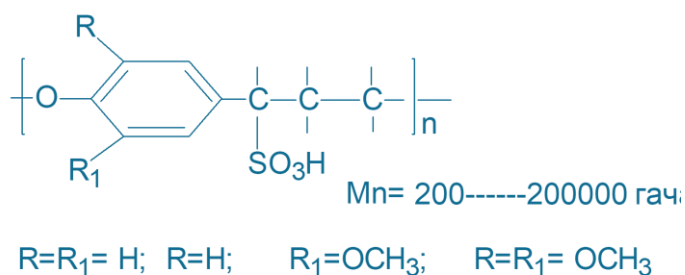
Yuqori sulfonyllar: R = C₁₄-C₁₈ – bo‘lgan RSO₃Na lar sirt faol moddalar, yuvish vositalari, emul’gatorlar va flotasion reagentlar sifatida ishlatiladi.

Yuqori sulfamidlar: (R = C₁₄ – C₁₈); R-SO₂NH₂ - yuqori sifatli yuvish vositalarini sintez qilishda, oqartiruvchilar, emul’gatorlar va moylar olishda ishlatiladi.

Sul'foyardar kislotasining murakkab efirlari natriyli tuzlari:
SUL'FOSUKSINATLAR



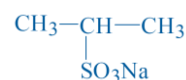
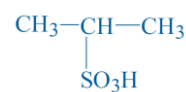
Lignosul'fonatlar



Bular anion-SFM-lardir. Suvda kolloid holatda bo'ladi. Gidratlanish darajasi 30-38%. Suvning sirt tarangligini oz kamaytiradi. Barqaror emulsiyalar va ko'piklar hosil qiladi. Ular 30-35% bo'lgandan so'ng, η-qovushkoqlik birdaniga oshadi (20-40⁰C larda). O'ta konsentrlangan Lignosulfonatlar 100-120⁰C da juda qovushqoq, 20⁰C da kattik moddalardir. Bu moddalar yog'ochni ishqor bilan ishlov berib olinadi (140⁰C). Yog'ochda (23-38%)-ni tashkil qiladi. Bular loyqasimon eritmalarining qovushqoqligini kamaytirish va burg'ilangan quduqlar devorini mustahkamlashda ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Benzolsulfokislotadagi sulfoguruhning -OH va -CN guruhlariga almashinish reaksiyalari mexanizmini yozing.
2. Benzoldan qanday qilib ikki bosqichda meta-dioksibenzol (meta- HO-C₆H₄-OH, rezorsin) olish mumkin?
3. para-Toluolsulfokislotasining quyidagi hosilalarini olish reaksiya tenglamalarini yozing: natriyli tuzi; xlorangidridi; amidi va metil efiri.
4. Quyidagi sulfon kislotalarni nomlang:



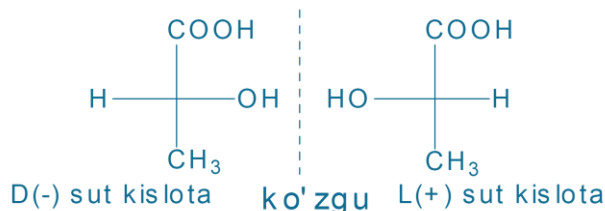
XVI-BOB. ARALASH FUNKSIYALI BIRIKMALAR

16.1. Hidroksi- va keto (okso) kislotalar

Tarkibida ham gidroksil guruh, ham karboksil guruh tutgan birikmalar gidroksikislotalar (oksikislotalar) deb ataladi. Boshqacha aytganda ular spirt-kislotalardir. Gidroksil va karboksil guruhlarning bir-biriga nisbatan joylanishiga qarab gidroksikislotalar α -, β -va γ - oksikislotalarga bo'linadi. Masalan:

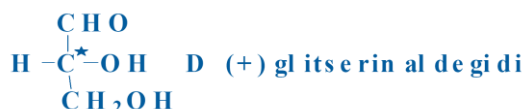


Oksikislotalardan sut kislotasi, olma kislotasi, vino kislotasi juda qadimdan ma'lum. Bu moddalar ham spirtlar, ham kislotalar kabi reaksiyaga kirishishlari bilan bir qatorda ularga fazoviy izomeriyaning bir turi-optik izomeriya xosdir. Vant-Goff va Le-Bellarning (1871) fikricha molekula tarkibida 4 xil guruh bilan birikkan uglerod (asimmetrik) atomi mavjud bo'lsa, u 2 xil optik izomerlar hosil qiladi. Masalan, sut kislotasi shunday izomerlar hosil qiladi:

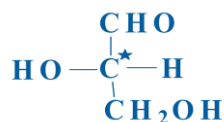


Bu izomerlarni ko'zgu izomerlari deb ham aytiladi. Ular qutblangan nurni o'ngga(+) yoki chapga (-) bir xil burchakka buradi. Izomerlar soni molekula tarkibidagi asimmetrik atomlarining soni n bo'lganda $N=2^n$ ga teng. Ular D va L qatorlarga bo'linadi.

Bunda D va L harflar nisbiy konfiguratsiya qatorlarining ifodasidir. Bu qator o'nga buruvchi (+) va chapga buruvchi (-) glitserin aldegidlari tuzilishlariga nisbatan olingan qatordir. O'nga buruvchi glitserin aldegidining tuzilishi quyidagicha ko'rsatilgan va u D qatorning boshlovchisi deb belgilangan.

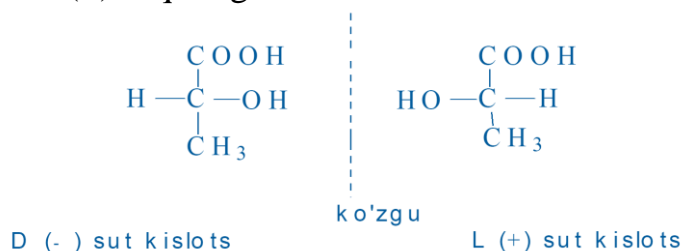


Bu yerda D harfi o'nga buruvchi ma'nosini anglatrsa ham, shu qatorga mansub optik faol birikmalar chapga buruvchi (-) bo'lishi mumkin. Chapga buruvchi glitserin aldegid(-) ning tuzilishi esa quyidagi shaklda ko'rsatilgan:

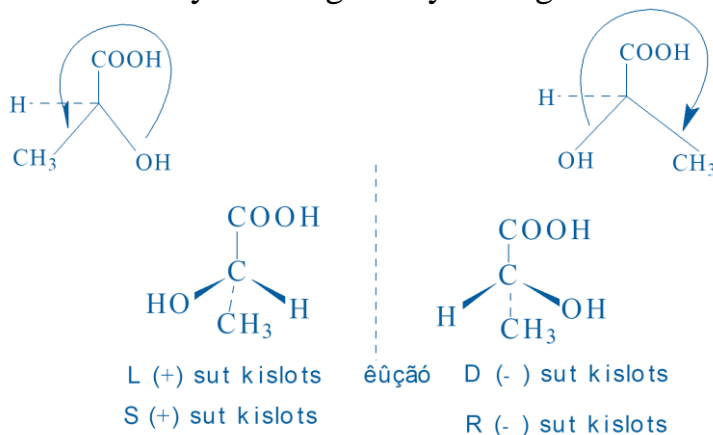


va u L qatorning boshlovchisi deb belgilangan. Bu yerda L harfi chapga buruvchi ma'nosini anglatadi ham, shu qatorga mansub optik faol birikmalar o'nga buruvchi (+) bo'lishi mumkin. Demak, D va L ifodalar nisbiy konfiguratsiya ifodalari. O'nga buruvchi (+) va chapga buruvchi (-) glitserin aldegidlarining tuzilish formulalarini rus olimi M.A.Rozanov taklif qilgan.

Quyida formulalari keltirilgan sut kislotalarining chapga buruvchisi (-) D qatorga, o'nga buruvchisi (+) L qatorga mansubdir.



Optik faol birikmalarning absolyut konfiguratsiyasi ifodalarini (R, S) fanga Kan, Ingold va Preloglar kiritgan. Bu ifodalar soat strelkasi bo'yicha (R) yoki soat strelkasiga teskari (S) ma'nolarini anglatadi. Optik faol moddaning absolyut konfiguratsiyasining ifodasini aniqlash uchun asimmetrik uglerod atomiga birikkan atomlar yoki atomlar guruhi ularning atom massalari kamayib boruvchi tartibda joylanadi. Tetraedrga eng qo'shimcha atom massaga ega bo'lgan guruhga teskari tomondan qarab, atom massasi katta guruhdan atom massasi qo'shimcha guruhga tomon aylanma yuriladi. Bunda L(+) sut kislotasi absolyut konfiguratsiyasining ifodasi S, D(+) sut kislotasi absolyut konfiguratsiyasining ifodasi R bo'ladi.



Sut kislotada tarkibidagi asimmetrik uglerod atomi bilan birikkan guruhlar atom massalarining kamayib borishi bo'yicha quyidagi qatorga joylashadi:

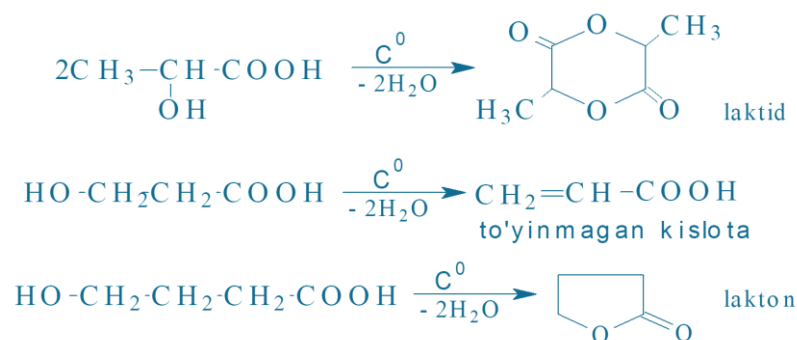


Sintetik usul bilan sut kislotada olinganda o'ngga va chapga buruvchi kislotalarning teng miqdoridagi aralashmasi hosil bo'ladi. Bu aralashma ratsemat deb ataladi.

Gidroksikislotalar galoidkislotalardan, oksokislotalardan, to'yinmagan kislotalardan olinadi. Xossalari jihatidan gidroksikislotalar ham spirtlarning ham kislotalarning xossalari namoyon qiladi. α -, β -va γ -gidroksikislotalarning bir-

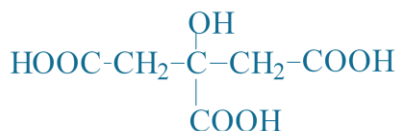
biridan farq qiladigan, o'ziga xos reaksiyasi ularni qizdirishda ko'rinadi. α -gidroksikislotalar-laktidlar, β -gidroksikislotalar-to'yinmagan kislotalar va γ -gidroksikislotalar-laktonlarga aylanadi.

Masalan:



Sut kislotasi tabiatda uch xil shaklda uchraydi. L (+) sut kislotasi birinchi marta go'sht selidan ajratib olingan. (+, -) Sut kislotasi qatiqda, tuzlangan bodringda bo'lib, uglevodlarning sut achituvchi bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi.

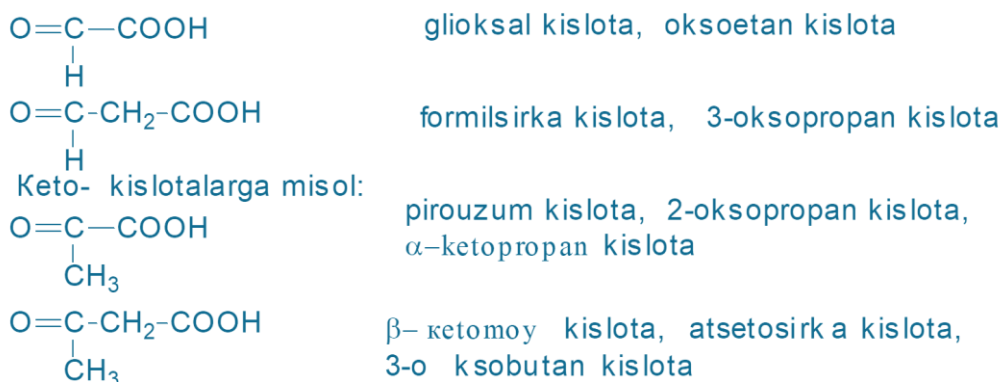
Sut kislotasi oziq-ovqat sanoatida, terilarni oshlashda va matolarni bo'yashda ishlatiladi. Olma kislotasi $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, vino kislotasi $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$ lar ham muhim gidroksikislotalardir. Olma kislotasi ham olmada, ryabinada, maxorkada bo'ladi. Vino kislotasi vinolarning achishi natijasida hosil bo'ladi. Uning kaliyli-natriyli tuzi $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$ segnet tuzi nomi bilan kimyoviy analizda va radiotexnikada ishlatiladi. Limon kislotasi



limonda, maxorkada bo'ladi, glyukozaaning maxsus bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi. Oziq-ovqat sanoatida keng ishlatiladi.

Oksokislotalar-tarkibida ham karbonil, ham karboksil guruh tutgan birikmalardir. Agar karbonil guruh aldegid guruhi bo'lsa aldegidokislotalar, karbonil guruh keton guruhi bo'lsa ketokislotalar bo'ladi.

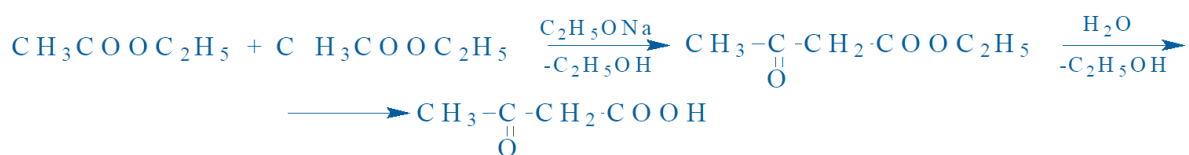
M-n, aldegid kislotalarga misol:



Bu moddalar ham karbonil birikmalar, ham karbon kislotalar kabi reaksiyaga kirishadi.

Oksokislotalar digaloidbirikmalarning gidrolizi natijasida yoki gidroksikislotalarning oksidlanishi natijasida olinadi.

β -Oksikislotalardan atsetosirka kislotasi murakkab efir kondensatsiyasi bilan olinadi:

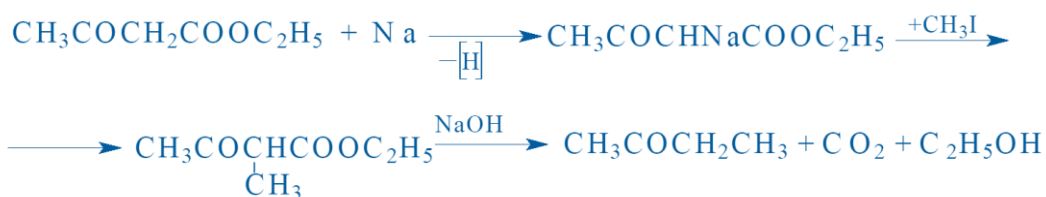


Bu kislota yoki uning efiri-atsetosirka efiri $-\text{CH}_2-$ guruhi tarkibidagi vodorodlar $>\text{C}=\text{O}$ va $-\text{COOR}$ guruhlari ta'sirida harakatchan bo'lib qoladi va ikki xil tautomerlar hosil qiladi:



Shuning uchun uning eritmalari CCl_3 eritmasi bilan kompleks hosil qilib rang beradi.

Atsetosirka efiri asosida $-\text{CH}_2-$ guruhi hisobiga alkilash, atsillash hamda dekarboksillash reaksiyalari o'tkazib juda ko'plab sintezlarni amalga oshirish mumkin



Atsetosirka efiri ishqorlar ta'sirida kislota va keton parchalanishga uchraydi.

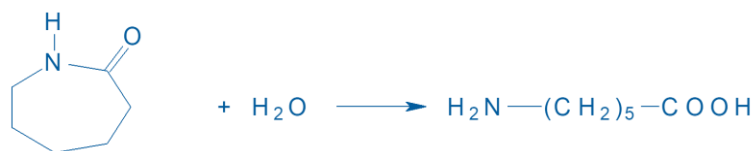
16.2. Aminokislotalar va oqsillar.

Aminokislotalar-molekulasi tarkibida ham amino- (NH_2) , ham karboksil (COOH) guruhi bo'lgan moddalardir. Oqsillar esa turli xil α -aminokislotalarning qoldiqlaridan tashkil topgan yuqorimolekulyar polipeptid birikmalardir. Oqsillar tirik hayotning asosi bo'lib murakkab tuzilishga egadir.

Aminokislotalar tarkibidagi 2 ta funksional guruhning bir-biriga nisbatan joylashishiga qarab α -, β - va γ -aminokislotalar bo'ladi. Masalan:



Aminokislotalar tarkibida asimmetrik uglerod atomi bo'lganligi uchun ularga ham optik izomeriya xosdir. Ular ham qutblangan nurni ingga (+) yoki chapga (-) buradi. D va L qatorlarga bilinadi.

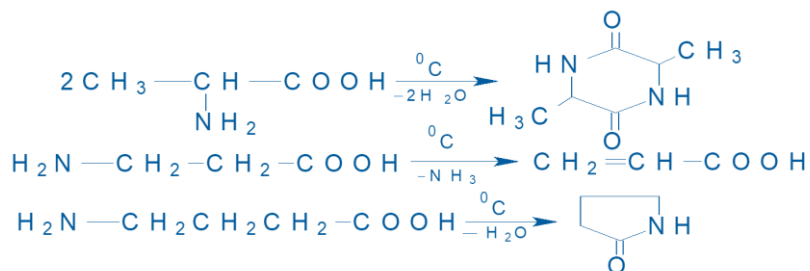


β -Aminokislotalar to‘yinmagan kislotalarga ammiak biriktirib olinadi:



α -, β -va γ -aminokislotalar bir-biridan qizdirish vaqtida qanday moddalarga aylanishi bilan farq qiladi.

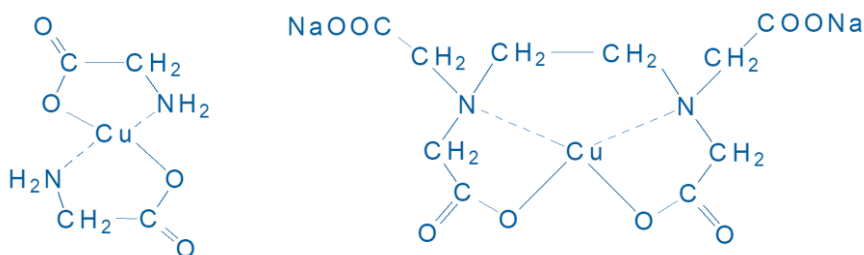
Bunda α -aminokislotalar diketopiperazinlar, β -aminokislotalar - to‘yinmagan kislotalar va γ -aminokislotalar esa laktamlar hosil qiladi:



α -Aminokislotalar qizdirilganda ochiq zanjirli oligopeptidlar yoki polipeptidlar hosil bo‘lishi mumkin. Umuman, aminokislotalar amfoter birikmalar bo‘lib, asoslar bilan ham, kislotalar bilan ham reaksiyaga kirishib tuzlar hosil qiladi. Ular aminoguruh hisobiga va karboksil guruh hisobiga alohida reaksiyalarga kirishadi. Masalan, nitrit kislota ta‘sirida α -aminokislotalar diazobirikmalarga aylanadi. Odatda bu reaksiyada aminokislota efiridan foydalaniladi:



Aminokislotalar og‘ir metallarning ionlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi, Masalan:



Suvda eruvchan komplekslar hosil qiluvchi aminokislotalar kompleksonlar deb ataladi. Eng muhim kompleksonlardan biri (trilon-B) etilendiamintetrasirka kislota dir:



Oqsillar ham amfoter xossaga ega bo‘lib birlamchi, ikilamchi va uchlamchi tuzilishga egadir. Oqsillarning polipeptid molekulasidagi α -aminokislota qoldiqlarining ketma-ketligi ularning birlamchi strukturasi deyiladi. Oqsillarning ichki (α -) va molekulararo (β -) vodorod bog‘lari hosil bo‘lishi tufayli spiralsimon tuzilishi ularning ikilamchi strukturasi deb ataladi. Silindrsimon α -

spirallarning fazoda turlicha joylashishi va makromolekula turli qismlarida S-S disulfid ko‘priklarini hosil qilishiga oqsillarning uchlamchi strukturasi deb ataladi. Bir nechta polipeptid zanjirlarning vodorod bog‘lari, ion juftlari hosil qilib birlashishi oqsillarning to‘rtlamchi strukturasi deb ataladi.

Oqsillarga biuret, ksantoprotein, millon va ningidrin reaksiyalari xosdir. Oqsillar organizmda muhim hayotiy vazifani bajaradi.

Nazorat savollari

1. Aminokislotalar necha turli bo‘ladi? Misollar keltiring.
2. α -, β - va γ -aminokislotalar bir-biridan qaysi reaksiya bilan farqlanadi?
3. Qanday aminokislotalar almashtirib bo‘lmaydigan aminokislotalar deyiladi? Ularga misollar keltiring.
4. Shtrekker-Zelinskiy usuli bo‘yicha α -aminokislotalar qanday olinadi? Reaksiya tenglamasini yozing.
5. Hidroksikislotalar tuzilishiga ko‘ra qanday bo‘lishi mumkin? Misollar keltiring.
6. Giroksikislotalarga xos bo‘lgan fazoviy izomeriyani sut kislota misolida tushuntiring.
7. Sut kislotaning D, L va R, S-hamda (+), (-) ishoralar bilan belgilanadigan izomerlarini tushuntiring.
8. Molekuladagi asimmetrik uglerod atomining soniga qarab fazoviy izomerlar necha bo‘ladi? Misollar keltiring.
9. Olma, limon, va vino kislotalarining formulalarini yozing. Ularning fazoviy izomerlarini ko‘rsating.
10. Hidroksikislotalarning olish usullariga misollar keltiring.
11. α -, β - va γ -hidroksikislotalarning bir-biridan farq qiluvchi reaksiyalarini keltiring.
12. Olma, vino, limon kislotalarining ishlatilishiga misollar keltiring.
13. Oksokislotalar tuzilishiga ko‘ra necha xil bo‘ladi. Misollar keltiring.
14. β -ketosikislotalarning alohida xossalari nima bilan tushuntiriladi?

XVII-BOB. GETEROHALQALI BIRIKMALAR.

17.1. Besh a'zoli geterohalqali birikmalar

Geterohalqali birikmalar deb, halqasi uglerod va getero atomdan tashkil topgan birikmalarga aytiladi.

Tabiatda uchraydigan birikmalar tarkibida asosan geteroatom sifatida kislorod, azot va oltingugurt atomlari ishtirok etadi.

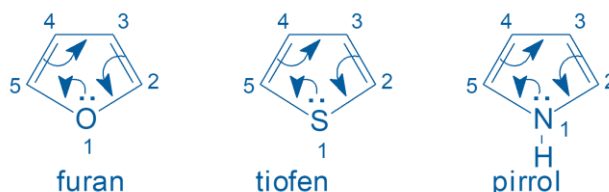
Geterohalqali birikmalar tarkibida atomlarning umumiy soni uch, to'rt, besh, olti va undan ko'p bo'lishi mumkin. Lekin eng barqaror geterohalqali birikmalar besh va olti a'zoli bo'lib, bular tabiiy birikmalar orasida keng tarqalgan.

Geterohalqali birikmalarni 1) atomlarning umumiy soniga; 2) geteroatomlar soniga; 3) halqalarning soniga qarab sinflashtiriladi.

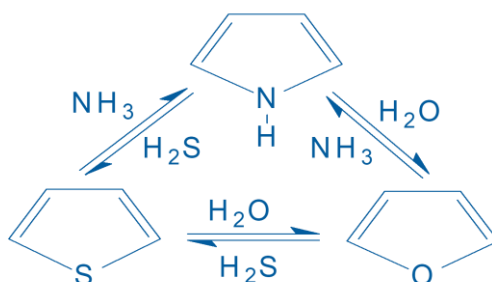
Geterohalqali birikmalarni nomlashda esa halqani tashkil qiluvchi molekula atomlarini nomerlash geteroatomdan boshlanadi.

Besh a'zoli geterohalqali birikmalar

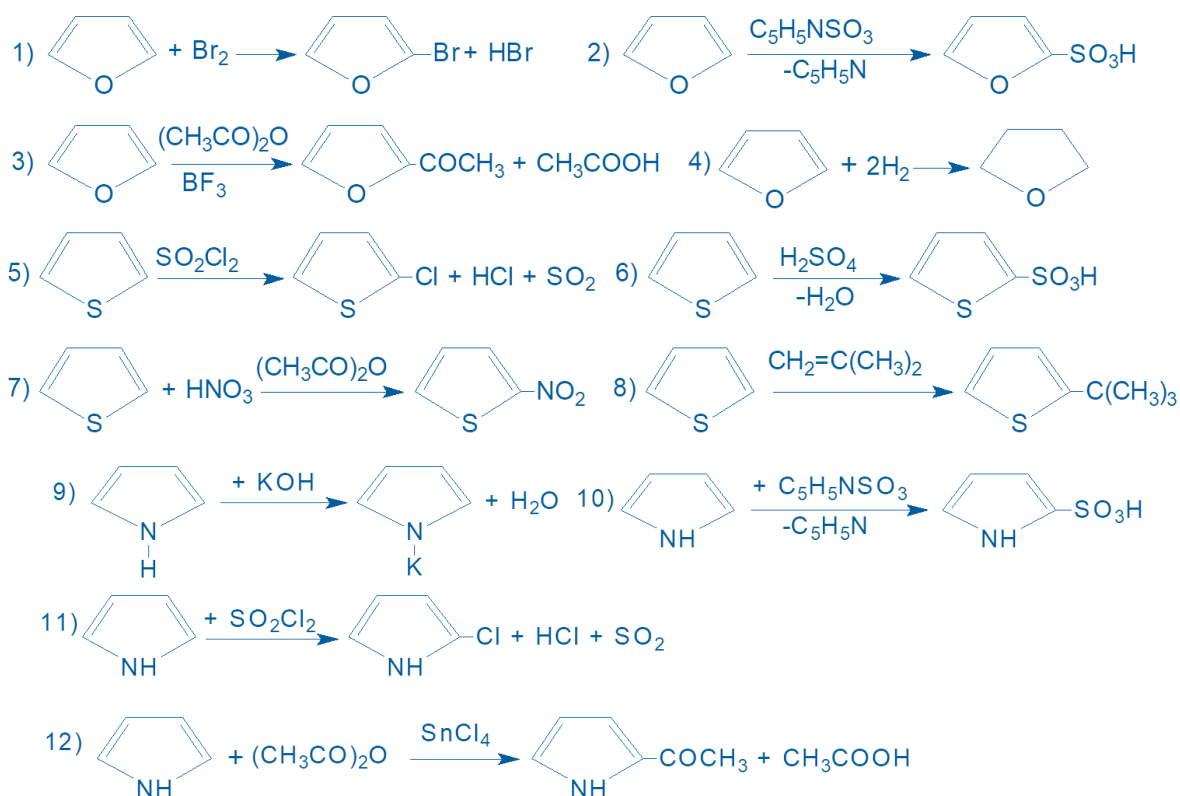
Eng muhim besh a'zoli geterohalqali birikmalar furan, tiofen va pirrol bo'lib, bularning molekulasi mos ravishda halqada kislorod, oltingugurt va azot atomiga ega:



Bu birikmalarni tuzilishi bir-biriga yaqinligini ko'rsatib turibdi. Haqiqatdan ham Yu.K.Yurev ularni bir-biriga aylanishi mumkinligini ko'rsatgan. Buning uchun u furan bug'larini vodorod sulfid yoki ammiak bilan aralashmasini Al_2O_3 dan 400-450°C da o'tkazib tiofen yoki pirrol hosil bo'lishini ko'rsatgan:

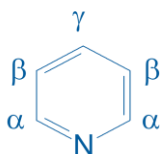


Furan, tiofen va pirrolning qo'sh bog'lari elektronlari geteroatomlarning p-elektronlari bilan ta'sirlashib, yagona π -elektronlar sistemasini hosil qiladi. Natijada bu moddalarga aromatik xususiyatni namoyon qiladi. Shuning uchun ular elektrofili o'rin olish reaksiyalariga oson kirishib (nitrolash, galogenlash va sulfolash) tegishli hosilalarni beradi:



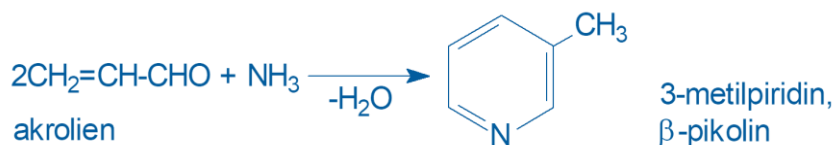
17.2. Olti a'zoli geterohalqali birikmalar.

Piridinga bitta CH guruhi azot atomiga almashgan benzol deb qarash mumkin.

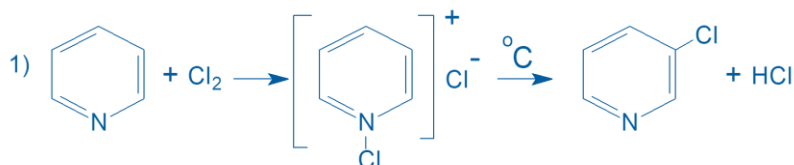


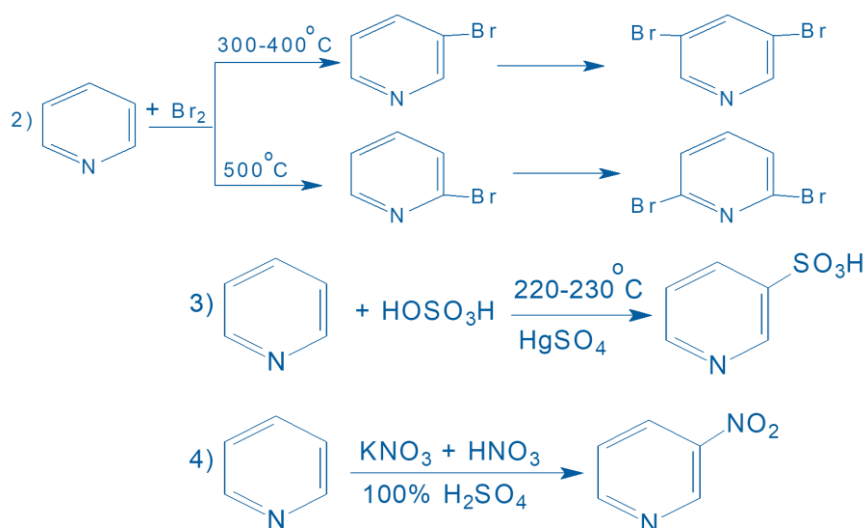
Molekulada CH₃ guruh tutgan gomologlarni pikolinlar deb ataladi.

Piridin koks olishda chiqadigan smola tarkibidan ajratib olinadi. Sintetik usulda esa u karbonil guruhi tutgan moddalarning ammiak bilan kondensatsiyalanishi natijasida olinadi:

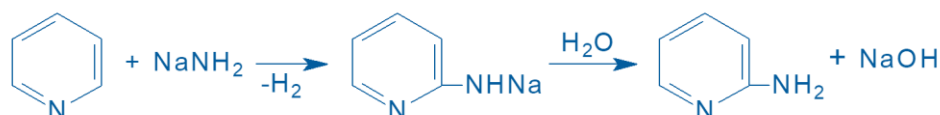


Xossalari. Piridin elektrofill, nukleofill va radikal mexanizmida o'rin almashinish reaksiyalariga kirishadi:

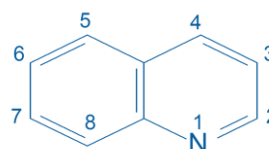




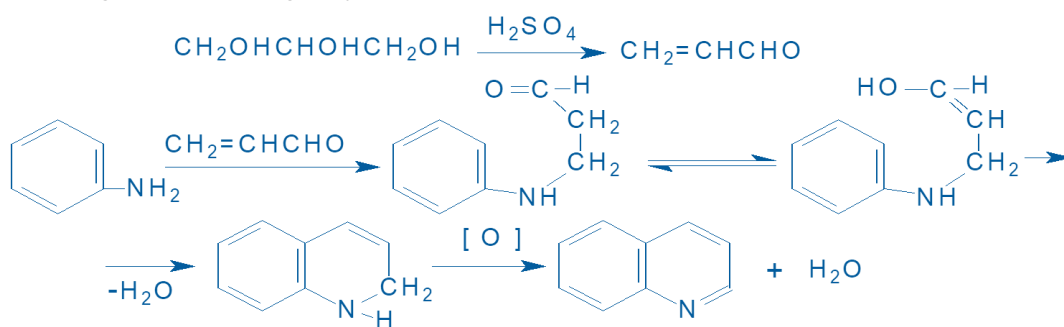
Piridinga natriy amidi ta'sir ettirib, aminopiridin olish mumkin (chichibabin):



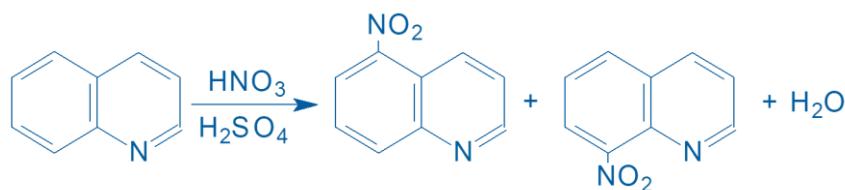
Xinolin rangsiz suyuqlik, toshko'mir smolasi hamda ba'zi neftlar tarkibida uchraydi. Formulasi:

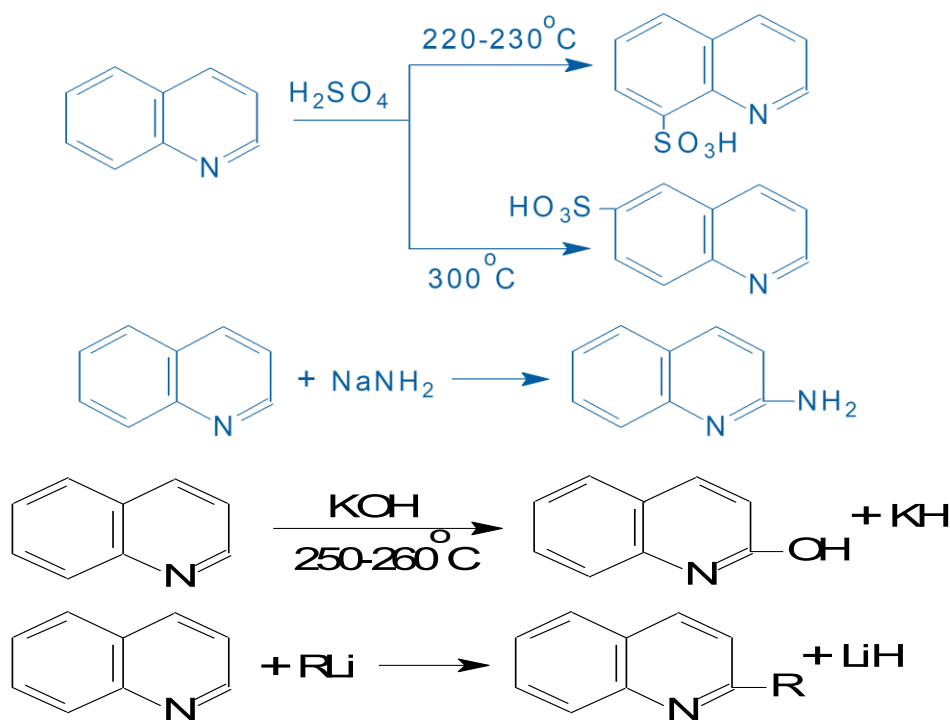


Glitserin va konsentrlangan H_2SO_4 aralashmasi nitrobenzol ishtirokida qizdirilsa, glitserin avval H_2SO_4 ta'sirida suv yo'qotib akroleinga aylanadi, so'ngra anilin bilan β -aminopropion al'degidini hosil qiladi, u esa suv molekulasini yo'qotib, degidroxinolinga aylanadi va oksidlanib xinolin hosil bo'ladi:



Xinolin piridin kabi reaksiyalarga kirishadi:





17.3. Alohida vakillari va ularning ishlatilishi

Xalq xo'jaligida begona o'simliklarni, zarur oziq-ovqat mahsulotlari olinadigan o'simliklarni zararkunandalardan (tirik organizmlardan, zararkunandalar, yovvoyi o'tlar, parazitlar, o'simliklar kasalliklariga qarshi kimyoviy kurash) ximoya vositalari – pestitsidlardir.

O'zR FA «O'simlik moddalari kimyosi» institutida biologik faol pestitsidlarni (lotincha pestisis- ablash, va caedo- o'ldiraman) olish va ularning xossalarini o'rganish bo'yicha bir necha yillardan buyon ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Pestitsidlarning ko'p qismi qishloq xo'jaligida o'simliklarni kimyoviy himoya qilishda ishlatiladi. Shuningdek, turli yuqumli kasalliklarni asoschisi bo'lgan bakteriyalarni yo'q qilishda, inshootlardagi va omborlardagi zarali tirik organizmlarni (kalamush, sichqon, kanno, suvarak, chivin, pasha va turli zararli hasharotlar) yo'qotishda ishlatiladi. Bu kabi kimyoviy ximoya vositalari insonlarning sog'lom hayot faoliyatida, dalada etishtiriladigan mahsulotlarning unumdor bo'lishida katta ahamiyatga egadir.

Turli tirik organizmlarga o'ziga xos ta'sir qilish xususiyatiga qarab pestitsidlarning quyidagi guruhlar mavjud:

Fungitsid va bakteritsidlar - o'simtalar va bakteriya kabi tirik organizmlarga nisbatan faol moddalardir. Zamburug' kasalligini yo'qotishda ishlatiladi. Qishloq xo'jaligida hosildor o'simliklarni kasallanishiga qarshi kurashda ishlatiladi. Bakteritsidlar toksik moddalar bo'lmagani uchun konservalash sanoatlarida (masalan, pentaxlorfenol), tibbiyotda va boshqa sohalarda ishlatiladi.

Insektitsidlar - zarur pestitsidlar hisoblanadi. Ular zararkunanda-lar va ularning lichinkalarini yo'qotishda ishlatiladi.

Repellentlar – insektitsidlardan farq qilib, ular zararkunandalarni faqat qo‘rqitish xususiyatiga ega (masalan: pasha, chivinlarni).

Gerbitsidlar va defoliantlar - o‘simliklarga ta’sir qiluvchi pestitsidlardir. Gerbitsidlar begona o‘simliklarga qarshi ishlatiladi. Defoliantlar o‘simlik bargini tushirishda (paxta terishni osonlashtirishda) ishlatiladi.

Zootsidlar - issiq qonli zararkunandalar (kalamush, sichqon, ko‘rsichqonlar) ga qarshi ishlatiladi.

Pestitsidlarga bo‘lgan asosiy talab – o‘ta ehtiyotkorlik bilan tanlab va me‘yorida ishlatishdir. Chunki gerbitsidlarni me‘yorida ishlatish kerakli o‘simliklardan olinadigan mahsulot unumdorligiga ijobiy ta’sir qiladi. Shuningdek, pestitsidlarlarga qo‘yiladigan asosiy talablardan biri shuki, ularning (toksikligiga) zaharlilik darajasi tirik organizm- odamlar, parrandalar va uy hayvonlariga nisbatan deyarlik kam bo‘lishi kerak. Pestitsidlar ichida bir qancha organik birikmalar mavjud. Ularga xlorli, azotli va oltingugurt saqlagan birikmalar, shuningdek fosfor kislotalari hosilalari kiradi. Eng ko‘p tarqalgan pestitsid moddalarga halqali organik birikmalarning galogenli hosilalari, triazinlar, karbamidlar, fosforoorganik birikmalar, nitrillar va boshqalar kiradi. Hozirgi vaqtda bu birikmalarning turlari juda ham oshib bormoqda. Chunki bu birikmalarning bir turini uzoq vaqt ishlatish natijasida organizmda shu moddalarga moslanuvchanlik immuniteti yuzaga keladi. Shu maqsadda ularning boshqa turlarini yaratish zaruriy choralar hisoblanadi.

Gerbitsidlar.

Gerbitsidlar (gerbitsid lotincha so‘z bo‘lib, herbo- o‘simlik va caedo- o‘tlarni nobud qiluvchi degan ma‘noni bildiradi) – begona yovvoyi o‘tlarni yo‘qotishda o‘simliklarga purkab (eritmalari), changlatib (quruq moddalari) yoki tuproqqa solib ishlatiladigan kimyoviy moddalardir. Yalpi ta’sir qiluvchi gerbitsidlar bor. Temir yo‘l ko‘tarmalarida va aerodromlarning uchish va qo‘nish yo‘laklarida hech qanday o‘simlik bo‘lmasligi kerak. Chunki bu avariya holatlariga sababchi bo‘lishi mumkin. Shuning uchun bunday sharoitlarda shu kabi gerbitsidlar ishlatiladi. Qishloq xo‘jaligida esa tanlab ta’sir qiluvchi, begona o‘tlarni yo‘qotib madaniy o‘simliklarni nobud qilmaydigan va o‘shishiga ta’sir qilmaydigan gerbitsidlar zarur bo‘ladi. Masalan shunday moddalardan biri diuron moddasining 1,2-1,6 kg miqdori (mochevinaning hosilasi) dalani begona o‘tlardan bir davomida saqlaydi. Gerbitsidlar ta’sir qilish qobiliyatiga ko‘ra 3 xil bo‘ladi: sirtidan, singib va ildizdan ta’sir etadigan turlari mavjud.

Insektitsidlar.

Zararli hasharotlarni qirish uchun ishlatiladigan moddalar. Bunday hasharotlar insonning eng ashaddiy dushmani ekanligi qadimdan ma‘lum. Zararli hasharotlar nobud qilgan g‘allaning miqdori dunyo bo‘yicha yiliga millionlab tonnani tashkil etadi. Bularga qarshi kurashish uchun insektitsidlar kerak bo‘ladi (lotincha «insektum» -hasharot, «tsaedo»- o‘ldiraman degan ma‘nolarni anglatadi).

Insektitsidlar kukun, suyuqlik, emul’siya, suspenziya va aerozol holida qo‘llaniladi. Zararli hasharotlarga ta’sir ko‘rsatish xarakteriga qarab, insektitsidlar ichak, nafas, teri (kontakt insektitsidlar), ildiz va barg orqali (sistemali insektitsidlar) ta’sir qiluvchilarga bo‘linadi. Ichak orqali ta’sir qiluvchi

insektitsidlar zararkunandalar organizmiga og'izdan tushadi; nafas orqali ta'sir i insektitsidlar (fumigantlar) esa hasharotlarning nafas yo'lidan, teri orqali ta'sir qiluvchilar esa terisidan kiradi. Eng samaralisi o'simlik orqali ta'sir qursatadigan sistemali insektitsidlardir. Ular oziq moddalar bilan birga ildiz va barg orqali so'rilib, o'simlikning o'zini hasharotga nisbatan zaharli qilib qo'yadi. Masalan, metilmerkaptfos va fosfamid shular jumlasidandir.

Gerbitsidlar ta'sir qilish xususiyatiga qarab 2 guruhga bo'linadi:

1. Selektiv ta'sir qiluvchi – ma'lum zararli o'simlikka tanlab ta'sir qiluvchi birikmalar.
2. Yoppasiga ta'sir qiluvchi birikmalar, masalan, botqoqliklardagi va qo'nish maydonlaridagi o'suvchi o'simliklarni yo'qotuvchi moddalar.

Pestitsidlarga qo'yiladigan talablar:

1. Odamga va uy hayvonlar va parrandalarga nisbatan xavfsizligi va zararli tirik organizmlarga (o'simlik va hayvon) nisbatan faolligi.
2. Ishlatilgandan so'ng bezarar moddalarga oson parchalanib ketishi (metabolizm) kerak.

Moddalarning o'rtacha zaharlilik darajasi LD₅₀ (O'ZD) kattaligi bilan belgilanadi. O'ZD – bu ma'lum preparatning 1 kg tirik organizmni zaharlab o'ldirish ta'sirining 50% ga teng qiymatidir. Masalan, LD₅₀ =1 mg/kg tirik organizm bo'lsa, ular o'ta yuqori zaharli ta'sir qiluvchi moddalardir.

LD₅₀ mg/50 - 100 kg bo'lsa yuqori zaharli moddalar

LD₅₀ mg/ 200 – 1000 kg bo'lsa o'rta zaharli moddalar

LD₅₀ mg/ 1000 ≤ kg bo'lsa kam zaharli moddalardir.

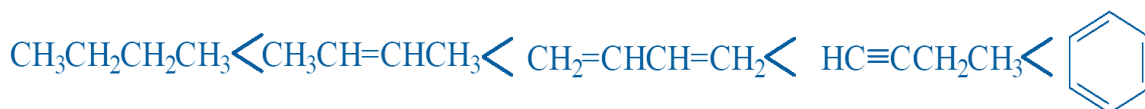
O'simliklar organizmida kimyoviy moddalar vaqt o'tishi bilan o'z tuzilishini o'zgartiradi. Bu holat– metabolizm deyiladi. Masalan, agar dastlabki modda benzol bo'lsa, o'zgarishdan hosil bo'lgan moddalar (fenol, xinon kabilar) metabolitlar deyiladi.

3. Pestitsidlar saqlanayotgan idishlarga ta'sir qilmaydigan, yonmaydigan, portlamaydigan bo'lishi kerak. Ular quyidagi shaklda bo'lishi kerak: a) kukun (dispersligi yuqori) holatda; b) granula (sharsimon) holatda; v) suvli eritma holatda.
4. Pestitsidlar suvda eruvchan bo'lishi kerak. Masalan, suvda erimaydigan pestitsidlar suvda eriydigan polimerlar bilan suvli eritma hosil qiladilar.
5. Ular aerezollar va tuman holatida bo'lishi kerak.

Uglevodorodlarning pestitsidlar sifatida ishlatilishi

Uglevodorodlarning turli aralashmalari pestitsidlar sifatida ishlatiladi. Ularning molekulyar massasi oshishi bilan ularning biologik faolligi oshib boradi. Tarmoqlangan zanjirga ega bo'lgan uglevodorodlar normal uglevodorodlarga nisbatan faolligi yuqoridir. Shuningdek, tarmoqlanganlarining metabolizmi ham osonroqdir.

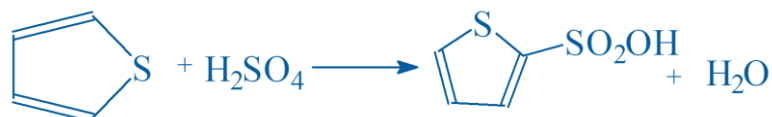
Qo'shboq ko'paygan sari ham biologik faollik oshib boradi:



biologik faollik oshib borish qatori →

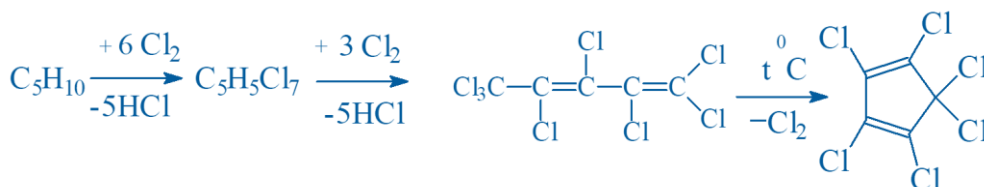
Quyidagi uglevodorodlar aralashmalari pestitsidlar sifatida ishlatiladi: - xom neft'; - izoparafinar aralashmasi (pestitsidlar bilan aralastirib sepishda).

Agar uglevodorodlar (neftda) tarkibida kontseragen birikmalar bo'lsa ularni pestitsid sifatida ishlatish xavflidir. Tarkibida tiofen bo'lsa uni yo'qotish kerak bo'ladi. Buning uchun unga sulfat kislotasi ta'sir ettiriladi va suvda eruvchan bo'lgan sulfokislotasi olinadi:

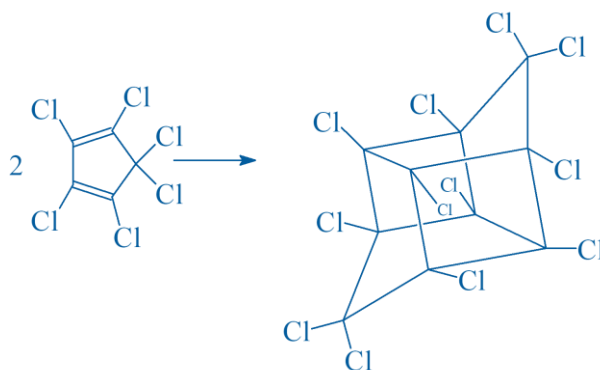


Hosil bo'lgan moddani pestitsid sifatida ishlatsa bo'ladi. Neft tarkibida keraksiz moddalarni fraksiyalarga haydab olish natijasida ajratib olinadi. Bu fraksiyalarning uglevodorodli pastroq haroratda qaynaydigan suyuq qismi zararli begona o'simliklarni dala maydonidan yo'qotishda ishlatilsa, moy qismi metro, tramvay, poyezd yo'llarida ishlatiladigan shpalalarga yuttirishda (suvga qarorli bo'lishi uchun) ishlatiladi.

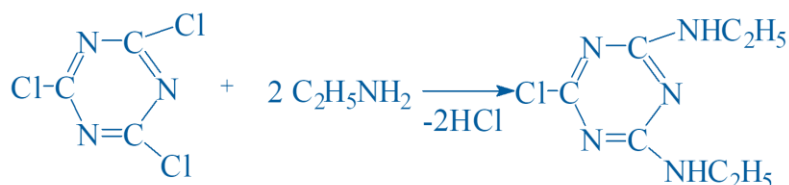
C_5Cl_6 –geksaxlorciklopentadiyen. Siklopentadiyenni 2 bosqichli xlorlash reaksiyasida hosil bo'ladi:



Bu mahsulotdan esa MIREKS nomli insektitsid olinadi:

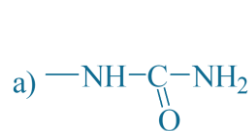
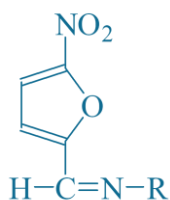


Simazin – samarali gerbitsid bo'lib, u sianurxloridi va quyi uglevodorod zanjiriga ega bo'lgan birlamchi aminlardan, masalan, etilamindan olinadi:

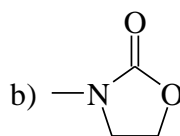


Furfurol hosilalari kuchli bakteritsidlar hisoblanib, tibbiyotda va veterinariyada ishlatiladi. Bularga furatsilin, furazolidon va furadonin kiradi.

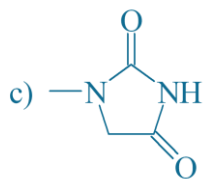
Umumiy formulasi: R= bu yerda:



furatsilin;



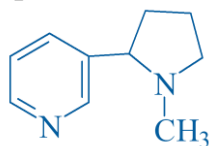
furazolidon;



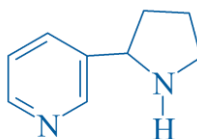
furadonin

Nikotin – tabaka hidi keluvchi rangsiz moy bo‘lib, 246°C da qaynaydi, suvda eriydi. U tabaka sanoati chiqindisi. Toza holda 1828- yilda olinib, 1893- yilda tuzilishi aniqlangach, uni toza holda 1904- yilda birinchi marta sintez qilingan. Asab faoliyatini karaxt qilib qon bosimini oshiradi. Kam miqdorda asabni qo‘zg‘atadi. U insektitsid sifatida ishlatiladi.

Anabazin – rangsiz moy bo‘lib, 276°C da qaynaydi. O‘simlikdan olinadi. Kuchli ta‘sir qiluvchi insektitsiddir.



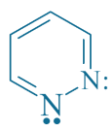
nikotin



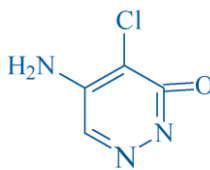
anabazin

Piridazin – kuchsiz hidli suyuqlik, -8°C da suyuqlanadi, 208°C da qaynaydi va u suvda eriydi. Uning hosilasi eng kerakli gerbitsid hisoblanadi.

Fenazon (piramin) – rangsiz kristall modda bo‘lib, 200°C da suyuqlanadi. U dixlormaleinaldegid kislotasi va feingidrazindan olinadi. Bu modda shakarqamish yetishtirish maydonidagi barcha zararkunandalarni samarali yo‘qotuvchi gerbitsiddir.



piridazin



fenazon

Akaritsidlar – [grekchadan akari – kana, lotincha caedo – o‘ldiraman] – kimyoviy faol modalar bo‘lib, qishloq xo‘jaligi o‘simliklari va hayvonlar zararkunandalari bo‘lmish kana, kolorado qo‘ng‘izi, chivinlar kabilarni yo‘qotishda ishlatiladi.

Algitsidlar – [lotincha alga – dengiz o‘ti, o‘simligi va caedo – qiraman, o‘ldiraman], gerbitsid moddalar bo‘lib, suv saqlanadigan joylarda, katta kanallarda suv o‘tlarini yo‘qotishda ishlatiladi.

Antiseptiklar – [anti – va grekcha ceptikōs- yiringlagan], yara yiringlashining oldini olish va infeksiyalangan yerni biologik faol moddalar ta‘sirida davolash (1867- yilda ingliz olimi Jorj Lister tomonidan taklif qilingan).

Desikantlar – [lotincha desicco- quritaman], pestitsid moddalar bo‘lib, o‘simliklarni quritishda ishlatiladi. Bu esa mahsulotni yig‘ib olishni yengillashtiradi. Bunday moddalar paxta, guruch, kartoshka kabilarni desikatsiyalashda ishlatiladi.

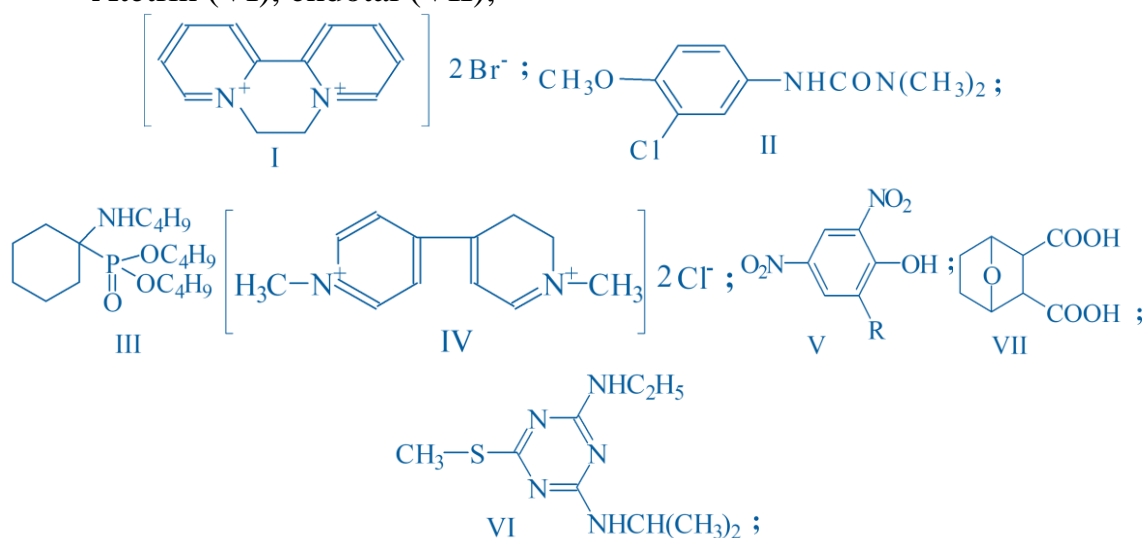
Defoliantlar – [de- va lotincha folium – barg], pestitsid moddalar bo‘lib, hosildor o‘simliklar bargini yig‘im-terimdan avval quritib tushirib yuborishda ishlatiladi. Masalan, paxta defoliyatsiyasi.

Zootsidlar –[zoo- va lotincha caedo – o‘ldiraman so‘zlari], pestitsid birikmalar bo‘lib, asosan kemiruvchi umurtqa pog‘onalilarga (rodentsidlar, ratitsidlar) qarshi va zarar keltiruvchi qushlarga (avitsidlar) qarshi ishlatiladi.

Insektitsidlar – [lotincha insectum – zararli hashorot va caedo - o‘ldiraman], qishloq xo‘jaligi o‘simliklar zararkunandalariga qarshi ishlatiladigan kimyoviy faol moddalar. Bularga antifidantlar (repellentlar), attraktantlar (lotincha attraho – o‘zimga tortaman, zararkunandalarni o‘zining hidiga rom qilib qo‘yuvchilar), xemesterilizatorlar (pestitsid modda) kiradi.

Defoliant moddalar sifatida ba’zi gerbitsidlar boshqa moddalar bilan birgalikda ishlatiladi. Masalan:

- dikvat-dibromid (reglon, I) bilan $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$;
- metoksiuron (purivel, II) va buminafos (III);
- parakvat-dixloridi (IV);
- DNOK (V, R= CH_3), dinoseb (V, R= $CH(CH_3)C_2H_5$);
- Atetrin (VI), endotal (VII);

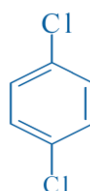
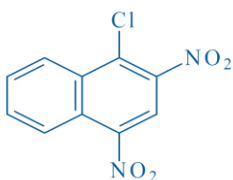
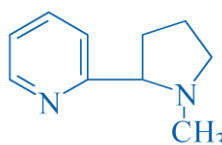
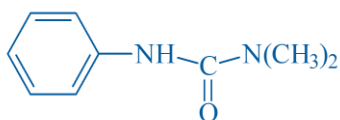


Bularning ishlatilish me‘yori: 0,4 – 0,6 kg/ga. Eng yaxshi usul aviatsiyadan foydalanib, suvli eritmalarini yoki dispers kukunini sepish yuqori samarali natijalarni beradi.

Defoliantlar – bularning ta’sirida o‘simliklarda tabiiy o‘shishni boshqaruvchi – etilenning jadal hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Bu esa barglarni o‘simlik taansidan ajralib tlashtiradi. Bularga gidrel (I), foleks (C_4H_9S)₃P, butifos (C_4H_9S)₃PO, 2-xloretilfosfon kislotasi (etefon) $ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2$, natriy xlorati va borati, kakodil kislotasi $(CH_3)_2As(O)(OH)$, kal’tsiy tsianid CaCN, dimetipin (II) kabilar misol bo‘ladi:

4. Benzol va piridin xossalari solishtirib, o'xshashlik va farqlarini ko'rsating.

1. Pestitsidlar qanday moddalar va ularning turlari necha xildan iborat?
2. Gerbitsid, akaritsid, zootsil, fungitsid – kabi moddalar nimalarga qarshi ishlatiladi?
3. Repellent, desikant, algitsid va bakteritsidlarga misollar keltiring, ular nima uchun ishlatiladi?
4. Defolyant, desikant, feromoglar qanday moddalar, ular nimalarga qarshi ishlatiladi?
5. Galoid-, nitro-, amino- va gidroksi- guruhi tutgan birikmalarning pestitsid faolligi nimadan iborat?
6. Karbonil birikmalar va karbon kislotalar va ularning hosilalari pestitsid sifatida qanday maqsadlarda ishlatiladi?
7. Quyidagi formulalari keltirilgan pestitsid birikmalarni nomlang va ularni pestitsidlarining qaysi guruhlariga kirishini aniqlang:



8. Pestitsidlarning o'rtacha zaharlilik darajasi (LD_{50}) va ularning metabolizmi nimani bildiradi?

9. Quyida nomlari keltirilgan birikmalarning tuzilish formulalarini yozing.

a) α -metilfuran

b) 2-brom-4-metilfuran

v) furfurol

g) 5-nitrofurfurol

d) N-metilpirrol

e) α -tيوفensulfokislota

10. Pirrol, tiofen va furanning aromatiklik xossalari tushuntiring.

11. Pirrol, tiofen va furanning gidrogenlanish reaksiyalarini yozing.

12. Furan, pirrol va tiovanni nitrolash, atsetillash va bromlash reaksiyalarini yozing.

XVIII-BOB. UGLEVODLAR.

18.1. Monosaxaridlar

Tirik tabiatda keng tarqalgan biopolimerlardan biri uglevodlardir. Ular hujayra tuzilishida va hayotiy jarayonlarda faol ishtirok etadi. Uglevodlar o'simlik tarkibiy qismining 80-90% ini tashkil qiladi. Hayvon va odam organizmida ularning miqdori kam bo'ladi. Eng ko'p uglevodlar jigarda (5-10 %), skelet mushaklarida (~0,5 %) va bosh miyada (0,2 %) uchraydi.

Uglevod C, H, O atomlaridan tashkil topgan bo'lib, ular tarkibidagi vodorod va kislorodning o'zaro nisbati xuddi suv molekulasiga o'xshash, ya'ni 2:1 bo'ladi. Uglevodlarning tarkibi $(CH_2O)_n$ lardan iborat bo'lib, uglerodning gidrati degan ma'noni beradi. Lekin ba'zi uglevodlarning tuzilishi ko'rsatilgan formulaga mos kelmasligi aniqlangan. Ularga bundan 100 yil ilgari berilgan nom to'g'ri bo'lmasa ham, fanda shu davrgacha ishlatilmoqda. O'tgan asrning 20-yillarida ularga gletsid degan nom berilgan edi. Lekin bu nom fanda o'z o'rnini topgani yo'q.

Uglevodlarning strukturasi organik kimyoda keng bayon qilingan bo'lsa ham, biz ularning tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalarini biokimyog'oyasi asosida qisqacha talqin qilishga harakat qilamiz.

Uglevodlar tarkibida kichik molekulyar massadan bir necha millionga boradiganlari bor. Tarkibidagi qandlarning soniga qarab, ular: monosaxaridlar, oligosaxaridlar va polisaxaridlarga bo'linadi.

Monosaxaridlar oddiy qandlardir. Ular struktura bo'yicha bitta birlikdan iborat bo'lib, gidrolizga uchramaydi. Monosaxaridlar - poligidroksialdegidlar yoki poligidrooksi-ketonlardir.

Oligosaxaridlar tarkibida 2 dan 10 gacha monosaxarid qoldig'i bo'lib, ular glikozid bog'lari orqali bog'lanadilar. Polisaxaridlar monosaxaridlardan tashkil topgan yuqori molekulyar moddalar. Ularning polimerlanishi 10 ta monosaxaridlarnikidan yuqori bo'lib, o'zaro glikozid bog'lari orqali bog'lanadilar.

Uglevodlar vazifasi. Uglevodlar biosferada tarqalgan eng ko'p organik birikmalardir. Ular o'simlik va hayvon organizmlarida ikki katta vazifani bajaradilar:

- Uglevodlar oqsil, nuklein kislotalar, yog'lar va boshqa moddalar sintezida zarur bo'lgan uglerod manbaidir.
- Organizm energiyasining 70 % i uglevodlar hisobiga hosil bo'ladi. 1 gramm uglevod oksidlanganda $\approx 16,9$ kDj energiya ajraladi.

Uglevodlarning yana boshqa vazifalari ham mavjud :

- Ular zaxira vazifasini o'taydilar, jumladan, kraxmal va glikogin glyukozaning vaqtinchalik saqlanadigan deposi hisoblanadi.
- Sellyuloza va boshqa polisaxaridlar o'simlik uchun mustahkam poydevor hisoblanib, ular oqsil, lipid bilan kompleks holda, biomembrana tarkibida strukturalik vazifasini bajaradi.
- Geteropolisaxaridlar biologik surtkich moddalar bo'lib, ularga oshqozon ichak yo'llarida, burun, quloq, bronx va traxeyalardagi shilimshiq moddalar kiradi.

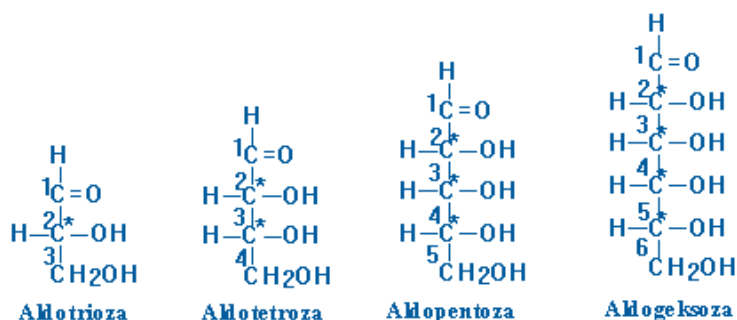
- Uglevodlarning yuqoridagi vazifalaridan tashqari, yana spetsifik vazifalari ham bor - gibril (kompleksli) molekulalar, jumladan glikoprotein va glikolipidlarni hosil qiladilar. Glikoproteinlarni hujayralar bir-birini sezishda markerli, spetsifik antennalik, qon guruhlarni ajratishda, retseptorlik, katalitik kabi qator vazifalari borligi aniqlangan.

Monosaxaridlar monozalar deyiladi. Kimyoviy tarkibi bo'yicha ular poligidroksialdegidlar yoki poligidroksiketonlardir. Monosaxaridlar tarkibida

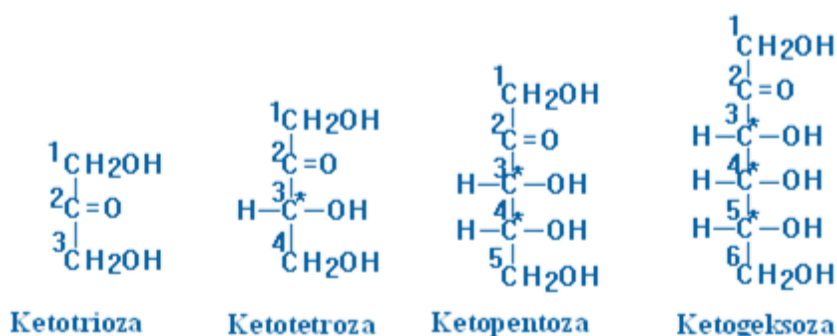
aldegid guruhi $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)$ bo'lganligi uchun, ularni aldozalar yoki keto (-C=O) guruhlarni tutuvchilarini esa ketozalar deyiladi.

Sodda uglevod tarkibida ikkitadan kam bo'lmagan gidroksil va bittadan karbonil (aldegid yoki keton) guruhlarni tutadilar. Demak, sodda uglevod uchta uglerod atomidan tuzilgan. Monosaxaridlardagi uglerod atomining soniga qarab, ular triozalar, tetrozalar, pentozalar, geksozalar deb ataladi. Monosaxaridlar tarkibida oltita uglerod atomi va aldegid guruhi bo'lsa, ularni aldogeksozalar, yoki ular keto guruhini tutsalar, ketogeksozalar deb ataladi:

ALDOZALAR

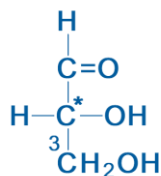


KETozALAR

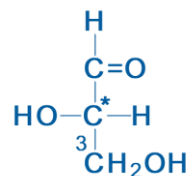


Keltirilgan monosaxaridlar chiziqli aldoza yoki ketozalar Fisher proeksiyasining formulasidir. Yulduzchalar bilan belgilangan atomlarni assimetrik deb atalib, bunday atomlar o'zlarida to'rt xil atom yoki guruhlarni tutadilar. O'zlarida assimetrik uglerod atomlarini tutgan moddalar fazoviy izomeriyalarga – stereoizomerlar yoki optik izomerlarga ega bo'lgan birikmalar bo'ladi. Stereoizomerlar 2^n ga teng bo'lib, bu yerdan – assimetrik atomlar soni. Misol uchun, aldogeksozaning umumiy formulasi $C_6H_{12}O_6$ bo'lib, tarkibida to'rtta assimetrik atomlar mavjud, ularning stereoizomerlari 16 holatiga ega, shulardan 8 tasi D - qatorga, va yana 8 tasi esa L qatorga mansubdir.

Eng oddiy monosaxarid hisoblangan glitserin aldegid molekulasida bitta assimetrik uglerod atomi bo‘lib, uikkita, ya’ni o‘ngga (+) va chapga (-) buruvchi izomer hosil qiladi:



D(+)-glitserin aldegid

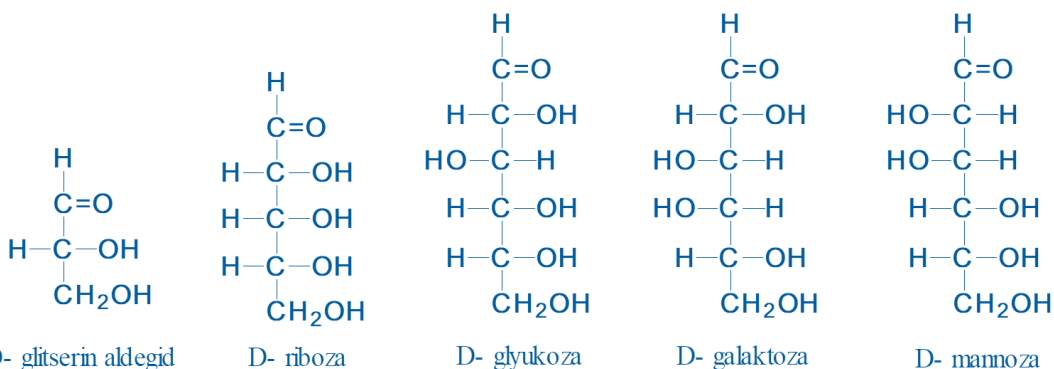


L(-)-glitserin aldegid

Izomerlarning o‘ng yoki chapga burish xususiyatiga qarab emas, balki karbonil (aldegidyokiketon) guruhidan eng uzoqda joylashgan assimetrik uglerod atomidagi H- va OH- guruhlarning joylashishiga qarab belgilanadi. Tabiatda uchraydigan monosaxaridlar D qatorga mansub bo‘ladi.

Monosaxaridlarning stereoizomerlaribir – birlaridan fizik-kimyoviy va biologik xususiyatlari bilan farq qiladi.

ALDOZALAR

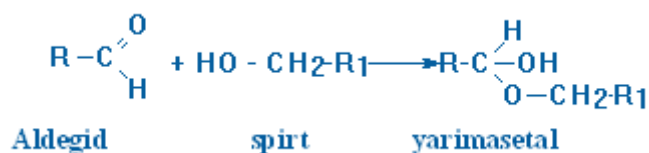


KETozALAR

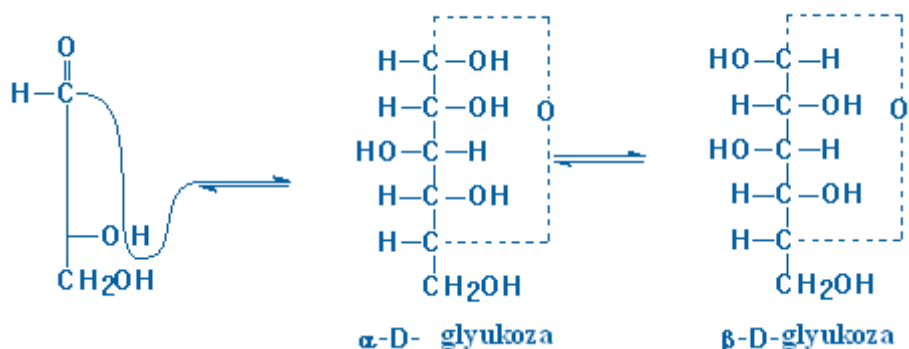


Tirik organizmda uchraydigan monosaxarid – aldoza va ketozalar bir-birlariga fermentlar orqali o‘tadilar. Monosaxaridlarning aldegid va keton shakllari hamma vaqt ham aldegid yoki ketonlarga xos reaksiyaga kirishmaydi. Ularning bu xususiyati monosaxaridlarning yana boshqa shakllari ham mavjudligini bildiradi. Bu g‘oya keyinchalik tajribalarda tasdiqlangan.

Monosaxaridlarning halqali shakllari ular tarkibidagi aldegid guruhi bilan biror OH- guruhi o‘rtasida hosil bo‘ladigan yarim atsetal bog‘lar odatda, aldegidlar bilan spirtlarorasida boradigan reaksiyalar natijasida hosil bo‘ladi:



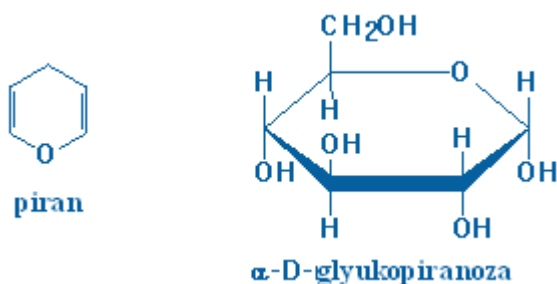
Shunda birinchi uglerod atomi bilan molekulaning quyi qismidagi atomlar kislorod ko‘prigi orqali birikadi va yana bir qo‘shimcha assimetrik uglerod vujudga keladi. Bu strukturaga muvofiq, birinchi uglerod atomi ham assimetrik bo‘lganidan, uning atrofida H va OH ikki xil joylanishi mumkin. Hosil bo‘lgan izomerlar esa α va β shakl ko‘rinishida belgilanadi.



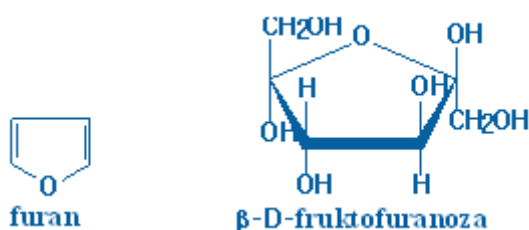
C₁-C₅ bog‘lar ulanib, halqali yarim atsetalning hosil bo‘lishi

Nalqali shaklning kelib chiqishi karbonil guruhining gidrotatsiyasi va hosil bo‘lgan gidroksil bilan 5- yoki 4- uglerod atomidagi gidroksil guruhidan suv ajralib, shu atomlar orasida kislorod ko‘prigining hosil bo‘lishiga bog‘liq.

Yuqorida aytilgan yo‘l bilan hosil bo‘lgan halqa piranlarning hosilasi bo‘lib, glyukoza ning piran shakli deb ataladi. Glyukoza ning piranoza shaklini yozishda V. Xeorsning istiqbolida ko‘rinadigan formulalaridan foydalaniladi.



Geksozalar olti a‘zoli halqalar bilan bir qatorda besh a‘zoli halqalar ham hosil qiladi. Bunday halqalar furan hosilalari bo‘lib, geksozalar furanoza nomi bilan ataladi.

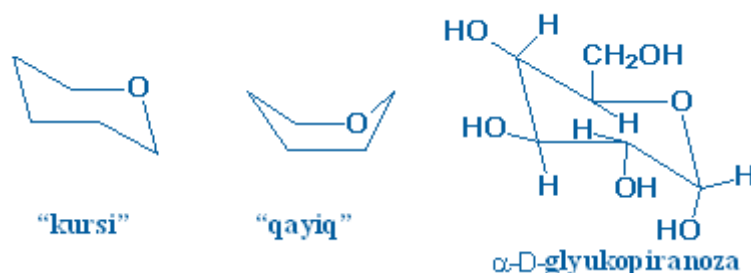


Organizm da uchraydigan monosaxaridlarning aksariyati piranoza shaklida bo‘lib, ketozalar esa furanoza holida bo‘ladi.

Monosaxaridlardagi birinchi uglerod atomidagi OH- guruhini glikozid gidroksili deb ataladi. Bu guruh eng faol bo‘lib, monosaxaridlarning murakkab efirlari aynan shu guruh orqali hosil bo‘ladi.

Toza holdagi α -glyukoza suvda eritilgan vaqtida avval shu birikmaga xos bo‘lgan nurni solishtirma burish darajasiga teng bo‘ladi. Vaqt o‘tgandan keyin turg‘un holatga o‘tadi. Xuddi shunga o‘xshash β -D glyukoza nurni solishtirma burish darajasi, avval $+17,5^{\circ}\text{C}$ bo‘lsa, ma‘lum vaqtdan keyin $+52,5$ ga teng bo‘ladi. Monosaxaridning bu xususiyati mutoratatsiya deyiladi. Mutoratatsiya hodisasi monosaxaridlarning turli shakllari borligi va ular o‘rtasidagi muvozanat holatini ifodalaydi.

Yuqorida keltirilgan monosaxaridlarning struktura formulalari, undagi atomlarning fazoviy joylashishlarini to‘liq aks ettirmaydi. Tabiatda piranoz halqalilar tekis bo‘lmasdan, balki turli geometrik shaklda mavjud bo‘lishi mumkin, ularni konformatsion izomerlar deb ataladi. Piranoz halqa 6 xil "qayiq" va ikki xil "kursi" shaklda bo‘lishi mumkin. Tabiiy uglevodlar ko‘proq "kursi" shaklda bo‘lishlari kuzatilgan.

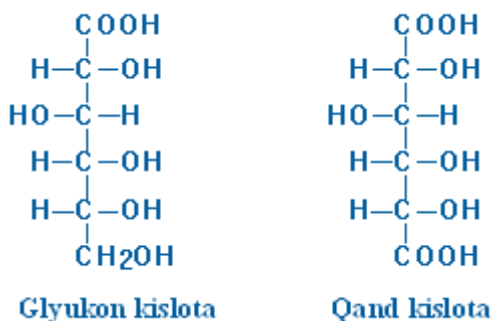


Monosaxaridlarning fizik-kimyoviy xossalari

Ular polifunksional birikmalar bo‘lib, eritmalarda karbonil guruhi, spirt va yarim atsetaldagi gidroksillarni uchratish mumkin. Shu monosaxarid guruhlarining har biri alohida kimyoviy reaksiyalar bilan xarakterlanib, oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etadi.

Aldozalar oksidlanganda quyidagi uchta kislotalar sinfi hosil bo‘ladi: aldona, aldaron va alduronlar. Aldona kislotalar kuchsiz oksidlovchi va fermentlar ishtirokida C-1 karboksil guruhini oksidlanishidan hosil bo‘ladi. Jumladan, glyukozadan glyukon kislotasini, mog‘or zamburug‘lari glyukoza eritmasida paydo qilishini kuzatish mumkin.

Oksidlovchilar kuchli bo‘lsa, faqat aldegid guruhi emas, balki birlamchi spirt gidroksili ham oksidlanib, glyukozadan qand kislotasi hosil bo‘ladi.

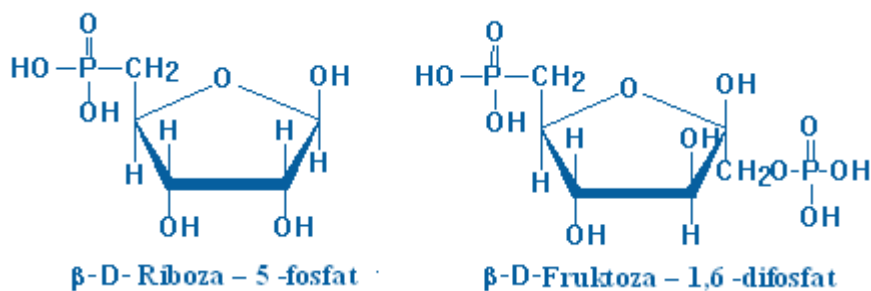
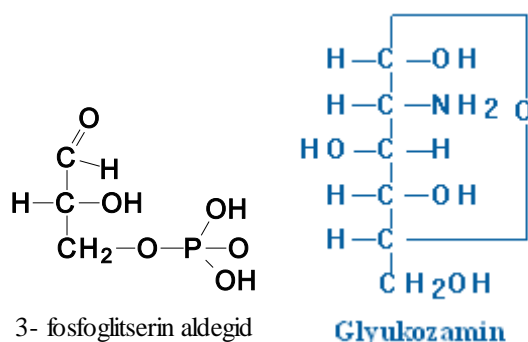


Oksidlanish monosaxaridlardagi birlamchi spirt guruhidagi gidroksilda sodir bo'lsa, uron kislotalari hosil bo'ladi.

Uron kislotalari fermentlar ishtirokida o'simliklarda sintezlanib, katta ahamiyat kasb etadi. Glyukozadan glyukuron, galaktozadan galakturon kislotalari hosil bo'lib, ular piktin moddalari va murakkab polisaxaridlar tarkibida uchraydi. Ularni umumiy holda poliuronidlar deyiladi. Poliuronidlar organizmda himoya vazifasini bajarishda ishtirok etadi. Masalan, glyukuron kislotalar bilirubin moddasini, bir necha xil ksinobiotiklarni va dorivor moddalarni zaharsizlantirishda ishtirok etadi.

Monosaxaridlarning karbonil guruhlari metallarning oksidlari (mis yoki vismut) orqali qaytarilib, ulardan polispirtlar hosil bo'ladi. Misol uchun, glyukozadan-sorbit; mannozadan-manat; ribozadan-ribitlar paydo bo'ladi. Hosil bo'lgan spirtlar muhim biologik vazifalarni bajaradi. Jumladan, ribitol spirti vitamin B₂ (riboflavin) va qator kofermentlar tarkibida uchraydi.

Tirik tabiatda monosaxaridlarning har xil hosilalari uchrab, ular modda almashinuvida muhim rol o'ynaydilar. Monosaxarid hosilalarining katta guruhlariga ularning fosforli efirlari kiradi. Ular uglevodlarni almashinuvida hosil bo'ladilar.



O'simlik dunyosida monosaxarid hosilalaridan keng tarqalgan glyukozamin bo'lib, ikkinchi uglerod atomida gidroksil o'rnida amino guruhi bo'ladi.

Qisqichbaqasimonlar, hasharotlar va zamburug'lardagi yuqori molekulari polisaxarid xitinning tarkibida glyukozamin ko'p miqdorda uchraydi, bularni aminoqandlar deb ham ataladi. Aminoqandlar va ularning turli xil hosilalari hujayra qobig'i va membranasida ham mavjudligi aniqlangan.

Shunday qilib, monosaxaridlar birinchi navbatda hujayrada energiya manbai sifatida ishlatilsa, ikkinchidan ular biologik molekularning tarkibida o'zlari va hosilalari sifatida ishtirok etadi.

18.2. Oligosaxaridlar

Tabiatda keng tarqalgan oligosaxaridlardan disaxaridlardir. Ikkita monosaxarid molekulasidan suv ajralib chiqishi natijasida disaxarid hosil bo‘ladi:

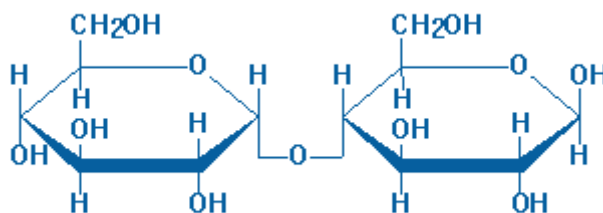


Disaxaridlar ikki xil bo‘lib, bir guruhi qaytariluvchilar, ikkinchilari esa qaytarila olmaydigan oligosaxaridlarga bo‘linadi.

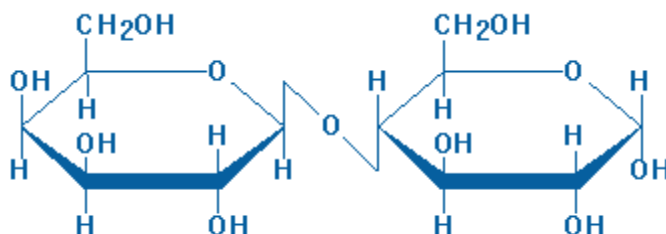
Qaytaruvchi disaxaridlarda monomerlar o‘rtasidagi spirt va yarimatsetal gidroksidlar o‘zaro reaksiyaga kirishib, monosaxaridlarning birida yarimatsetal gidroksili erkin qolib, u qaytarish xususiyatini beradi.

Qaytarmaydigan disaxaridlarda esa glikozid bog‘i ikki monosaxaridlarning yarimatsetal gidroksillari hisobiga hosil bo‘lib, yarimatsetaldagi gidroksil bo‘lmagani uchun, u qaytarish xususiyatiga ega bo‘lmaydi.

Qaytaruvchi disaxaridlar

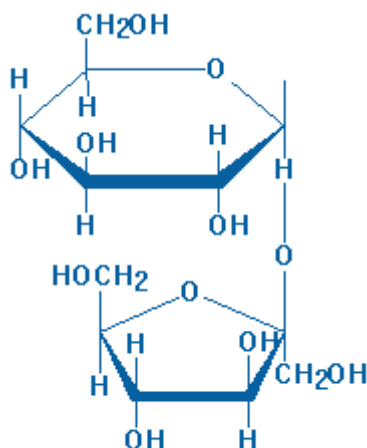


Mal' toza



Laktoza

Qaytarmaydigan disaxaridlar



Saxar oza

Disaxaridlardan tabiatda ko‘p uchraydiganlari maltoza, laktoza va saxarozadir. Maltoza undirilgan don shakari deb ham ataladi. Chunki u don unib

chiqishi davrida kraxmalning parchalanishidan hosil bo'ladi. Kraxmal gidrolizlanganda osonlik bilan maltoza hosil bo'ladi. Maltoza ikki molekula α -D-glyukopiranozadan tashkil topib, 1-4 bog' orqali birikkan. Maltoza ferment ishtirokida gidrolizlanib, ikki molekula glyukoza hosil bo'ladi.

Disaxarid laktoza, gidroliz qilinganda D-galaktoza va D-glyukoza hosil bo'lib, u faqat sut tarkibida bo'lganligi uchun sut qandi deb ataladi. Oshqozon ichak yo'lida laktozani gidrolizlovchi ferment laktaza bo'lib, uning faolligi sut bilan oziqlanuvchi yosh bolalarda yuqori bo'ladi. Ko'pchilik odamlarning ichaklarida laktaza faolligi kam bo'lishi kuzatilgan. Laktozaning sut tarkibida 2% dan 8,5% gacha mavjudligi aniqlangan.

Saxaroza o'simliklar olamida keng tarqalgan va ko'p uchraydigan disaxarid hisoblanadi. U bir molekula fruktofuranoza va bir molekula β -D-glyukopiranozadan tashkil topgan. Saxaroza (qamish va qand lavlagi shakari) odamlar va hayvonlar uchun to'yimli ozuqa sifatida ahamiyatga ega. Saxarozani tashkil qiladigan monosaxaridlar o'zaro 1,2 bog' orqali, ya'ni glyukoza ning 1-uglerod atomi bilan fruktozaning 2-uglerod atomi orqali birikkan. Saxaroza sanoat miqyosida qand lavlagi hamda shakar qamishdan olinadi. Shuni ham eslatish lozimki, o'simliklarning floemasida uglevodlarning transporti saxaroza shaklida amalga oshadi.

18.3. Polisaxaridlar

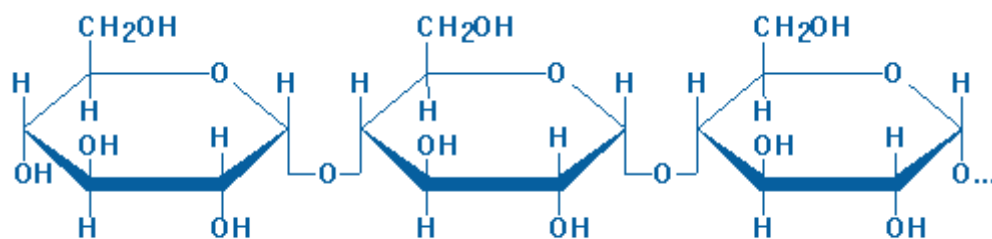
Monosaxaridlardan tashkil topgan biopolimerlarni polisaxaridlar tashkil qiladi. Polisaxaridlar tarkibida bir xil monosaxarid bo'lsa, ularni gomopolisaxaridlar, ulardagi monomerlar turli xil bo'lsa, geteropolisaxaridlar deb ataladi. Polisaxaridlarning bu ikki katta guruhidan tashqari, asosan ulardan farq qiladigan bakteriya va zamburug'larda uchraydigan polisaxaridlar ham mavjud. Ular geteropolisaxaridlar sinfiga mansubdir.

Gomopolisaxaridlarning nomlanishi ularning tarkibidagi redutsiyalovchi monosaxarid nomidagi oza o'rniga -an suffiksi qo'shib aytiladi. Masalan, glyukanlar, mananlar va hokazo.

Geteropolisaxaridlar shoxlangan monosaxarid o'rnida mannoza bo'lsa, mannoglyukanlar deb nomlanadi. Muhim fiziologik gomopolisaxaridlarga kraxmal, glikogen kirsas, geteropolisaxaridlar uchun vakil sifatida gialuron kislotasi, xondoginsulfat va geparinlarni keltirish mumkin.

Gomopolisaxaridlardan kraxmal glyukoza qoldiqlaridan iborat. U fotosintez jarayonida hosil bo'lib, o'simliklar donida, ildiz mevalarida va boshqa qismlarida zahira ozuqa sifatida to'planadi. Uning miqdori bug'doyda 75%, kartoshkada 12-24%, barglarda 4% atrofida bo'ladi. Kraxmal kimyoviy tarkibi bo'yicha ikki xil fraksiyadan iborat: amiloza 15-25% va amilopektin 75-85% dan tashkil topgan.

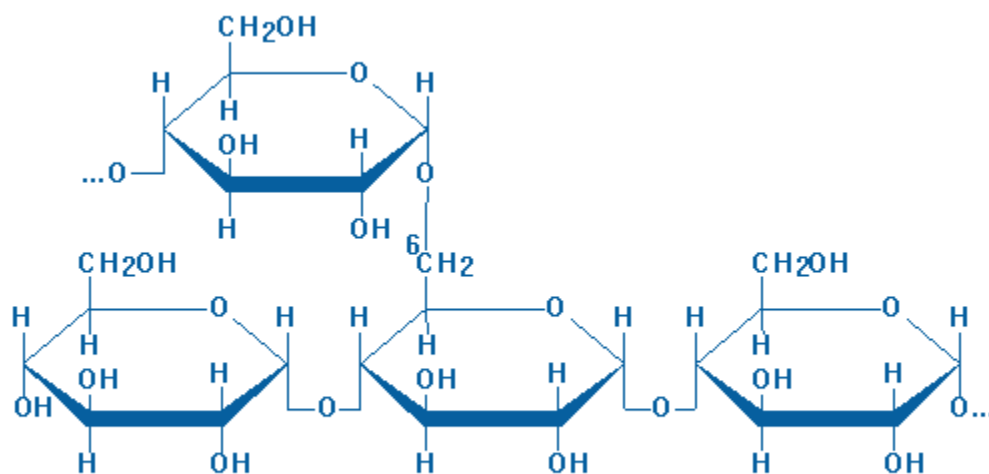
Amilozaning molekulasini uzun zanjirli tuzilishga ega bo'lib, α -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Undagi glikozid bog'lar α -1-4 dan iborat.



Amiloza

Amilozada glyukoza qoldiqlari shoxlanmagan bo'lib, molekulyar massasi 16 dan 160 kDa ga boradi. Yod ta'sirida binafsha rang beradi.

Amilopektin molekulasi ham α -D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan. Lekin undagi zanjir shoxlangan, ya'ni unda α -1 \rightarrow 4 bog'lardan tashqari α -1 \rightarrow 6 bog'lar ham mavjud. Yon shoxlar ko'p bo'lishiga qaramay, ancha qisqa bo'ladi.



Amilopektin

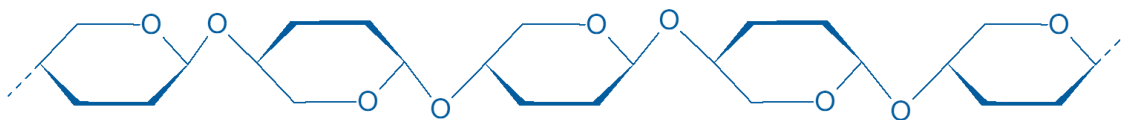
Kraxmaltarkibidagi amiloza 15-25% ni, amilopektin esa 75-85% nitashkil qiladi. Amilopektin yod ta'sirida qizg'ish rangga kiradi. Kraxmal oziq-ovqat sanoatida spirt, kleyishlabchi qarish davaboshqalardako'pishlatiladi.

Glikogen hayvon kraxmali deb ataladigan polisaxarid bo'lib, odam va hayvonlar organizmida zaxira ozuqa modda sifatida uchraydi. Inson organizmining jigarida (~20%) va mushaklarda (~2%) to'planadi. Issiq suvda kolloid eritma hosil qiladi. Bu polisaxarid D-glyukopiranoza qoldiqlaridan tashkil topgan bo'lib, ular 1,4-bog'lar orqali, tarmoqlangan joylarda esa 1,6-bog'lar orqali birikadi.

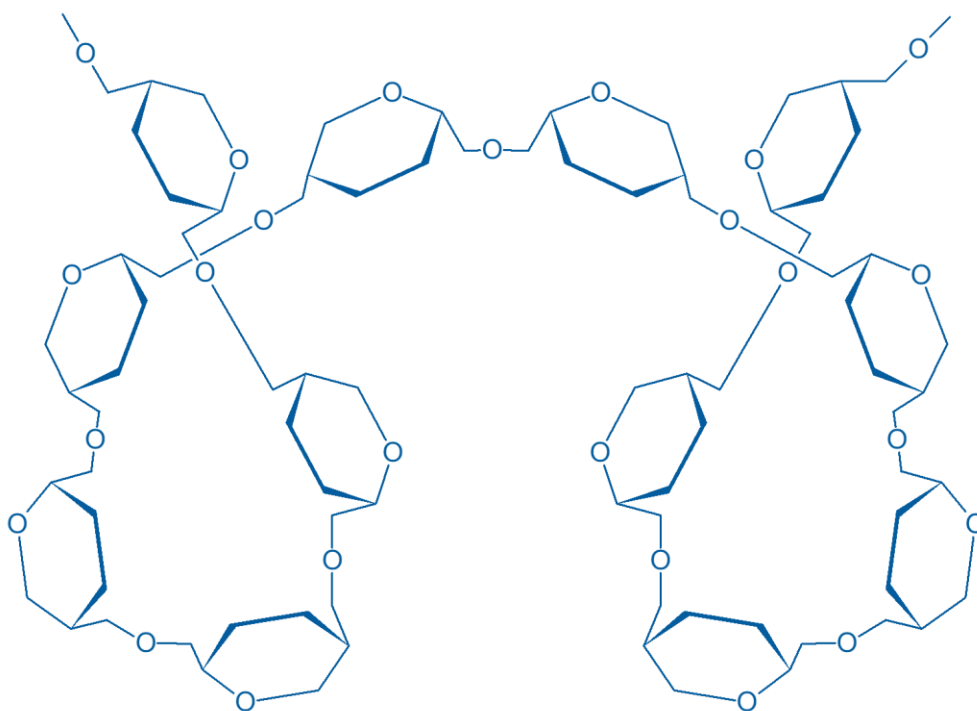
Glikogen tuzilishi va xususiyatlariga ko'ra amilopektinga o'xshaydi. Uning molekulasidagi zanjirlar amilopektinga nisbatan birmuncha qisqa ekanligi va tarmoqlar ko'pligini ko'rsatadi. Glikogen molekulasi amilopektinga nisbatan zich joylashgan.

Sellyuloza o'simliklar olamida eng ko'p tarqalgan organik moddadir. Uning barglardagi miqdori 15-30% ni, yog'ochda 50-70%, paxta tolasida 90% ni tashkil qiladi. Bu birikmaning nomi ham hujayraning tuzilishida muhim rol o'ynashini bildiradi (sellyula-lotinchacha so'z bo'lib, hujayra demakdir). Sellyuloza tuzilishiga ko'ra amilozaga o'xshash, lekin molekulasi tarkibidagi 1 \rightarrow 4 bog' β shaklida

bo‘ladi. O‘simlikda hujayra devorining tarkibida bo‘lib, uning strukturasi ushlab turishda asosiy rol o‘ynaydi. Sellyuloza glyukoza molekulari bir-biriga bog‘lanayotganda biri ikkinchisiga nisbatan 180° ga o‘girilib bog‘lanadi.



Sellyuloza molekulasi



Glikogen molekulasi

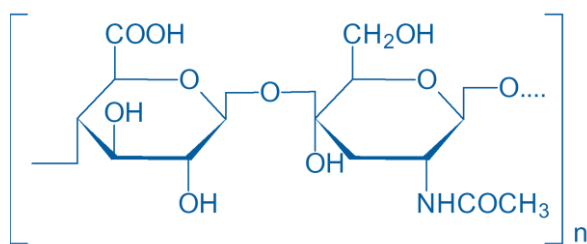
Nar yili o‘simlik dunyosi 30 milliard tonna uglerodni organik birikmaga aylantirib, shuning $\frac{1}{3}$ qismi sellyulozaga to‘g‘ri keladi. Sellyuloza tolalari uzun, taxminan 10000 glyukoza qoldiqlaridan tashkil topib, har bir zanjirning tashqi qavatida OH guruhlar bo‘lib, ular vodorod bog‘larini tashkil qiladilar. Ular bir-birlari bilan bog‘lanishi natijasida mikrofibrillalarni hosil qiladi. Mikrofibrillalar o‘zaro birlashib, makrofibrillalarni tashkil qiladi. Makrofibrillalar qavatma-qavat joylashib, "sementlangan" matriks hosil bo‘ladi. Bu holatni xuddi temir-betondagi temir rolini makrofibrillalar, beton rolini esa boshqa polisaxarid pektin moddalari bajaradi. SHu yo‘l bilan hosil bo‘lgan kompleks juda mustahkam qurilma bo‘lib, o‘zlaridan suv va moddalarni bemalol o‘tkazadilar. Bu holat o‘simlik hujayrasining faoliyati uchun katta ahamiyat kasb etadi. Sellyuloza shunday katta biologik vazifani bajarishi bilan bir qatorda, ayrim hayvonlar uchun ozuqa sifatida ham xizmat qiladi.

Sellyulozaning tabiatda juda keng tarqalganligi va sekinlik bilan uning parchalanishi ekologik nuqtai nazardan katta ahamiyatga ega, chunki katta miqdordagi uglerod atomlari zahirada (qulflangan) holatda bo‘ladi. Uglerod esa tirik organizm uchun zarur bo‘lgan birinchi kimyoviy element hisoblanadi.

Sanoatda esa sellyulozadan paxta tolasi hamda turli xil materiallar va qog'oz tayyorlanadi.

Gialuron kislota hayvonlar to'qimasining muhim hujayralararo moddasidir. Ayniqsa, u terida, ko'zning shishasimon moddasida, paylarda ko'p uchraydi. Gialuron kislotasi-geteropolisaxarid bo'lib, molekulari chiziqli qaytariladigan disaxarid qoldiqlaridan iborat. Ular D-glyukuron kislotalari va N-atsetil-D-glyukozaning qoldiqlari o'zaro bir-birlari bilan β -1,3 glikozid bog'lari orqali bog'lanadilar. Qaytariladigan disaxarid bloklari β -1,4 bog'lari orqali kimyoviy birikmalarni hosil qiladi.

Gialuron kislotasining molekulyar massasi $1 \cdot 10^5$ - $4 \cdot 10^6$ atrofida bo'ladi. U gialuronidaza fermenti ta'sirida tarkibiy qismlarga parchalanadi. Nujayra membranasi modda va ionlarni o'tishida mazkur moddaning ishtirok etishi aniqlangan.



Gialuron kislota

Geparin-geteropolisaxarid hayvon to'qimalari (jigar, o'pka, taloq va boshqalar) qon ivishining kuchli ingibitori hisoblanadi. Geparin gidrolizlanganda gialuron kislota, glyukozamin, atsetat kislota va sulfat kislota hosil bo'ladi. Uning molekulyar massasi 17000-20000 ga teng. U to'qimalarda oqsil va uglevodlar bilan ham kompleks hosil qiladi. Geparin tibbiyot amaliyotida qonni ivishdan saqlovchi omil sifatida foydalaniladi.

Xondroitin sulfat kislotalar, tog'ay, suyak to'qimalari, ko'zning shox qavati, paylar va yurak qopqoqchalarining tarkibiy qismi hisoblanadi. Xondroitin sulfat molekulari qaytariladigan disaxarid glyukuron kislota bilan N-atsetilgalaktozaminsulfatlarning o'zaro glikozid bog'lari orqali bog'lanuvchi qismlardan iborat. Ular gidrolizlanganda, keng miqdorda glikuron kislota, galaktozamin sulfat va atsetat kislota hosil qiladi. Xondroitin sulfat kislotasining molekulyar massasi 50-100 kDa atrofida bo'ladi.

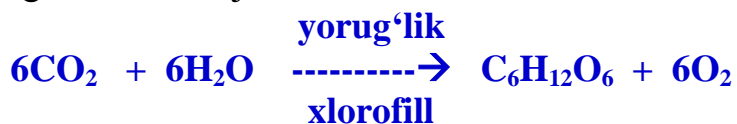
Demak, polisaxaridlar yuqorida ta'kidlangan vazifalaridan tashqari yana tayanch vazifalarini bajarishda ishtirok etadilar. Jumladan, gialuron kislota, xondroitin sulfat, geparinlar hujayralararo moddalarning struktura asoslarini tashkil qiladi.

Gialuron kislotasining yuqori darajada gidrofillik va manfiy zaryadga ega bo'lishi hujayraaro suv, kationlarni o'ziga bog'lab olishi uning hujayraaro osmotik bosimni bir me'yorda saqlanishini va ionlarning membranadan o'tish integratsiyasini ta'minlaydi.

O'simliklarda organik moddalarni hosil bo'lishi. 1. O'simliklarda organik moddalarni hosil bo'lishi. O'simliklar olamida quyosh energiyasi hisobiga yashil o'simliklarda, eng oddiy anorganik birikmalardan glyukoza va boshqa

uglevodlarning sintezlanishi – natijada yerda hayotning davom etishini ta'minlaydigan eng muhim biosintetik jarayonlarning borishi **fotosintez** deyiladi.

Bu biosintetik jarayonlarda, o'simliklarning yashil yaproqlarida yorug'lik nuri ta'sirida, karbonat angidridning uglevod darajasigacha assimilyatsiyasi natijasida karbonat angidrid va suvdan organik moddalarning yoki uglevodlarning hosil bo'lish jarayoni kuzatiladi va shu bilan bir qatorda barcha tirik organizmlar uchun muhim bo'lgan kislorod ajraladi.



Fotosintez jarayonlarini o'rganishga hissa qo'shgan olimlar K.E. Timiryazev, N.N. Terenin, T.N. Godnev, A. Baer, Van-Nil, D. Arnon, M. Kalvin. M.S. Svet.

Barcha fotosintez jarayonlari murakkab tuzilgan bo'lib, u yuksak o'simliklarda, uzunligi 3-10 mkm, diametri 0,5-2,0 mkm bo'lgan hujayra organoidi **xloroplastlarida** boradi. Ularning tirik hujayradagi soni 50-200 tagacha etishi mumkin. O'simliklar hujayralaridagi **xlorofill**, aynan shu **xloroplastlarda** to'plangan.

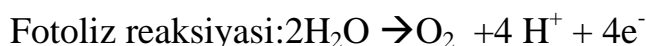
Xlorofilning asosiy qismi ikki xildagi, o'ziga xos bo'lgan oqsil komponentlari bilan bog'langan. 1- kompleksda 14 ta xlorofill α molekulasini molekulyar massasi 110 000 bo'lgan oqsil komponenti bilan bog'lanadi. 2- kompleksda molekulyar og'irligi 30 000 ga teng bo'lgan oqsil 2-3 tadan xlorofill α va shuncha xlorofill β tutadi. Hujayradagi umumiy xlorofillning 15-20% birinchi kompleksga, 60% ikkinchi kompleksga to'g'ri keladi.

Fotosintez jarayonining eng muhim ahamiyati shundan iboratki, bu jarayon davomida yorug'lik energiyasining xlorofill tomonidan absorbsiyalanishi (yutilishi) dir. O'simliklar tarkibida fotosintez mahsuloti to'planadi. Bu mahsulot hayvon organizmiga o'tib oqsilga aylanadi va oqibatda hammasi inson uchun bo'lib, uning yashashini ta'minlaydi. Yr sharida 1 yilda $4 \cdot 10^{10}$ tonna uglerod hisobida mahsulot hosil bo'ladi.

Fotosintez mahsuldorligi yil sayin oshib boradi, har yili fotosintez natijasida $3,5 \cdot 10^{11}$ t CO_2 yutilib, natijada atmosferaga $2,5 \cdot 10^{11}$ t kislorod ajraladi va $2,3 \cdot 10^{11}$ t organik moddalar (quruq modda hisobiga) hosil bo'ladi.

Demak, fotosintez jarayoni quyoshni va yerdagi barcha tirik mavjudodlarni o'zaro bog'laydi. Bu esa o'simlikning kosmik ahamiyatini belgilaydi. Fotosintez jarayonida doimiy yorug'lik bo'lishi shart emas. Chunki yorug'likdagi reaksiyalar qorong'ulikdagi reaksiyalardan ancha kam.

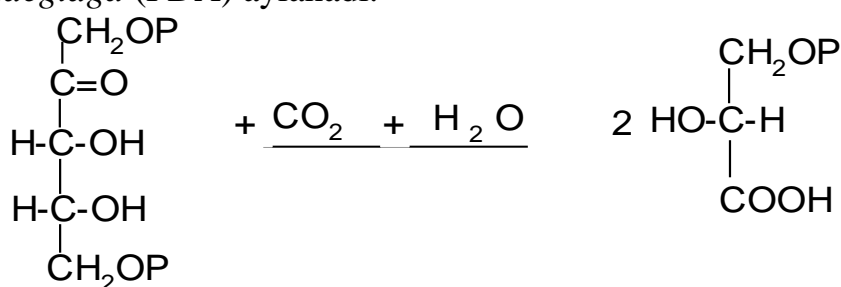
Demak, **fotosintez jarayoni yorug'lik fazasi va qorong'ulik fazasi jarayonlaridan** tashkil topgan. Ikki xil pigment sistemasi yorug'lik nurini yutadi. **Birinchi pigment sistemasiga xlorofill A** kirib, bu pigment sistemasi yorug'lik nurining 680 Nm to'lqin uzunligidan ko'p bo'lgan qismini qabul qiladi. **Ikkinchi pigment sistemasiga karatinooidlar va xlorofillarning ayrim hosilalari** kirib, ular yorug'lik nurining 680 Nm dan kichik bo'lgan nurini qabul qiladi va eng asosiy yorug'likning reaksiyasi bo'lgan suvning fotolizini energiya bilan ta'minlaydi.



Bundan tashqari yorug'lik fazasida O₂ dan tashqari yana ikkita modda hosil bo'ladi. ATF-adinozintrifosfat, NADFN⁺- koformentpiridin nukleotid (nikotinamidadenin-dinukleotid fosfat).

ATF ning asosiy funksiyasi: qorong'ulik fazasida boruvchi reaksiyalarni energiya bilan ta'minlash. NADFN⁺ bu funksiyasi jihatidan transport oqsillariga o'xshash, transferaza fermentlari kabi qorong'ulik fazasi reaksiyalarini vodorod bilan ta'minlaydi. Ya'ni yorug'lik fazasida fotoliz natijasida hosil bo'lgan vodorodni o'ziga biriktiradi.

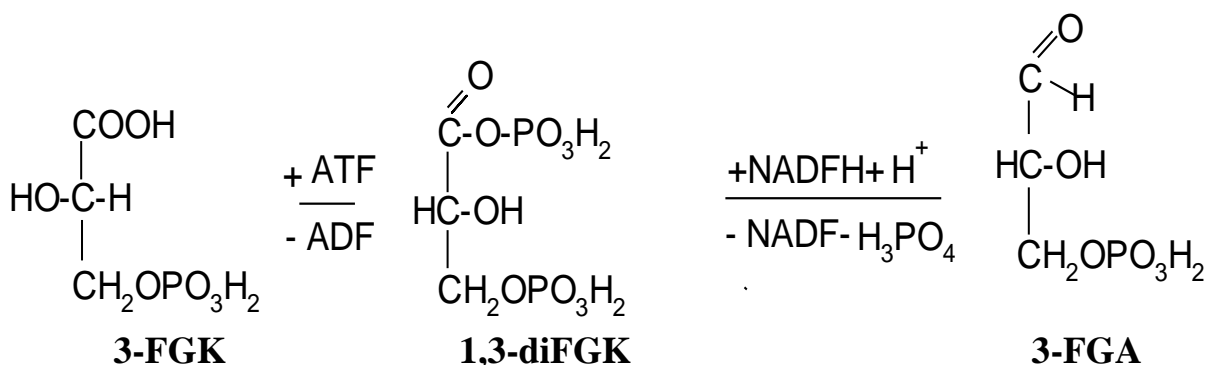
Fotosintezning qorong'ulik fazasida Kalvin sxemasi bo'yicha birinchi mahsuloti fosfoglitsirin kislotasidir. Fosfoglitsirin kislotasi 1 molekula CO₂ ning *ribuloza-1,5 difosfatga* birikishi natijasida 2 molekula fosfoglitsirin kislota hosil bo'ladi. Fosfoglitsirin kislotasi (FGK) NADFN⁺ ishtirokida qaytarilib *fosfoglitsirinaldegidga* (FDA) aylanadi.



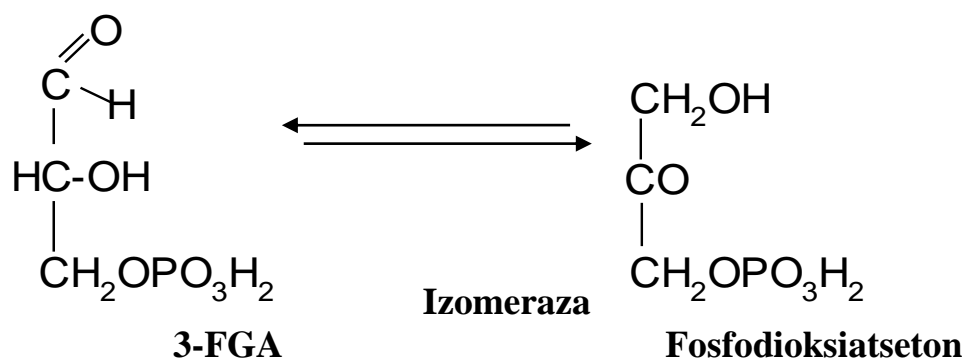
*Ribulozo-1,5
difosfat*

*3-fosfoglitsirin
kislota*

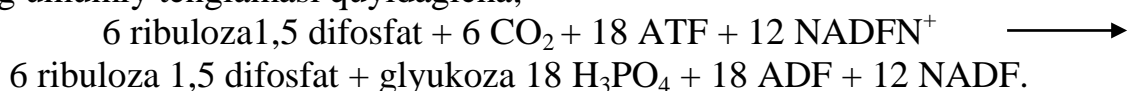
Keyingi bosqichda 3-Fosfoglitsirat kislota ATF yordamida fosforlanib, 1,3-difosfoglitsirat kislota aylanadi. Bu mahsulot esa NADFN⁺ yordamida boradi. Bu jarayonlar *glikoliz va fosfoglyukonat* yo'li fermentlari ishtirokida amalga oshadi.



Fosfoglitsirinaldegid (FGA) bilan fosfordioksiatseton (FDA) birikib aldoza fermenti ishtirokida 1 molekula fruktoza 1,6 difosfatni (FDF) hosil qiladi.



Bu hosil bo'lgan fosfodioksiatseton, aldolaza fermenti ta'sirida fruktoza-1,6-difosfatga va bu modda fruktoza difosfataza fermenti ishtirokida Fruktoza 6 fosfatga aynaladi. Hosil bo'lgan fruktoza -6-fosfatning bir qismi glyukoza-6-fosfatga aylansa, qolgan qismi uglevodlar oksidlanishining fosfoglyukonat yo'li fermentlari ishtirokida ribuloza-5-fosfatga aylanib halqa ulashadi. Bu murakkab siklning umumiy tenglamasi quyidagicha;



Ya'ni aynan shu halqa 6 marta takrorlanganda, 1 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glyukoza) sintezlanadi.

Fruktozadafosfatdan hosil bo'ladi: fruktozamonofosfat (FDF) fosfotoza fermenti ishtirokida; transketolaza fermenti ishtirokida ksilulozamonofosfat (KMF) hosil bo'ladi; ksilulozamonofosfat (KFM) izomeraza natijasida ribulozamonofosfat (RMF) hosil bo'ladi.

Bundan ATF ishtirokida 1 molekula fosfat kislotasi qoldig'ini biriktirish natijasida ribulozadifosfat (RDF) hosil bo'ladi.

Shunday qilib, bu sikl, ya'ni 1 molekula qandni hosil bo'lish sikli uzluksiz davom etadi.

Bu siklning oraliq mahsulotlari boshqa bir organik birikmalar, xususan, aminokislotalar, Yog'lar, oqsillar hosil bo'lishiga sarflansa, bir qismi shu reaksiyani energiya bilan ta'minlash ya'ni dissimilyatsiya reaksiyalariga sarf bo'ladi. Demak, fotosintez reaksiyalari umumiy tirik organizm molekulyar mantiqi qonuniyatlari asosida boradi.

Nazorat savollari

1. Uglevodlarning kimyoviy tarkibi va biologik ahamiyati.
2. Uglevodlarning sinflanishi qanday tizimga asoslangan?
3. Uglevodlardagi aldoza va ketozalar, ularning funksional guruhlar va hosil bo'lishi.
4. Monosaxaridlarning fizika-kimyoviy xossalari.
5. Monosaxaridlardagi glikozid bog'i va uning ahamiyati.
6. Monosaxaridlarning qanday xossalari bilasiz, ularni yozing.
7. Monosaxaridlarning siklik holatini yozib, tushuntiring.
8. Oligosaxaridlarning vakillarini yozing .
9. Saxarozaning struktura formulasini yozib, biologik vazifasini aytib bering.
10. Gomo- va geteropolisaxaridlarga vakillar.

XIX-BOB. SIRT- FAOL MODDALAR.

19.1. Sirt faol moddalarning umumiy xossalari.

Sirt - faol moddalar (SAM). Kation, anion va noionogen sirt faol moddalar.

Turli suyuqliklarning sirt tarangligi ularning *tabiatiga, haroratga, erigan moddaning bosimi va konsentratsiyasiga bog'liq*.

Erigan modda suyuqliklarning sirt tarangligiga ta'sir etib ularni *oshirishi* yoki *kamaytirishi* mumkin.

Erigan moddani erituvchining sirt tarangligini o'zgartirish qobiliyatiga - sirt faollik deyiladi.

Shunday moddalar borki, ular suvda yaxshi eriydi, *masalan, spirt, tuz, glitserin* va x.k. Bunday moddalar *gidrofil* moddalardir.

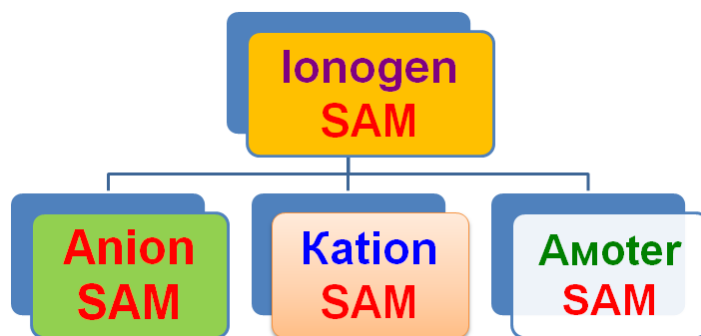
Moddalar borki, ular suvdan qochadi, amalda suvda erimaydi, *masalan, yog'lar, parafin* va x.k. – bunday moddalar *gidrofob* moddalardir.

Agar bitta molekulada ham gidrofoblik, ham gidrofillik namoyon bo'lsa, bunday moddalar difil tuzilishga ega bo'ladi.

Difil tuzilishga ega bo'lgan, satxlar chegarasiga adsorbsiyalanib, sirt taranglikni pasaytiruvchi moddalar sirt faol moddalar (SAM) deyiladi.

Boshqacha qilib aytganda Gibbs tenglamasi- $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\delta}{dC}$ dagi $\frac{d\delta}{dC}$ nisbat

Sirt faol moddalar turlari:



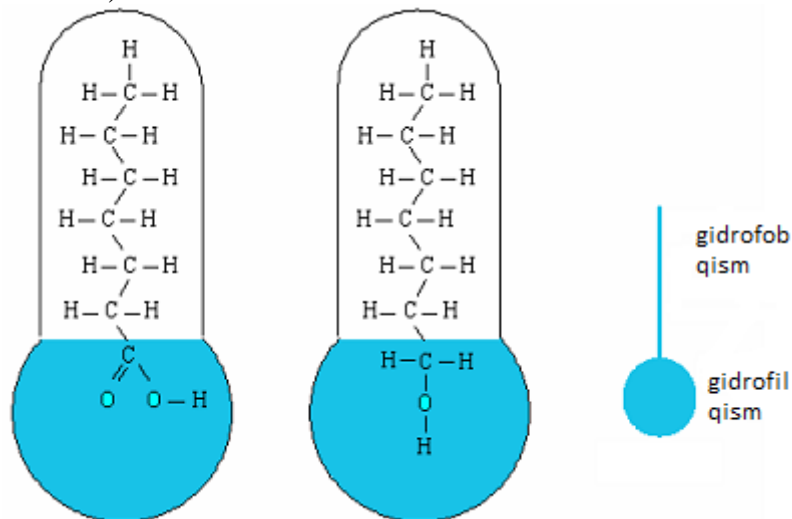
SAM molekulari difil tuzilishga va ancha katta sirt-faollikka ega bo'lishi kerak. Bunday molekulaning bir qismini gidrofil gruppalar tashkil etadi, ikkinchi qismi esa uglevodorod radikali (gidrofob) dan iborat. SAM larga - spirtlar, fenollar, karbon kislotalar, organik aminlar, sulfokislotalar va ularning tuzlari kiradi. Ular tarkibidagi

- OH
- COOH
- SO₃H
- NH₂

va h.k.lar gidrofil gruppalar hisoblanadi. Radikal qismi, ya'ni modda tarkibidagi CH₂-gruppalar soni 10-22 gacha bo'lishi kerak.

SHartli ravishda sirt-faol moddalarni  ko'rinishida belgilanadi.

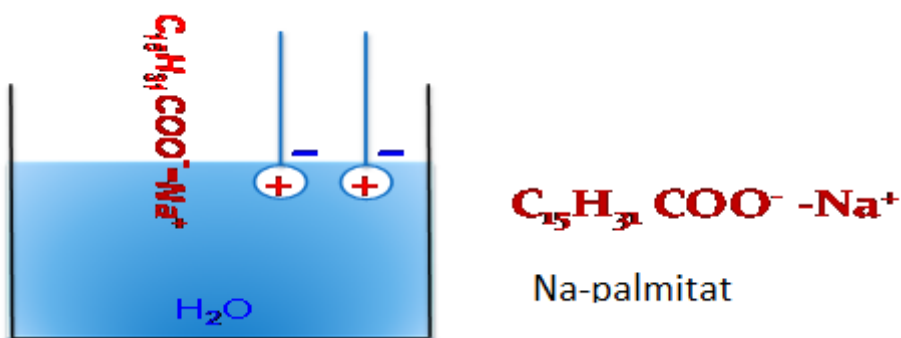
Bunda doira qismi qutbli gruppalarni, to‘g‘ri chiziq qismi esa uglevodorod radikallarini bildiradi. Suv molekulari orasidagi kogeziya kuchlaribu moddalarning suvdagi eritmalaridan ularning uglevodorod gruppalarini ikki faza orasidagi chegara sirtga (siqib chiqaradi) yo‘naltiradi. Molekulaning gidrofil qismi suvda, gidrofob qismi qutbsiz fazada bo‘lganda izobar potentsial minimal qiymatga ega bo‘ladi (19.1.1-rasm).



19.1.1-rasm. Sirt-faol modda molekulasining sirtida joylashishi.

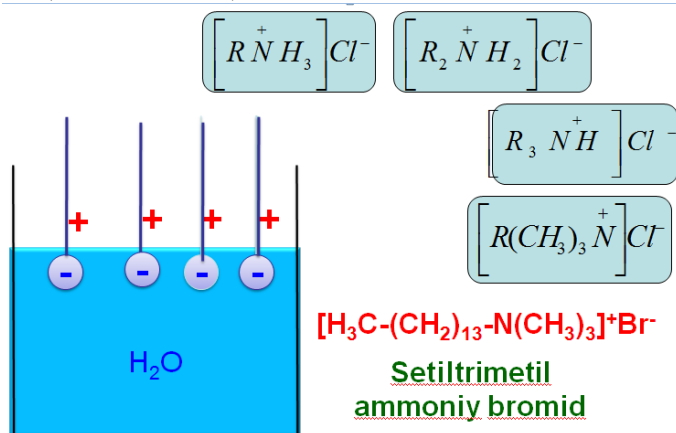
Sirt faol kolloid moddalarning ajoyib xususiyati shundaki, ular termodinamik jihatdan barqaror kolloid (liofil) dispers (geterogen) sistemalar hosil qila oladi. Ular yuqori konsentratsiyali liofil kolloid eritmalar ham hosil qiladi. Agar sirt faol kolloid moddaning yetarli konsentratsiyadagi eritmasiga suvda erimaydigan organik modda (alifatik yoki aromatik uglevodorod, geptan, kerosin, moy-bo‘yoq va hokazo) solinsa, bu modda kolloid tarzda erib, tiniq eritma hosil qiladi, buni solyubilizatsiya hodisasi deyiladi.

Anion SAM. Suvda dissotsiyalanganda, sirt-faol anion hosil qiladi. Adsorbsiyalanganda yuza qatlamga anionlar yig‘iladi, bunda yuza manfiy(-) zaryadlanadi. Bu guruh SAMlarning eng muhimlari karbon kislotalar va ularning tuzlari – RCOOMe, alkilsulfatlar – sulfoefirlar va ularning tuzlari – R-O-SO₃-Me, alkil va arilsulfonatlar – R-SO₃-Me, yuqori molekulyar sulfokislotalarning tuzlari (19.1.2-rasm).



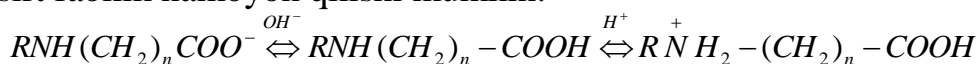
19.1.2-rasm. Sirt faol modda molekulalari-gidrofob va gidrofil guruhlarining suvdagi holati.

Kation SAM. Suvda dissotsiyalanganda sirt-faol kationlar hosil bo'lsa, kation sirt-faol modda deyiladi. Demak, yuza qatlamga kationlar shimiladi va yuza musbat zaryadlanadi (19.1.3-rasm).



19.1.3-rasm. Suvda dissotsiyalanganda sirt-faol kationlarning holati.

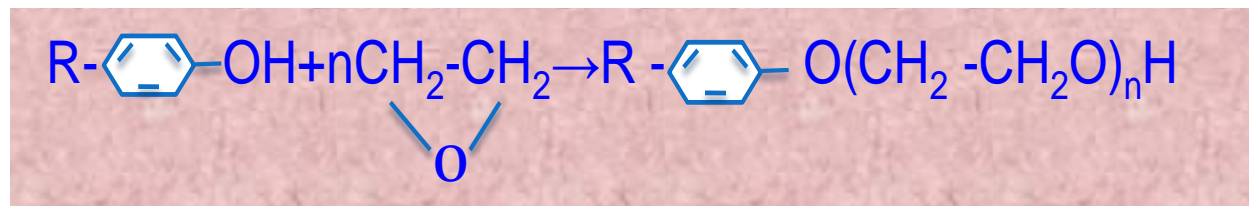
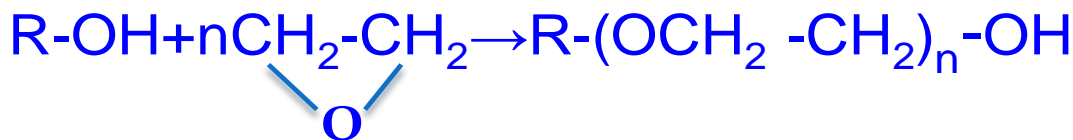
Amfoter SAM tarkibida ham kislota, ham asos xarakterga ega bo'lgan guruxlar bo'ladi. Masalan, karboksil va aminoguruhlar tutgan moddalar amfoter sirt-faol moddalar deyiladi. Ular muhitning rN qiymatiga qarab kation sirt faollik yoki anion sirt faollik namoyon qilishi mumkin.



Kation va anion SAM lar jarrohlikda antiseptik vosita sifatida qo'llaniladi. Masalan, to'rtlamchi ammoniy tuzlari mikroorganizmlarni yo'qotishda fenolga nisbatan 300 marta yuqori samara beradi. Noionogen SAM moddalar antimikrob xususiyatga ega emas.

Noionogen SAM.

Suvli eritmada dissotsiatsiyalanmaydigan, faqatgina vodorod bog' hosil qilish bilan suvda eriydigan moddalar noionogen SAM deyiladi. Ularning molekulasida ham difil tuzilishga ega. Noionogen SAM etilen oksidiga spirtlar, karbon kislotalar va aminlar ta'sir ettirilib olinadi:



P.A. Rebinder barcha difil SAM larni 2 guruhga bo'ldi:

- haqiqiy eruvchan sirt-faol moddalar;
- kolloid sirt-faol moddalar.

Haqiqiy eruvchan sirt-faol modda-larga kichik radikalga ega bo'lgan difil eruvchan organik birikmalar (quyi spirtlar, fenollar, organik kislotalar va ularning tuzlari va h.k.) kiradi. Ular molekulyar dispers sistema hosil qiladi, lekin SAM sifatida kam ishlatiladi.

SAM juda ko'p sohalarda ishlatiladi. Farmatsiyada dori dispers sistemalar uchun dispergator, stabilizator sifatida; rudalarni boyitishda flotoreagentlar sifatida, *yuvuvchi va dezinfek-siyalovchi* moddalar sifatida qo'llaniladi.

Faol ion turiga asosan sirt faol moddalarning sinflanishi
Birikmalarning ayrim vakillari va ularning formulalari

Anionfaol sirt faol moddalar

Sovun. Natriy stearat: $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$

Sulfatlangan spirtlar. Natriy laurilsulfat: $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3^-Na^+$

Sulfatlangan efirlar: $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-Na^+$

Sulfatlangan karbon kislotalar. Sulfatlangan olein kislotasining natriyli tuzi:

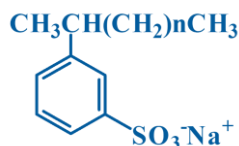


α -olefinsulfonatlar: $RCH=CHSO_2ONa$

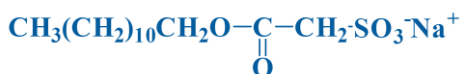
Neft sulfonatleri: SO_3^- va Na^+ ionlari mavjud

Sulfolangan aromatik uglevodorodlar.

Chiziqli natriy alkilbenzolsulfonatlar:



Sulfolangan efirlar. Na-Laurilsulfo-atsetat:



Sulfolangan amidlar:



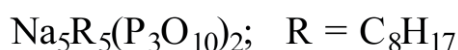
Sulfolangan oksietillangan alkilfenollar:



Amidlangan aminokislotalar:



Metallalkilfosfatlar. Natriyalkilpolifosfat:



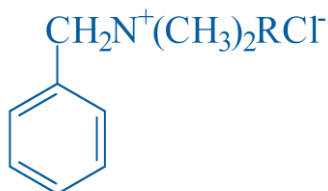
Kationfaol sirt faol moddalar. To'rtlamchi ammoniyli tuzlar:

Birlamchi aminlar $R-N^+(CH_3)_2Cl^-$; Ikkilamchi aminlar $R_2N^+(CH_3)_2Cl^-$

Uchlamchi aminlar $R_3N^+(CH_3)Cl^-$

Atsetillangan poliaminlar: $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_3 \quad CH_3COO^-$

Benzilammoniy tuzlari:

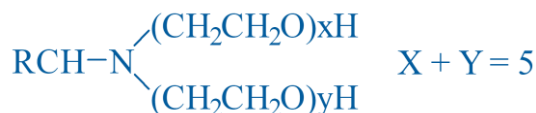


Noionogen sirt faol moddalar:

Ko'p atomli spirtlar va yuqori kislotalarning efirlari

Monoglitserin stearat: $CH_2OHCHOHCH_2OOC(CH_2)_{16}CH_3$

Oksietillangan aminlar:

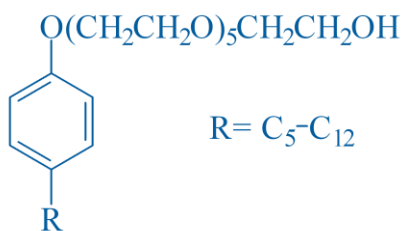


Oksietillangan yuqori yog' kislotalar. Polietilenglikolmonostearat:



Efiri polialkilenglikollar va alkilfenollarning efirlari.

Polioksietilenalkilfenol:

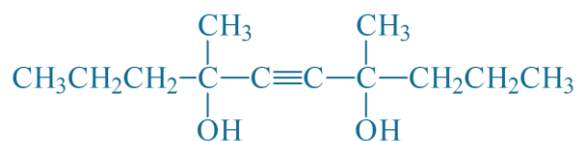


Yog' kislotalari va alkanolaminlarning kondensatsiyalanish mahsulotlari/

Dietanolaminstearat:



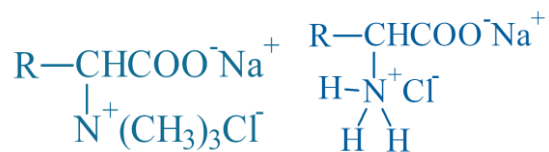
Uchlamchi atsetilen glikollari. 4,7-dimetil-5-detsin-4,7-diol:



Polioksietillangan alkilfosfatlar:



Amfolit sirt faol moddalar:



Betainlar: Aminokislotalar:

*R- ko'p hollarda: $C_{12} \div C_{18}$ yoki $C_{11} \div C_{17}$

Nazorat savollari

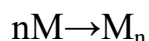
1. Sirt faol moddalarning turlari.
2. Kation sirt faol moddalarni olish usullari.
3. Anion sirt faol moddalarni turlari.
4. Noionogen sirt faol moddalarni olish usullari.
5. Amfolit sirt faol moddalar, turlari, olish usullari.
6. Sirt faol moddalarning neft va gaz saniatidagi ahamiyati.

XX-BOB.YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR. POLIMERLAR.

20.1.Polimerlanish reaksiyalari

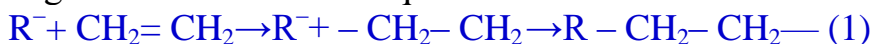
Yuqori molekulyar birikmalar (makromolekulalar) minglab, yuz minglab va hatto, millionlab atomlardan iborat (makromolekulalar) bo'lib, yangi sifat xususiyatlarga ega. Yuqori molekulyar birikmalar birikish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi.

Ulug' rus kimyogari A.M. Butlerov jahonda birinchi bo'lib polimer hosil qilgan edi, ammo y kichik molekulyar og'irlikka ega bo'lganligi uchun amalda ishlatilmadi. Butlerov kashf etgan usul — uglerod atomlarining bir-biri bilan uzun zanjir hosil qilib birikishi — asosan to'g'ri bo'lib, keyinchalik olimlarning yuz minglab atomlardan tuzilgan katta molekulyar og'irlikka ega bo'lgan polimerlar hosil qilish uchun acoc bo'ldi. Oddiy birikish reaksiyalaridan farqli o'laroq, bu yerda g'oyat ko'p bir xildagi kichik molekulyar og'irlikka ega bo'lgan moraqamlar bir-biri bilan birikadi. Yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishiga oid umumiy sxema quyidagicha:



bu yerda M — moraqam, n — olingan molekulalar soni. Bu sxema M moraqamning n ta molekulasi bir-biri bilan kimyoviy birikib, moraqamlarning n marta takrorlanishidan hosil bo'lgan bitta katta molekulani ko'rsatadi. Takrorlanayotgan zvenolar sonin *polimerlanish darajasi* deyiladi. Bunday reaksiyalar qo'sh bog'li moddalar (moraqamlar) orasida sodir bo'ladi va *polimerlanish reaksiyalari* deb ataladi. Polimerlanish reaksiyalari ko'pincha, qo'shni ikki uglerod, atomi o'zaro qo'sh bog' bilan bog'langan organik

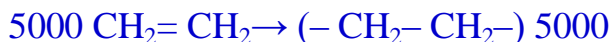
moddalarida masalan, etilen molekulasida $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ sodir bo'ladi. Bunday birikmalar katta energiyaga ega bo'lib, bu energiya qo'sh bog'ning uzilish vaqtida ajralib chiqadi. Odatda, monomer molekulasida qo'sh bog'ning uzilishi erkin radikal R (metil CH_3 , fenil C_6H_5 va boshqalar) ta'sirida sodir bo'ladi, erkin valentlikka ega bo'lgan radikal esa tez reaksiyaga kirishish xususiyatiga ega. Masalan, erkin radikal etilen molekulasiga birikib, uning bir uchida o'sish xususiyatiga ega bo'lgan aktiv markaz hosil qiladi:



Radikal (1) juda aktg'v bo'lib, o'z navbatida, yangi etilen msk lekulasini biriktirib olib, uzunroq radikal hosil qiladi:



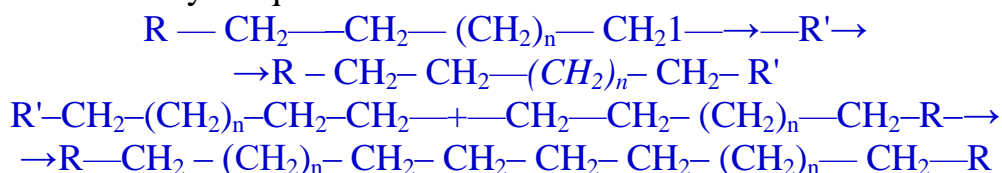
Xuddi shunday usul bilan uchinchi, to'rtinchi, beshinchi va hokazo etilen molekulasini birikadi. Tez o'tadigan bunday zanjir reaksiyasi natijasida polimer zanjiri o'sadi va makromolekula hosil bo'ladi. Ko'rib chiqilayotgan misolda gazsimon etilendan egiluvchan polimer — polietilen hosil bo'ladi. Masalan, molekulyar og'irligi 140000 ga teng bo'lgan polietilenning hosil bo'lishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Demak, gaz holatidagi etilenning 5000 molekulasini (molekulyar og'irligi 28) polimerlaniish reaksiyasiga kirishadi, buning natijasida 5000 etilen zvenosi o'zaro mustahkam kimyoviy bog' orqali birikib, polietilenning bitta makromolekulasini hosil qiladi.

Odatda, polimer zanjirining va, demak, molekulyar og'irligining o'sishi cheksiz davom eta olmaydi.

Zanjirning uzilishi. Polimer molekulasining o'sishini to'xtatuvchi bir necha sabab bo'lib, ularning hammasi zanjirning uzilishiga olib keladi. Yuqorida ko'rib o'tilgan etilen misolida, polimer zanjirining o'sishi erkin radikal ta'siri ostida boradi. Agar reaksiyon sistemada o'sib kelayotgan polimer zanjiriga boshqa erkin radikal yoki o'sib kelayotgan polimer zanjiri duch kelib qolsa, ularning bir-biri bilan birikishi natijasida zanjir o'sishdan to'xtaydi, ya'ni zanjir uziladi. Buni quyidagi ikkita reaksiya orqali ifodalash mumkin:

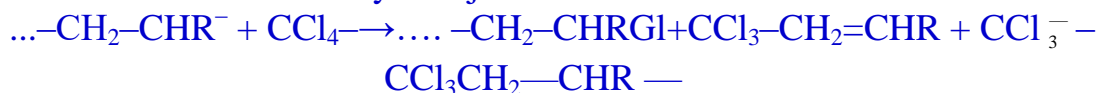


Bu hodisa polimer makromolekulasini zanjirining uzunligi polimerlanishning qaysi usul bilan olib borilishiga bog'liqligini ko'rsatadi.

Zanjirning uzayishi. Polimerlanish reaksiyasi vaqtida radikal dezaktivlashib, o'z energiyasini boshqa molekulaga berishi mumkin, buning natijasida o'sa oladigan yangi radikal hosil bo'ladi. Bunday reaksiya *zanjirning uzatilishi* deyiladi. Zanjirning uzatilishi har xil yo'l bilan: erituvchi modda molekulasini, moraqqam yoki polimer orqali borishi mumkin.

Akademik C. S. Medvedevning ko'rsatishicha, agar o'suvchi polimer zanjiri uglerod tetraxlorid (CCl_4) yoki xloroform (CHCl_3) eritmasida bo'lsa, polimer radikalining erituvchi bilan to'qnashishi natijasida zanjir oson uzatiladi. Bunda

o‘shish– dan to‘xtagan polimer va aktiv bo‘lib qolgan erituvchi hosil bo‘lib, y yana reaksiya zanjirini boshlab beradi:



20.2. Poliolefinlarni ishlab chiqarish. Polimerlanish reaksiyasi bo‘yicha olingan polimerlardan plastik massalar ishlab chiqarish.

Poliolefinlar – alifatik qator yuqorimolekulyar uglevodorodlar bo‘lib, mos ravishdagi olefinlarni polimerlanish reaksiyalari natijasida olinadi. Bu sinf birikmalaridan eng ko‘p ma‘lum bo‘lgani – polietilen, polipropilen va ko‘p sonli sopolimerlardir.

Poliolefinlarni ishlab chiqarish uchun asosiy mahsulotlardan biri etilen va propilenlardir. Biroq hozirgi vaqtlarda poliolefinlarni olishda boshqa olefinlardan ya‘ni stereospetsifik katalizatorlar ishtirokida yuqori molekulyar mahsulotlar hosil qilib polimerlanadigan moddalardan foydalanilmoqda. Bularga buten-1, 3-metilbuten-1, 4-metilpenten-1, 4-metilgeksen-1 kabi moddalarni aytish mumkin.

Poliolefinlarning qimmatbaho mexanik xossalari ularning yuqori molekulyar og‘irligi va tuzilishining regulyarligidandir. Poliolefinlarning texnik namunalarining molekulyar massalari 15000 dan 700000 gacha yetadi.

Poliolefinlarning yaxshi xossalari ya‘ni, mexanik mustahkamligi, yaxshi dielektrik ko‘rsatkichlari, gaz va namlikni kam o‘tkazuvchanligi, ma‘lum usullar bilan buyumlar yasash osonligi, xom ashyoning arzonligi va oson topiluvchanligi poliolefinlarning plastmassalar ishlab chiqarish bo‘yicha dunyo bo‘yicha birinchi o‘rinni egallashi imkonini berdi.

Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida quyidagi turlardagi poliolefinlar ishlab chiqarilmoqda:

1) polietilen, yuqori haroratlar va bosimlarda olinadigan yoki katalizatorlar ishtirokida past va o‘rtacha bosimlarda olinadi;

2) kompleks metallorganik katalizatorlar ishtirokida olinadigan polipropilen;

3) kompleks metallorganik katalizatorlar ishtirokida olinadigan boshqa yuqori poliolefinlar (polibuten, poliamilenlar, poligeksilenlar va h.k.);

4) gamma-nurlanish bilan (tajriba-sanoat qurilmasida) polimerlanish reaksiyasi natijasida olinadigan polietilen;

5) kompleks metalloorganik katalizatorlar ishtirokida olinadigan etilenning propilen bilan sopolimeri;

6) buten-1 hamda propilenning sopolimerlari va boshqa ko‘pgina sopolimerlarni aytish mumkin.

1. Polietilen ishlab chiqarish

Polietilenni birinchi marotaba laboratoriya sharoitida 1933-1936 yillarda ingliz kimyogari Fotes va Djimbsenlar tomonidan hamda ularga bog‘liq bo‘lmagan holda rus kimyogari Dinselar tomonidan olingan. Polimerlanishni 200°C haroratda va 1000 kg-kuch/sm² bosim (98, MN/m²) bilan uncha katta bo‘lmagan miqdoda kislorod ishtirokida oldilar.

Lekin apparaturalarning jihozlinishi qiyinchiligi tufayli bu jarayonni rivojlantirilishini ko‘p vaqt ushlab turdi.

Polietilening (alkaten) sanoat miqyosida ishlab chiqarish 1938- yilda Angliyada boshlandi. 1952- yilda esa Sigler tomonidan atmosfera yoki bir necha kattaroq bosimlarda etilenni polimerlash katalizatori toppilib, buning ishtirokida yuqorimolekulyar qattiq mahsulot olingan. Ozgina keyinroq, AQSH ning “Filips” firmasi tomonidan etilenni past bosimlarda polimerlashning yangi katalizatori - o‘zgaruvchan metall oksidlaridan iborat katalizatorlar ishlab chiqildi. Keyinchalik polietilenni ishlab chiqarish tezda rivojlana boshladi. 1974- yilda polietilenni dunyo miqyosidagi ishlab chiqarilishi deyarli yiliga 3,4 mln tonnaga yetdi.

Polietilen izolyatsion materialsifatida va polietilenli quvurlar ishlab chiqarishlarda, plenkalar, idishlar va turli maqsadlarda ishlatiladigan buyumlar ishlab chiqarila boshlandi.

Sanoatda polietilenni ishlab chiqarishning eng ko‘p tarqalgani - yuqori bosimli polietilen ishlab chiqarish bo‘ldi.

Past bosimli polietilen (yuqori zichlikdagi)

Sanoatda past bosimli (PB) polietilen gaz va suyuq fazalarda ionli yoki koordinatsion ionli polimerlash orqali olinadi. Jarayonni (0.3-0.5) - (2-2.5) MPa bosimda (70-80)^oC - (90-105)^oC haroratda, Sigler-Natta yoki xromorganik, xrom oksidlari kabi katalizatorlar ishtirokida olib boriladi (20.2.1- rasm).

Bu usulda olingan polietilening molekula massasi, olish usuli va ishlatilgan katalizator xiliga bog‘liq bo‘ladi. Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida molekula massasi 2-3 mln ga teng polimerlar olish mumkin.

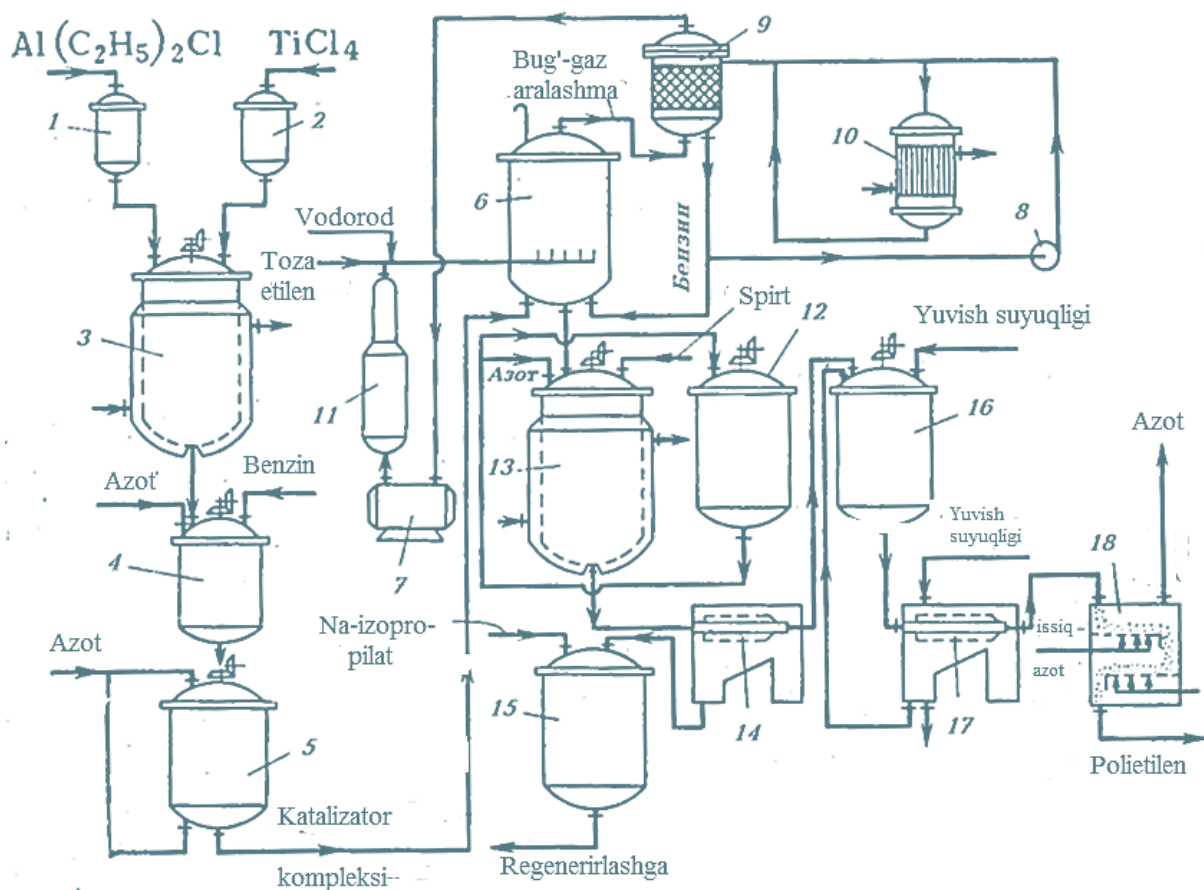
Sanoatda asosan 80000-500000 molekula massasiga ega polietilen ishlab chiqariladi. Molekula massasi juda yuqori bo‘lgan polietilenni qayta ishlashni maxsus usullari ishlab chiqilgan.

Suyuq faza va past bosimda (yuqori zichlikli) polietilen olish

Past bosimdagi (PB) polietilen bu usul bilan etilenni 0.3-0.5 MPa bosimda, 70-80^oC da, organik erituvchilar (benzin va sh.k.) muhitida polimerlab olinadi. Polimerlanish Sigler-Natta katalizatorlari (dietilalyuminiyxlord va titantetraxloridi) ishtirokida olib boriladi.

Alkilalyuminiyni titan to‘rtxloridga nisbati 1:1 dan 1:2 gacha olinadi.

Bu katalizator kompleksi havodagi kislorod va namlik ta‘sirida parchalanib ketishi sababli, polimerlanish suvsizlantirilgan eritma muhitida va azot atmosferasida olib borilishi shart.



20.2.1- rasm. Suyuq fazada past bosimli polietilen ishlab chiqarish jarayoni sxemasi:

1-dietilalyuminiyhloridni oqirlik bo'yicha me'yorlovchi; 2-titan tetraxloridni ogirlik bo'yicha me'yorlovchi; 3-katalizator kompleksini aralastirgich; 4-kompleksni suyuqlantirish idishi; 5-oraliq idish; 6-polimerlash apparati; 7-gaz puflagich; 8-markazdan qochma nasos; 9-skrubber; 10-quvur qobiqli muzlatkich; 11-gazajratuvchi apparat; 12-suspenziya yiguvchi idish; 13-katalizatorni parchlash apparati; 14,17-sentrifugalar; 15-polimerlanishdan chiqqan erituvchini neytrallash; 16-yuvish idishi; 18-qaynash qatlamli quritkich.

Past bosimda polietilen ishlab chiqarish texnologik jarayoni (rasm. 29) quyidagi bo'limlardan iborat: katalizator kompleksini tayyorlash, etilenni polimerlash, polimerni yuvish, ajratish va quritish. Ushbu sxema bo'yicha hamma bo'limlarda jarayonlar uzluksiz amalga oshiriladi.

Sanoatda polietilen katalitik $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_4$ kompleksi ishtirokida yarim uzluksiz usulda olinadi. Uchetilalyuminiyga nisbatan polimerlanishda dietilalyuminiyxlordni ishlatish ancha qulay. Chunki dietilalyuminiyxlord oson tozalanadi, ancha arzon va eng muhimi yonish hamda portlashga moyilligi ancha kam.

Katalizator kompleksi $25-50^\circ C$ da (1) va (2) o'lchagichlardan uzatilayotgan dietilalyuminiyxlord bilan tetraxlor titanni benzindagi eritmalarini 3 - aralastirgichda aralastirib olinadi. Olingan kompleks 15 minut ushlab turilgach, 4- apparatda hisoblagich orqali tushayotgan benzin bilan 1 kg/m^3 konsentratsiyagacha suyultiriladi.

Katalizatorning tayyor suspenziyasi 5- oraliq idishga uzatiladi va u yerdan me'yoriy nasos bilan uzluksiz 6chi polimerlanish apparatiga berib turiladi. Polimerlanish apparatiga rostlagich yoki hisoblagich orqali toza etilenni vodorod bilan aralashmasi ham uzatib turiladi.

Etilenni polimerlash quyidagi sharoitlarda olib boriladi:

Harorat, °C	70-80
Bosim, Mpa	0.15-0.2
Benzindagi katalizator konsentratsiyasi, kg/m ³	1 ga yaqin
Etilenning polietilenga aylanish darajasi, %	98 ga yaqin
1 m ³ apparat hajmidan olinadigan polietilen miqdori, kg	100

Polimerlanishdan ajralib chiqayotgan issiqlik 345 kDj/kg ni tashkil etadi. Reaktor devorlari polietilenning yopishib qolishi natijasida, issiqlikni yomon o'tkazadi. Shu sababli reaksiyada ajralib chiqayotgan issiqlik gaz puflagich (7) yordamida aylanib turgan etilen-benzinning par-gaz aralashmasi orqali hamda 8 - nasos yordamida aylanib turgan benzin orqali olib chiqib ketiladi. Qizigan par-gaz aralashmasi, 9- skrubberga uzatiladi va u yerda sovuq benzin bilan sovutiladi hamda polimerlanish apparatidan (6) olib chiqib ketilgan polimer zarrachalaridan tozalanadi.

Skrubbyerdan (9) benzin 8chi nasos yordamida sovitgich (10) orqali yana skrubber va polimerlanish apparatiga qaytariladi. Sovitilgan etilen esa 9-skrubbyerdan 11- gaz ajratgich orqali 6chi polimerlanish apparatiga qaytariladi. Toza etilenni miqdori polimerlanish apparatidagi bosim yordamida muvofiqlashtirib turiladi.

Polietilenni benzindagi suspenziyasi 13- apparatga uzatiladi va u yerda katalizator qoldiqlarini parchalash maqsadida izopropil spirti bilan ishlanadi. Katalizator komponentlari alkogolyat ko'rinishida eritmaga o'tadi va erituvchi bilan sentrifugaga uzatiladi. Uzluksiz ishlovchi sentrifugada (14) polimer suyuqliklardan ajratib olinadi. Spirt-benzin aralashmasidan iborat suyuqlik esa 14 - sentrifugadan 15- apparatga uzatiladi va u yerda izopropilat natriyni 20%-li eritmasi yordamida neytrallanib regeneratsiyaga beriladi.

Polietilen pastasi 14- sentrifugadan 16- apparatga uzatiladi va u yerda yuviladi. Polimer oxirgi marotaba 17 chi sentrifugada regenirlangan ertuvchi yoki suv yordamida kul miqdori 0.05% qolguncha yuviladi va quritishga uzatiladi. Quritish 18- uzluksiz ishlovchi quritgichda, qaynash qatlamida issiq azot yordamida, polimer tarkibida 0.1% dan kam namlik qolguncha amalga oshiriladi. Quritilgan polimer granullanadi va qoplarga solinadi.

1. Polietilen

Polietilen past haroratda (110-130°C) yumshaydigan termoplastik polimer bo'lib, xona sharoitida bironta ham erituvchida erimaydi. Aromatik va xlordan uglevodorodlarda 70°C dan yuqorida bo'kadi va eriydi. Polietilen konsentrlangan kislota va ishqorlar, tuzlarning suvdagi eritmaları ta'siriga ham chidamli. Atmosfera ta'siriga hamda issiqlikda oksidlanishga chidamliligini oshirish maqsadida polimer tarkibiga turli xil stabilizator-antioksidantlar qo'shiladi. Polietilen radiotexnikada va televizor qismlarini olishda elektroizolyatsiya materiali sifatida, korroziyaga chidamli qoplamlar, turli maqsadlarda ishlatiluvchi

plenkalar, idishlar olishda, qog'oz, yog'och, matolarni shimdirishda va h.k. ishlatiladi. Mexanik va fizik-kimyoviy xususiyatlarini yaxshiligi, qayta ishlashning osonligi hamda arzonligi dunyo bo'yicha ishlab chiqarilayotgan sintetik polimerlar orasida polietilenni birinchi o'ringa chiqib olishiga sabab bo'ldi. Hozirgi kunda polietilen yuqori bosimda, past bosimda, o'rta bosimda, hamda "SKLEARTECH" texnologiyalari bo'yicha ishlab chiqariladi.

2. Yuqori bosimli polietilen (past zichlikli)

Sanoatda yuqori bosimli (YUBPE) polietilen etilenni 200-280°C da 150-300 MPa bosim ostida kondensirlangan gaz fazasida radikal polimerlanish initsiatorlari ishtirokida polimerlab olinadi. Olingan polimer 920-930 kg/m³ zichlikka, 80000-500000 o'rtacha massaviy molekulyar og'irlikka va 50-65% kristallik darajasiga ega bo'ladi.

Yuqori bosimli (YUB) polietilen olish jarayonining jihozlari

Sanoatda YUB polietilenni ishlab chiqarish uchun bir-biridan konstruksiyalari bilan farqlanuvchi ikki xil reaktor qo'llaniladi. Bulardan biri ideal siqib chiqarish prinsipida ishlovchi quvur ko'rinishidagi apparat bo'lsa, ikkinchisi aralashtirgichli vertikal silindr apparatidagi aralashtirish prinsipida ishlovchi, aralashtirgichli avtoklavlardir.

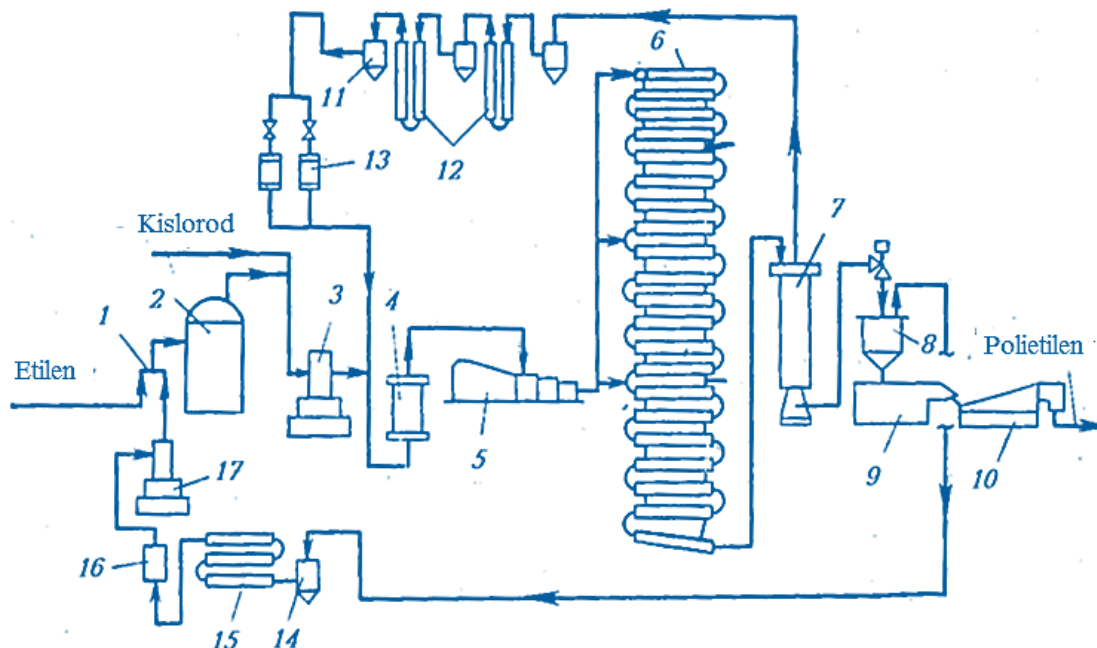
Quvur ko'rinishidagi apparatda yuqori bosimli polietilenni ishlab chiqarish

Sanoatda ishlatiladigan quvurli polimerlovchi reaktorlar, quvur ichida quvur tipidagi ketma-ket ulangan issiqlik almashgichlardan iboratdir. Reaktor quvurlari o'zgaruvchan diametrli bo'ladi (50-75 mm). Quvurlarning bir xil bo'limlari retubrent yoki kalach deb nomlanuvchi massiv ichi bo'sh plitalar yordamida birlashtiriladi. Quvur va kalachlar bir-biri bilan ketma-ket birlashtirilgan qobiq bilan o'ralganlar. Etilenni qizdirish hamda ajralib chiqayotgan issiqlikni ortiq qismini reaksiya muhitidan olib chiqib ketish uchun issiqlik tashuvchi sifatida 190-230°C li o'ta qizdirilgan suv ishlatiladi. O'sha qizdirilgan suv quvurli reaktor qobig'iga reaksiya massasi hamda etilen harakatiga qarama-qarshi tomondan yuboriladi. Yuqori haroratli o'ta qizdirilgan suv quvur devorlarida polimer pardasini hosil bo'lishini oldini olish maqsadida ishlatiladi.

22.2.2 - rasmda quvurli reaktorda yuqori bosimli polietilenni uzluksiz usulda olishni umumiy sxemasi keltirilgan.

Gazlarni ajratish sehidan yangi etilen 0.8-1.1 MPa bosim ostida kollektorga (1) va undan keyin aralashtirgichga (2) kelib tushadi. Bu yerda u past bosimli qaytma etilen bilan aralashtiriladi. Bu aralashmaga kislorod qo'shib birinchi **kskaddagi** uch pog'onali kompressorga uzatiladi va bu yerda 25 MPa bosimgacha siqiladi. Etilen har pog'onada siqilganidan keyin sovitgichlarda sovitilib, separatorlarda yog'dan ajratiladi va undan keyin aralashtirgichga (4) uzatiladi. Bu yerda u ajratgichdan (7) kelayotgan yuqori bosimdagi qaytma etilen bilan aralashtiriladi. Keyin aralashma ikkinchi kaskaddagi ikki pog'onalik kompressorga (5) uzatiladi va bu yerda u 245 MPa bosimgacha siqiladi. Birinchi siqilgan etilen sovitgichlarda sovitilib, separatorlarda yog'lardan tozalansa, ikkinchi pog'onada (bosqichda) siqilganidan keyin 70°C da (sovitilmasdan) polimerlash uchun quvurli reaktorni (6) uchta bo'limiga uzatiladi.

Polimerlovchi-reaktor uch bo'linmadan tashkil topgan bo'lib, har bir bo'limdan oldin ishlatilayotgan initsiator turiga qarab gaz va reaksiyon aralashmani 120-190°C gacha isitish uchun issiqlik almashgichlar o'rnatilgan. Uchinchi bo'lim oxirida sovitgich o'rnatilgan bo'lib, unda reaksiya massasi 200-250°C gacha sovitiladi (sxemada issiqlik almashgichlar va sovitgich ko'rsatilmagan).



22.2.2-rasm. Gaz fazasida yuqori bosimli polietilenni ishlab chiqarish jarayonining sxemasi:1-kollektor; 2-past bosimli etilen aralastirgichi; 3-birinchi kaskad kompressori; 4-yuqori bosimli etilen aralastirgichi; 5-ikkinchi kaskad kompressori; 6-quvurli reaktor; 7-yuqori bosimli ajratgich; 8-past bosimli ajratgich; 9-granulalovchi jihoz; 10-tebranma elak; 11,14-siklonli separatorlar; 12,15-sovitgichlar; 13,16-filtrlar; 17-dastlabki sikish kompressori

Quvurli reaktorda etilenni polimerlanishi quyidagi sharoitlarda olib boriladi.

Harorat, °C	190-200
Bosim, Mpa	245
Kislorod konsentratsiyasi, %	0.002-0.008
Etilenni bir siklda (aylanishda) polimerga o'tish darajasi, %	26-30
Etilenni polimerga o'tish umumiy darajasi, %	95-98

Quvurli reaktordan (6) reaksiyaga kirishmagan etilen polimer bilan aralashma holida reduksiya ventili orqali 24.5-26.3 MPa bosim ostida yuqori bosimli ajratgichga (7) tushadi. Bu yerda etilen va polietilen bir-biridan ajratiladi. Ajratgichni yuqori qismidan reaksiyaga kirishmagan etilen siklonli separatorlar hamda sovitgichlarga (12) yo'naltiriladi. Bu yerda etilen bilan birga olib ketilgan polietilen ajratiladi. Keyin etilen sovitiladi va yangi etilen bilan aralastirish uchun aralastirgichga (4) va undan siklga qaytariladi.

Suyuqlantirilgan polietilen yuqori bosimli ajratgichning pastki qismidan drosseli ventil orqali past bosimli ajratgichga (8) yo'naltiriladi. Past bosimli

ajratgichda bosim 0.15-0.59 MPa atrofida ushlanadi. Erigan etilen qoldiqlaridan tozalangan 180-190°C polietilen suyuqlanmasi shtutser orqali granulalovchi dastgohlarga (9) yo'naltiriladi.

Granulalovchi dastgohlarga barqarorlovchi aralashma (fenil- α -naftilamin difenil-n-fenlendiamin bilan) va boshqa qo'shiluvchi moddalar uzluksiz berib turiladi. Barqarorlovchi bilan aralashtirilgan polietilen granulalashga yo'naltiriladi. Granulalarni tez sovitish maqsadida granulalovchi shakl tuzsizlantirilgan suv bilan sovitiladi. 60-70°C gacha sovitilgan polietilen granulalari suv bilan tebranma elakka (10) olib chiqiladi. Tebranma elakka suvdan tozalangan granulalarni quritish maqsadida issiq havo beriladi. Tayyor polietilen qoplarga joylanadi.

YUB polietileni qanday bo'lsa o'shandoq yoki turli ranglarga bo'yalgan holda chiqariladi.

Yuqori bosimli polietilenni aralashtirgichli avtoklavda ishlab chiqarish

Sanoat avtoklavlari uzluksiz ishlovchi qalin devorli vertikal apparat bo'lib, apparat balandligi bo'yicha tashqi sovitgichi bo'lgan vintsimon aralashtirgich bilan jihozlangan. Odatda bunday reaktorlar 0.5 m³ hajmga ega bo'lib, balandligi 6 m gacha va diametri taxminan 300 mm atrofida bo'ladi. Ularni maxsus yuqori sifatli po'latdan tayyorlaydilar. Reaktorlarni ishlab chiqarish unumdorligi yiliga 15000 t polietilenni tashkil etadi.

YUB polietilenni aralashtirgichli avtoklavda olishda polimerlash initsiatorlari sifatida di-tret-butil peroksidi, lauril va tret-butilperbenzoat peroksidlari ishlatiladi. Ular reaksiya muhitiga tozalangan parafin yog'laridagi 4-25% li eritmalar sifatida kiritiladi. Etilenni polimerlash quyidagi sharoitlarda o'tkaziladi:

Harorat, °C	250-270
Bosim, Mpa	196-245
Initsiator konsentratsiyasi, %	0.2-0.4
Etilenni polietilenga aylanish darajasi, %	15-19

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) ning liofob kolloid sistemalardan *asosiy farqi shundaki*, ular xuddi quyi molekulyar modda eritmaları kabi termodinamik jihatdan barqaror bo'lib, o'z-o'zidan hosil bo'ladi. Bu eritmaları chin molekulyar eritmalar deb qaralishi mumkinligi haqida juda ko'p misollar bor.

YUMB kolloid sistemalardan ko'p tarafdin farq qilsa ham, ularning kolloid sistemalar bilan bog'laydigan bir qator xossalari ham mavjud, unga sabab *zarrachalarining o'lchami*. YUMB (*gidrofil zollar*) chin eritmaları hosil qiladi, *lekin molekulasini kattaligi jihatidan membranadan o'tmasdan kolloid eritma xossalari namoyon qiladi*. Chunonchi, *diffuziya tezligining kichikligi, osmotik bosimning pastligi, yarim o'tkazgich pardalardan o'tmasligiva* boshqalar.

YUMB va ularning eritmaları

YUMB larga 10⁴-10⁶ va undan yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan birikmalar kiradi. Molekulyar massasi katta bo'lgani uchun YUMB uchmaydi va bug'lanmaydi (*haydalmaydi*).

Ko'p YUMBlar harorat ortishi bilan *yumshaydi* va aniq erish haroratga ega emas.

Harorat pasayganda YUMB ni *elastikligi pasayadi*, -30°C sun'iy kauchuk qotadi. Tabiiy kauchuk -50°C da qotadi. YUMB lar 2 xil :

1) tabiiy (*oqsillar, polisaxaridlar, glikogen, pektinlar, tabiiy kauchuk* - kauchuk tutuvchi o'simliklar sokidan -lateksdan olinadi);

2) sun'iy (*atsetilsellyuloza*) va sintetik usulda olingan (*polietilen, poliakrilamid*) bo'lishi mumkin.

Ko'pincha YUMB va polimer bir xil ma'noda ishlatiladi.

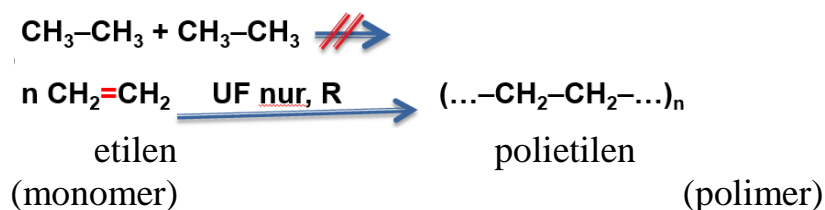
Agar YUMB ning molekulyar massasi 5.000 gacha bo'lsa - oligomerlar deyiladi.

Undan yuqori massaga ega bo'lganlari - polimerlar deyiladi.

Hozirgi vaqtda sun'iy yo'l bilan juda ko'p polimerlar sintez qilinmoqda. Sun'iy polimerlarning afzalligi shundaki, *ularning xossalari oldindan belgilab olish mumkin.*

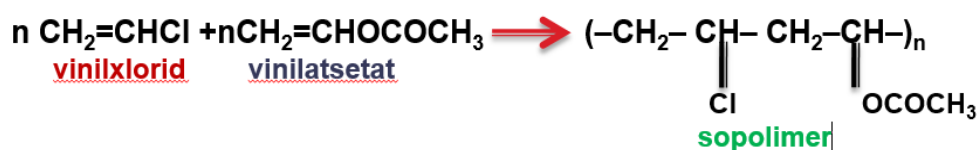
YUMBlarning olinishi, sinflanishi

YUMB lar quyi molekulyar birikmalardan - monomerlarning polimerlanishidan hosil bo'ladi. Polimerlanish sodir bo'lishi uchun monomer molekulasida tarkibida qo'shbog' bo'lishi kerak:

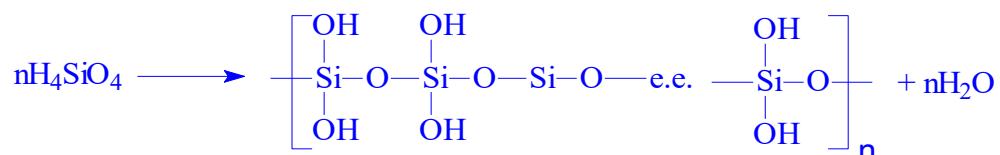


► n-polimerlanish darajasi (*polimerlarning xossalari ularning polimerlanish darajasiga bog'liq bo'ladi*)

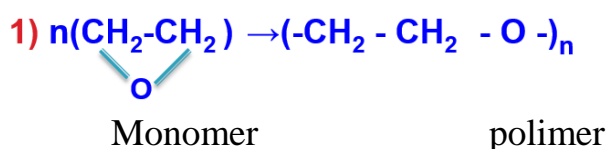
Turli xil monomerlarning birga polimerlanish mahsulotlari - sopolimerlar deyiladi:

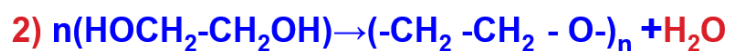


Polimerizatsiya vaqtida suv, spirt va boshqa quyi molekulyar moddalar ajralib chiqsa, polikondensatlanish deyiladi:



Ba'zi YUMB lar - ham polimerlanish, ham kondensatlanish usullari bilan hosil qilish mumkin. Masalan, polietilen oksidining olinishi:





Etilenglikol polietilenglikol

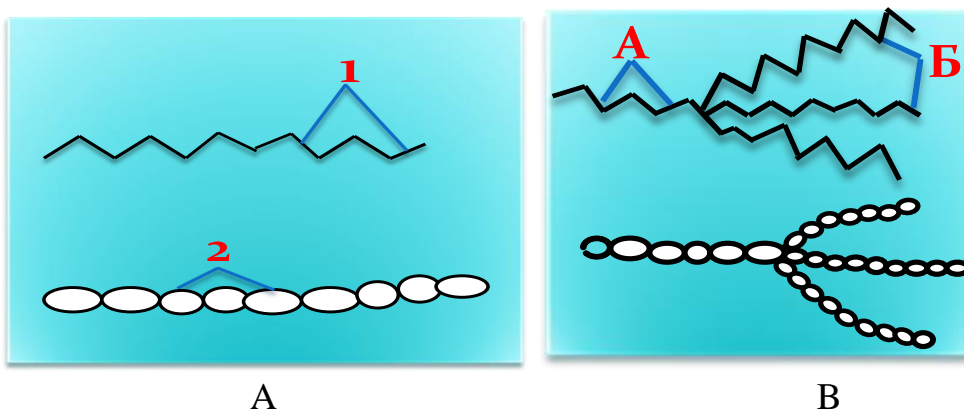
YUMBning molekulari juda katta bo'lib, ular *makromolekulalar* deb ataladi. Umuman, YUMBning *molekulyar og'irliklari har xil bo'lib*, polidispers bo'ladi va har xil uzunlikka va og'irlikka ega bo'lgan makro-molekulalardan tashkil topgan bo'ladi.

Shu sababli biror bir usulni qo'llab aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha molekulyar massa bo'ladi. YUMBning ko'pgina xususiyatlari ularning molekulyar og'irligiga va makromolekulasining tuzilishiga bog'liq.

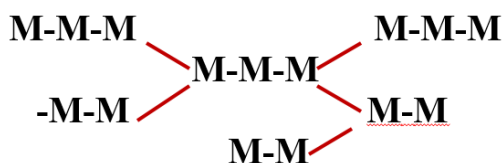
YUMB (*polimerlar*) makromolekularining *fazoviy tuzilishiga* qarab quyidagi guruxlarga bo'linadi: Chiziqli polimerlar - *monomer zvenosining bir xil zanjiridan tashkil topadi*: - M-M-M-M-

Ularga tabiiy kauchuk, jelatin, sellyuloza kiradi.

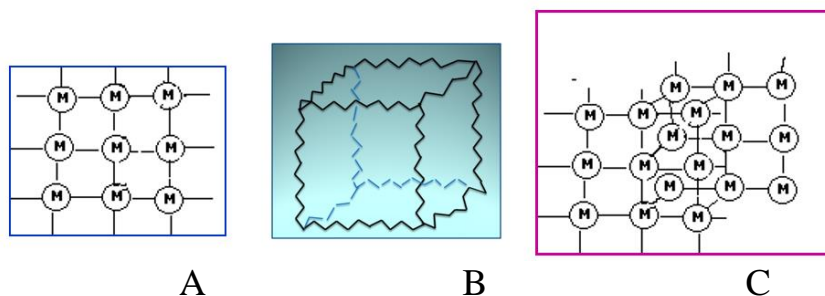
Elastiklik, plyonkalar hosil qilish, eritmadan yoki suyuqlanmadan tola hosil qilish va eriganda qovushqoqligi katta eritmalar hosil qilish chiziqli polimerlar uchun xarakterli xossalardir (22.2.3-rasm).



22.2.3-rasm. YUMB makromolekularining fazoviy tuzilishi: A - tarmoqlangan polimerlar; B-kraxmal shunday strukturaga ega.



To'rsimon (tikilgan) polimerlar: uch o'lchamli polimerlar bo'lib, ularning zvenolari kimyoviy bog'langan fazoviy to'rni hosil qiladi (22.2.4-rasm):

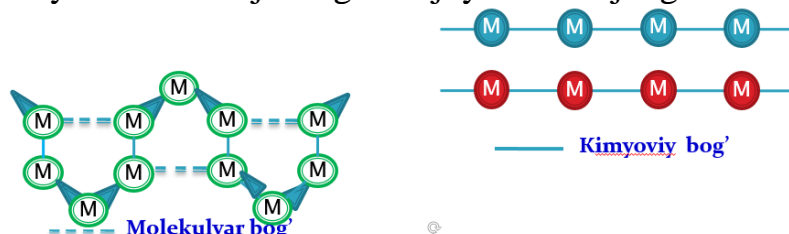


22.2.4-rasm. To'rsimon (tikilgan) polimerlarning tuzilishi: A-yassi to'r; B va C -fazoviy to'r

Fazoviy polimerlar texnikada katta ahamiyatga ega. Ular chiziqsimon polimerlarga aktiv to'ldirgichlar qo'shib olinadi. Bunday polimerlar xech qanday erituvchilarda erimaydi.

YUMB kimyoviy tuzilishi va fazoviy shakli. Polimerlardagi bog'lar

Polimerlar xossasi ulardagi kimyoviy va molekulyar bog'lar bilan belgilanadi. Monomerlar zvenosidagi *kimyoviy bog'lar* -M-M-M- holida ifodalanadi. Ular mustahkam bog'lardir; $E_{\delta} \approx 400$ kJ/mol. *Molekulyar bog'lar* polimer zanjirlari yoki bitta zanjirning turli joylarida vujudga keladi (22.2.5-rasm):

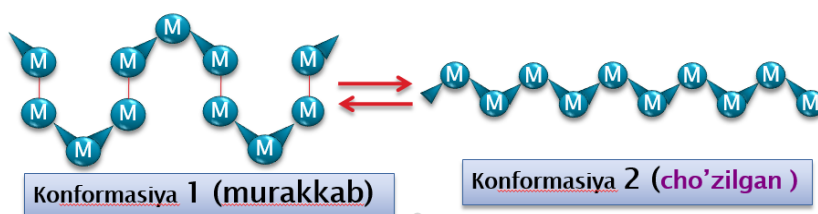


22.2.5-rasm. Monomerlar zvenosidagi *kimyoviy bog'larning* hosol bo'lishi.

Bitta molekulyar bog' energiyasi $E_{\delta} \approx 10$ kJ/molga teng. Bu kichik qiymat bo'lib, kimyoviy bog' energiyasidan 40 marta kamdir. Lekin bunday bog'lar nixoyatda ko'p bo'lgani uchun ular polimer xossasiga ancha katta ta'sir ko'rsatadi. Masalan, polimerni isitib uni bug'latib bo'lmaydi.

YUMB molekulasini uchun yana bir muhim xususiyat zanjirning qayishqoqligidir. Bu makromolekulaga bir konformatsiyadan boshqa konformatsiyaga o'tib, fazoviy shaklini o'zgartirishiga imkon beradi.

YUMB makromolekulasining konformatsiyasi deganda, polimer zanjirining monomer zvenosini kimyoviy bog'larni uzmay burilishi natijasida vujudga keladigan, energetika jihatdan teng fazoviy shakli tushuniladi. Masalan, YUMB molekulasini murakkab konformatsiyadan cho'zilgan holatga o'tishi mumkin (22.2.6-rasm):

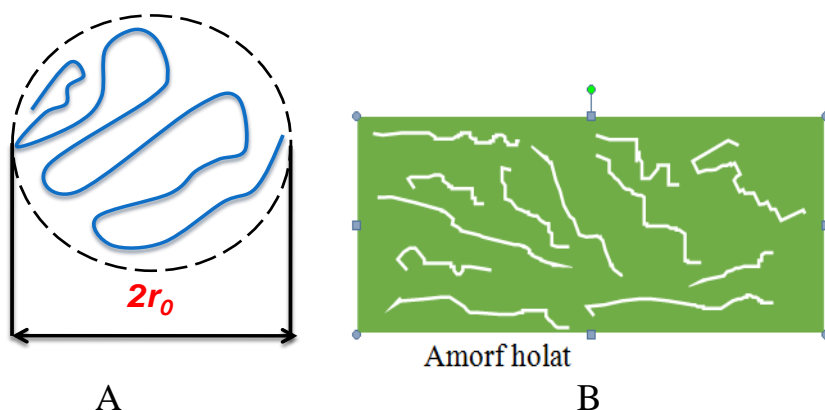


22.2.6-rasm. YUMB molekulasining konformatsion o'zgarishi

YUMB tortilganda uni zvenosidagi atomlar *kuchli tebranma harakatga* kelib, YUMBni qo'yib yuborish bilan oldingi holiga qaytishga harakat qiladi.

YUMB zvenolarining issiqlik harakati natijasida eng ehtimoli yuqori shakli bu tuguncha yoki globula holatidir.

Juda suyultirilgan eritmalarda qayishqoqligi yaxshi bo'lgan va yakka bo'lgan polimer makromolekulari g'ujanaksimon holatda bo'ladi (22.2.7-rasm):



22.2.7-rasm. YUMB molekulasining globula (A) va amorf (B) holati, r_0 -sfera radiusi.

YUMB amorf va kristall holatda bo'lishi mumkin. YUMB makromolekulasi *kristall holatida* bir xil turdagi molekulalarning yuqori hosilalardan iborat bo'ladi. Ular *tayoqcha, plastinka, shar shaklida* bo'lishi mumkin. *Taxminan 70-80% polimer materiallar kristall holatda olinadi.*

Amorf polimer moddalarida yuqori hosilalar fazoviy strukturada bo'lib, turli konformatsiyadagi *betartib* (xaotik) joylashgan makromolekulalardan tashkil topadi.

Polistirol va uning sopolimerlarini ishlab chiqarish

Bu sinf polimerlariga polistirol va uning sopolimerlari kiradi. Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha polistirol va uning sopolimerlari uchinchi o'rinda turadi (poliolefinlar va polivinilxlorididan keyin). Oxirgi 20 yilda uni ishlab chiqarish hajmi dunyo bo'yicha 2 martadan ko'pga oshdi. Ayniqsa, oxirgi yillarda ABS-plastiklar ishlab chiqarish tez ko'payib bormoqda (stirol, akrilonitril va butadiyenlarni sopolimeri). Hozirgi kunda ABS-plastiklarni ishlab chiqarish hajmi stirol asosidagi polimerlarni 25%

ni tashkil etadi.

1. Polistirol

Polistirol $[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$ stirolni polimerlab olinadi. Polistirol termoplastik

polimer bo'lib u yuqori dielektriklik xususiyatlariga ega. Kimyoviy ta'sirlar, suv ta'siriga chidamli, rangsiz, tiniq, aromatik va xlordan uglevodorodlarda, oddiy va murakkab efirlarda yaxshi eriydi.

Ammo polistirolni mexanik mustahkamligi va issiqbardoshligi ancha past.

Havo kislorodi ishtirokida uzoq vaqt 200°C haroratdan yuqorida ishlov berish polistirolni destruksiya uchrashiga olib keladi (depolimerlanish darajasigacha).

Polistirolni xususiyatlarini yaxshilash maqsidida uni turli xil vinil monomerlari bilan sopolimerlari olinadi. Sopolimerlar ichida, stirolni yuqori zarbiy qovushqoqlikka ega bo'lgan kauchuklar bilan blok va payvand sopolimerlari katta ahamiyatga ega (zarbga chidamli polistirol).

2. Stirolning polimerlanishi

Stirol radikal va ion polimerlanishiga uchrashi mumkin. Radikal polimerlanish mexanizmi bo'yicha hosil bo'lgan polimer ataktik strukturaga ega bo'lib amorf polimerdir; ion-koordinatsion mexanizmi bo'yicha olingan polimer, katalizatorlarni xiliga qarab amorf yoki kristall (izotaktik) polimer bo'lishi mumkin.

Amorf polimer turli usullar bilan massada (blokda), emulsiyada, suspenziyada yoki erituvchi mhitida, initsiatorlar ishtirokida, yoki umuman initsiatorsiz (faqat issiqlik ta'sirida polimerlanish) olinishi mumkin.

Izotaktik polistirol Sigler-Nattaning stereospetsifik katalizatorlari ishtirokida olinadi. Ammo yuqori (250°C) haroratda qayta ishlansa izotaktik polistirol qaytmas amorf holga o'tadi (20.2.8-rasm).

Sanoatda stirolni asosan blokda, emulsiyada va suspenziyada polimerlash usullari keng tarqalgan. Eritmada olishning keng tarqalmaganligining sababi, bu usulda olingan polimer nisbatan past molekula massasiga ega bo'lib, polimerni eritmadan ajratib olish katta qiyinchiliklarga olib keladi. Shu bilan birgalikda polistirolni eritmasidan olingan qoplama yoki yelim mo'rt bo'lganidan uni eritma holida ishlatib bo'lmaydi.

Polistirol olishning eng yaxshi sanoat usullari quyidagilardir:

1) monomerni to'liq polimerga o'tkazmasdan stirolni blokda polimerlash (uzluksiz usul);

2) stirolni suspenziyada polimerlash (uzlukli usul);

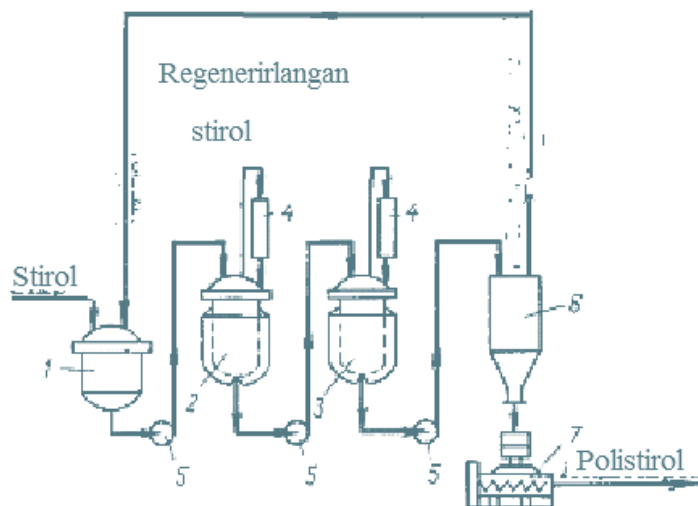
3) stirolni blok-suspenziyada polimerlash (uzlukli usul).

3. Monomerni to'liq polimerga aylantirmasdan aralashtiruvchi reaktorlar kaskadida umummaqsadli blokli polistirol ishlab chiqarish

Ushbu usulning 2 ta reaktorlar kaskadidan tashkil topgan texnologik sxemasi keng qo'llaniladi.

Jarayon o'z ichiga stirolni tayyorlash, I va II bosqichli reaktorlarda stirolni polimerlash, reaksiyaga kirishmagan monomerni reaktordan chiqarib rektifikatsiya qilish, polistirol suyuqlanmasini bo'yash, polistirolni granulaga aylantirish, granulalarni qadoqlash kabi qismlarni oladi.

Reaktorlar kaskadida polistirol olishni texnologik sxemasi rasm 5 da keltirilgan.



20.2.8-rasm. Aralashtirib uzluksiz usulda reaktorlar kaskadida blok polistirolini ishlab chiqarish jarayoni sxemasi.

1-stirol uchun idish; 2,3-polimerlash reaktorlari kaskadi; 4-sovutgichlar; 5-nasoslar; 6-vakuum-idish; 7-granullovchi ekstruder

Stirol 1-idishdan tagi ingichkalashib borgan 16 m^3 li vertikal silindr shaklidagi birinchi reaktorga (2) uzluksiz uzatilib turadi. Reaktor varaqsimon aralashtirgich (minutiga 30-90 marotaba aylanuvchi) bilan jihozlangan. Birinchi reaktorda olinayotgan polimerni markasiga qarab polimerlanish $110-130^\circ\text{C}$ da 32-45% monomer polimerga aylangunicha davom etadi. Ajralib chiqayotgan issiqlik buhlanayotgan stirol yordamida muhitdan olib chiqiladi.

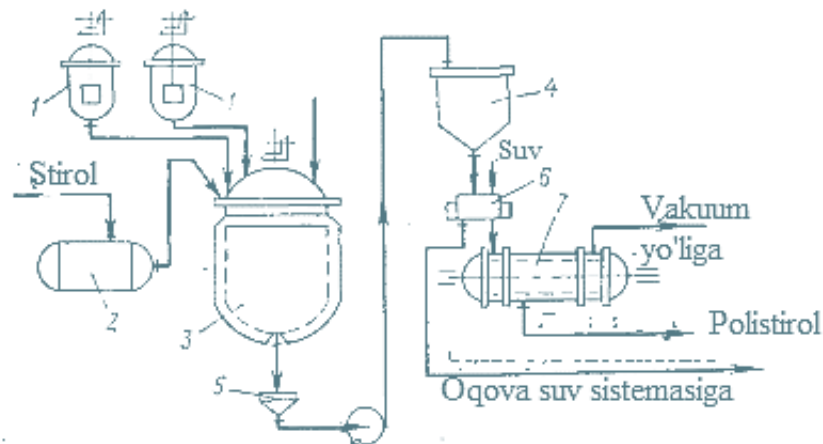
Ikkinchi reaktor (3) konstruksiyasi kattaligi bo'yicha birinchi reaktorga o'xshash, ammo u minutiga 2-8 marotaba aylanuvchi lentali aralashtirgich bilan jihozlangan. Bunday aralashtirgichlar yuqori qovushqoqli massalarni yaxshi aralashtirib beradi. Olinayotgan polistirolni markasiga qarab polimerlanish ikkinchi reaktorda $135-160^\circ\text{C}$ da 75-88% monomerni polimerga aylanishigacha davom ettiriladi.

Polistirolni stirolidagi eritmasi ikkinchi reaktordan nasos (5) yordamida 2.25 MPa bosim ostidagi buhg' bilan qizdirilayotgan quvurlar orqali 6-vakuum idishga uzatiladi. Shu jarayonda monomerni polimerga o'tish darajasi 90% gacha ko'tariladi.

Polistirolni suyuqlanmasi $180-200^\circ\text{C}$ gacha qizdirilgan vakuum-kameraga kelib tushadi. Vakuum-kameraning isitgich quvurlarida polistirol suyuqlanmasi 240°C gacha qizitiladi va hajmi 10 m^3 bo'lgan, qoldiq bosimi $2.0-2.6 \text{ kN/m}^2$ li bo'sh kameraga tushadi. Bu yerda suyuqlanmadan stirol buhlanadi va polimerdagi monomerni miqdori 0.1-0.3 % gacha kamayadi. Stirol buhlari tozalanib, qaytatdan 1chi idishga yuboriladi.

Polistirol suyuqlanmasi ekstruder (7) ga tushiriladi va granularlarga aylantiriladi.

Polistirolni suspenziyada ishlab chiqarish texnologiyasi
Polistirolni suspenziyada ishlab chiqarish texnologiyasi o'z ichiga, xom ashyoni tayyorlash (stirolni gidroksinondan tozalash, barqarorlovchini suvdagi eritmasini tayyorlash, initsiatorni stirolidagi eritmasini tayyorlash va b.), komponentlarni aralashtirish, polimerlash, polimerni ajratib olish, polistirolni yuvib sentrifugada tozalash, quritish, kerak bo'lganda granulaga aylantirish va tayyor polistirolni qadoqlash jarayonlarini oladi. Suspenziyada uzlukli usulda polistirol olish texnologik sxemasi 20.2.9- rasmda keltirilgan.



20.2.9-rasm. Suspenziyada polistirol ishlab chiqarish jarayonining sxemasi: 1-initsiatorlar eritmasini tayyorlash apparatlari; 2-stirol saqlash idishi; 3-polimerlash reaktori; 4-oraliq idish; 5-elak; 6-sentrifuga; 7-quritgich

Initsiatorni eritmasi 1chi apparatlardan, stirol esa 2- idishdan 3-polimerlanish reaktoriga solinadi.

Polimerlanish 12-15 soat davomida 85-130°C haroratda to'xtovsiz aralashtirib olib boriladi. Jarayon tugaganidan so'ng reaksiya muhiti 45-50°C gacha sovutiladi. Barqarorlovchi sifatida magniy gidroksidi ishlatilganda reaksiya muhiti sulfat kislotasi yordamida neytrallanadi. So'ngra 5- elak orqali polistirolni suvdagi suspenziyasi nasos yordamida 4- oraliq idishga o'tkaziladi. Bu idishda aralashtirgich yordamida polistirol muallaq holda ushlab turiladi. Keyin polimer 6chi sentrifugaga tushib, u yerda suv fazasidan ajratiladi va suv yordamida yaxshilab yuviladi. Sentrifuga uzlukli yoki uzluksiz holda ishlatilishi mumkin. Umuman sentrifugadan boshlab qolgan jarayonlar uzluksiz holda o'tkazilishi mumkin. Bu holda suspenziyada polimerlash kombinirlangan (sentrifugagacha uzlukli, sentrifugadan keyin uzluksiz) usulda olib boriladi.

Sentrifugada suvdan ajratilgan polistirol 4% namlik bilan 7- quritgichga yuboriladi. Uzlukli usulda barabanli xildagi quritgich, uzluksiz usulda qaynash qatlamli quritgich ishlatiladi.

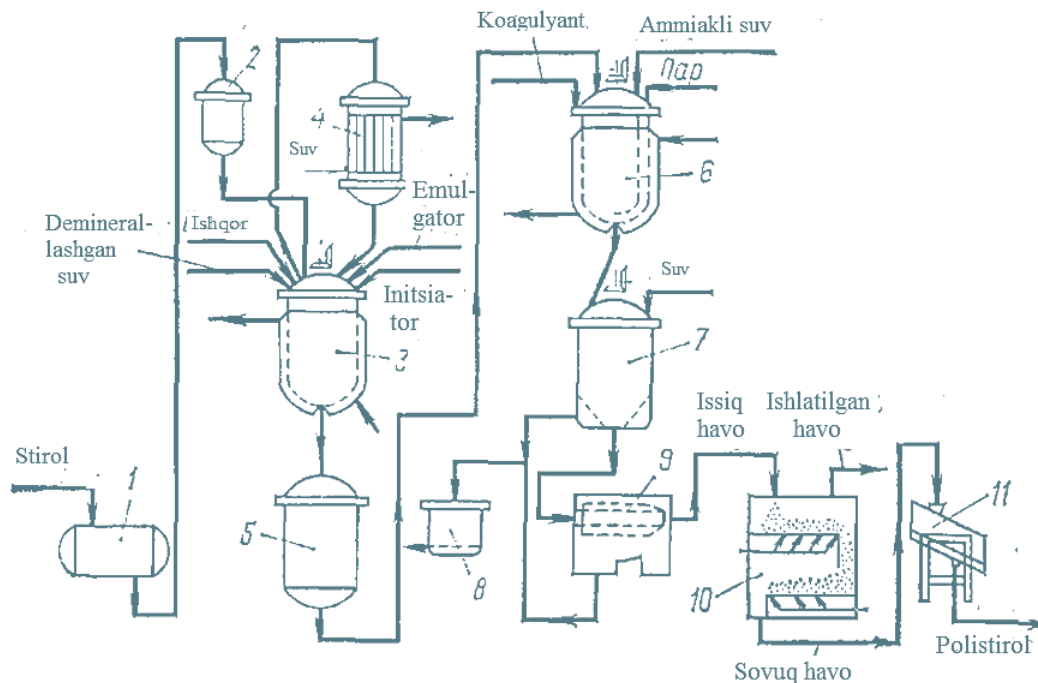
Kerak bo'lgan hollarda polistirol turli komponentlar bilan aralashtirilib keyin granula holiga keltiriladi. Tayyor mahsulot qadoqlash uchun uzatiladi.

Emulsion polistirolni ishlab chiqarish.

Emulsion polistirol olishning texnologik sxemasi 20.2.10- rasmda keltirilgan.

Stirol qaytaruvchi sovutgich va isitish-sovutish qobihi bilan jihozlangan reaktorga (3) quyiladi. Reaktorga ungacha 50°C darajagacha qizdirilgan distillangan suv, aralashtirib turib emulgator hamda o'yuvchi natriy solingan bo'ladi. Reaktorga solingan moddalar yaxshilab aralashtirilgach, suvda eritilgan initsiator qo'shiladi. Aralashma 65-70°C gacha qizdiriladi. Reaksiyaning ekzotermik issiqligi hisobiga reaksiya muhitining harorati 85-95°C gacha ko'tariladi. Polimerlanish jarayonining umumiy vaqti 5-6 soatni tashkil etadi. Polimerdagi qoldiq monomer miqdori 0.5% dan ko'p bo'lmaydi.

Hosil bo'lgan massa juda ham mayda zarrachalardan tashkil topgan barqaror suspenziya bo'lib, undan polistirolni ajratib olish uchun, suspenziyaga muhit $rN=5.5-6.0$ bo'lgunicha alyumokaliyli kvasslarni eritmasini qo'shib, polimer koagulyatsiya qilinadi. Buning uchun kvasslarni eritmasi solingan 6chi cho'ktirgichga reaksiya aralashma sekinlik bilan quyiladi. Aralashma o'tkir buh bilan ishlanadi va $75-85^{\circ}\text{C}$ haroratgacha qizitilib 1.5-2 soat mobaynida aralashiriladi, so'ngra ammiakli suv qo'shiladi. Polimer ajratib olinib issiq suv bilan yaxshilab yuviladi.



20.2.10-rasm. Uzlukli usulda emulsiyada polistirol ishlab chiqarish jarayonining sxemasi: 1-stirol saqlash idishi; 2-o'lchagich; 3-polimerlanish reaktori; 4-quvur qobiqli sovgutgich; 5-oraliq idish; 6-cho'ktiruvchi; 7-polistirolni yuvish idishi; 8-ushlagich; 9-NOGSH sentrifugasi; 10-qaynash qatlamli Kuritgich; 11-tebrama elak.

Polimerlanishda ishlatilgan suv qo'shimchalar bilan tozalash sistemasiga quyiladi. Apparat (7) da yuvilgan va 9chi sentrifugada suvdan siqib olingan polistirol 10chi quritgichga uzatiladi. Polimerni qaynash qatlamli quritgichlarda quritiladi. Qoldiq namlik 0.5% dan kam bo'lishi kerak. Qizitilgan polistirol tebranuvchi elaklarda (11) elanib qadoqlashga uzatiladi.

Polistirolni xususiyatlari v ishlatilishi

Polistirol zichligi $1050-1080 \text{ kg/m}^3$ bo'lgan qattiq amorf polimerdir. Sanoatda ishlab chiqarilayotgan polistirolning molekula massasi, uni ishlab chiqarish usuliga qarab 50000 dan 300000 gacha bo'ladi. Faqat emulsiyada olingan polistirolni molekula massasi ancha yuqori bo'ladi.

Blokda olingan polistirol tiniq, rangsiz bo'lib ko'rinadigan nurning 90% ini o'tkazadi. Ultrafiolet va infraqizil nurlarda polistirolning tiniqligi kamroq. Sinish ko'rsatkichini kattaligi $n_D^{25}=1.5-1.6$ polistiroidan turli optik shishalar ishlab chiqarishga imkon beradi.

Polistirolning kamchiligi, uning issiqbardoshligi va zarbiy qovushqoqligining pastligi hamda tez eskirish xususiyatlaridir.

Polistirolni Martens bo'yicha issiqbardoshligi 70-75°C. Emulsiyada olingan polistirolning bu ko'rsatkichi 5-10°C ga yuqori. Ammo bu kattaliklar polistirolni keng ishlatishga imkon bermaydi. Polistirol 80-82°C da shishalanadi va shu sababli uning ishlatilish harorati 60°C dan yuqori bo'lmaydi.

Turli usullarda ishlab chiqarilgan polistirolning asosiy xususiyatlari 20.2.1-jadvalda keltirilgan.

20.2.1-jadval.

Turli usullarda ishlab chiqarilgan polistirolning asosiy xususiyatlari quyidagichadir:

Ko'rsatkichlar	Polistirol		
	blokda olingan	emulsiyada olingan	suspenziyada olingan
Zichlik, kg/m ³	1050-1060	1050-1070	1050-1060
Bo'linish kuchlanishi (cho'zilishda), MPa	39.2	39.2-44	41.1
Zarbiy qovushqoqlik, kDj/m ²	19.6-21.6	21.6	19.6-27.4
Uzilishdagi nisbiy cho'zilish, %	2.0	2.0	2.0
Brinell bo'yicha qattqlik, MPa	137-157	137-196	137-157
Vika bo'yicha issiqbardoshlik, °C	95-100	100-105	105
Dielektrik yo'qotishning tangens burchagi, 10 ⁶ Gs da	4*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴ - 3*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴
Dielektrik o'tish, 10 GS da	2.4-2.7	2.6	2.5-2.6
Qoldiq monomerlar miqdori, %	0.5-0.8*	0.15-0.2	0.1-0.5
Suv yutishi (24 soatda), %	0	0.07	0.01-0.02

* Vakuim-so'ruvchi jihozi bo'lgan ekstruder ishlatilganda qoldiq stirolning miqdori 0.2% gacha kamayadi.

Polistirolning zarbiy qovushqoqligi 19.6-27.4 kDj/m² bo'lib, ishlatilish jarayonida uning mo'rtligi eskirishi hisobiga ortib boradi. Shuning uchun ham oddiy polistirol konstruksion maqsadlarda ishlatilmaydi.

Boshqa termoplastik polimerlarga nisbatan, polistirol sirt qattqligiga ega. Uning cho'zilishdagi qayishqoqlik moduli yuqori bo'lib (12.9*10³ MPa), uzilishdagi nisbiy cho'zilishi past (1.5%).

300-400°C gacha qizdirilganda polistirol monomer holigacha depolimerlanadi.

Polistirol qayta ishlashning hamma usullari bilan yengil qayta ishlanishi mumkin. Asosiy usul bosim ostida quyish hisoblanadi.

Stirolning turli hosilalaridan olingan polimerlar ancha yuqori issiqbardoshlikni namoyon etadilar.

Polistirolning ko'pgina xususiyatlarini uning boshqa monomerlar bilan sopolimerlarini olish orqali yaxshilanadi.

Oxirgi yillarda yuqori zarbiy qovushqoqlikka va mexanik xususiyatlarga ega bo'lgan, stirolni kauchuk bilan tikib olingan sopolimeri ZCHPS (zarbga chidamli polistirol) ko'plab ishlab chiqarilmoqda.

Stirolni akrilonitril va butadiyen bilan olinadigan sopolimeri (ABS-plastik) yildan-yilga ko'plab ishlab chiqarilmoqda.

Uchala monomerni birdaniga sopolimerlab sifatli ABS-plastik olib bo'lmaydi. Buning uchun zarbga chidamli sopolimer olgandagiga o'xshab, polibutadiyen va butadiyen-stirol kauchuklari bilan tikilish sopolimerlanishi o'tkaziladi.

7. Stirolning sopolimerlari

Stirol ko'plab monomerlar bilan sopolimerlanadi. Stirolning metilmetakrilt, akrilonitril, α -metilstirol, vinilkarbozol, viniltoluol, butadiyen, divinilbenzol bilan sopolimerlari amaliy ahamiyatga ega. Ushbu monomerlarni (divinilbenzoldan tashqari) stirol bilan sopolimerlari chiziqli tuzilishga ega (divinilbenzol bilan tikilgan tuzilishga ega). Stirolning divinilbenzol bilan sopolimeri turli ion almashgich materiallar olishda ishlatiladi.

Stirolning (10-50% stirol) butadiyen bilan sopolimerlari yuqori sifatli kauchuklar olishda ishlatiladi. Bu sopolimerlarning eng keng tarqalgani SKS-30 markasi bilan belgilanadi (30 soni sopolimer olish uchun monomerlar aralashmasi tarkibidagi stirolning foizlardagi miqdorini ko'rsatadi).

Stirolning metilmetakrilat bilan sopolimerlari (MS) suspenziyada olinadi. Boshlang'ich aralashmada stirol bilan metilmetakrilat nisbati 40:60 ni tashkil etadi. Bunday sopolimerlardan bosim ostida quyish usulida buyumlar olinib, ular polistirol buyumlaridan uzoqroq ishlatilishi mumkin. Ular benzin ta'siriga chidamliroq bo'lganlari sababli avtomobilning turli detallarini olishda ishlatiladi.

Stirolni akrilonitril bilan sopolimerlab SN markasida chiqarilayotgan sopolimerlar keng ishlatiladi. SN-20 markali sopolimer 80% stirol va 20% akrilonitrilni suspenziyada sopolimerlab olinadi. Sopolimer polistiroidan yuqori issiqbardoshlikka va mustahkamlikka ega bo'lishi bilan farqlanadi. SN-20 sopolimeridan turli dastgohlarning qobig'i, avtoruchkalar, xirurgik asboblarni korpuslari ishlab chiqariladi.

SN sopolimeri butadiyen-nitril kauchugi bilan aralashtirilsa, zarbga chidamli polistirol hosil bo'ladi.

Stirolning metilmetakrilat va akrilonitril bilan uchlamchi sopolimeri MSN markasi ostida ishlab chiqariladi. Sopolimerdagi har bir komponent o'ziga xos xususiyatlar beradi. MSN sopolimeri avtomobilning turli qismlarini, radiotexnik buyumlar, kondensatorlarning qismlari, uy-ro'zg'or buyumlari olishda ishlatiladi. Bu sopolimer egilishga, suv, benzin ta'siriga chidamli, turli ranglarga oson bo'yaladi.

Uchlamchi sopolimer suspenziyada, benzol peroksidi initsiatori ishtirokida olinadi. Boshlang'ich aralashma 52.5% metilmetakrilat, 40% stirol va 7.5% akrilonitrildan tashkil topgan bo'ladi. Sopolimer bosim ostida quyish usulida yaxshi qayta ishlanadi.

Hozirgi vaqtda polistirolning 50% dan ortiq qismi uning sopolimerlariga to'g'ri keladi. Bundan keyin ham bu nisbatda sopolimerlarni qismi ortib boradi. Stirolni gomopolimeri asosan elektrizolyatsiyasida ishlatiladigan plenka, tiniq qopqoqlar, ko'pik plastiklar va maxsus xususiyatli buyumlar ishlab chiqarishda o'z mavqeini saqlab qolsa kerak.

Zarb ta'siriga chidamli ZCHPS va ABS-plastiklari ishlab chiqarish keyingi bo'limlarda keltirilgan.

8. Ko'pik polistirol

Texnikada ko'pik polistirol ikki usulda: presslab va presslamasdan olinadi.

Presslash usulida (PS-1 va PS-2), emulsiyada olingan mayda zarrachali polistirol qattiq holdagi g'ovak hosil qiluvchi komponent bilan aralastiriladi va presslanadi. Presslangan buyumlar maxsus sharoitlarda ko'piklantiriladi.

Presslanmasdan olish usulida (PSV va PSV-S markali ko'pik polistirollar) suspenziya usulida olingan polistirolga ko'piklantiruvchi modda qo'shiladi. Bu modda suspenziyada polimer olishning oxirlarida yoki polimerlanish tugaganidan so'ng ham qo'shilishi mumkin.

Texnikada ko'proq presslamay olish usuli ishlatiladi.

Presslanmay olingan ko'pik polistirolning tuzilishidagi bo'linish kuchlanishi, presslab olingan ko'pik polistirol (PS-4) kuchlanishini 50-60% ini tashkil etadi.

PS-4 ko'pik plastigi PS-1 ga nisbatan yomonroq dielektrik xususiyatlarga ega.

Konstruksion material sifatida ko'pik polistirol 60-75°C gacha ishlatilishi mumkin. Turli xil ko'pik polistirollarni xususiyatlari 20.2.2- jadvalda keltirilgan

20.2.2- jadval.

Quyida turli xil ko'pik polistirollarning xususiyatlari keltirilgan.

PS-1

Siqilishdagi bo'linish kuchlanishi, MPa, kam emas	0.29-4.9*
60°C da 24 soatda chiziqli kattaligining kichiklashishi, %, ko'p emas	0.4
24 soatda suv yutishi, kg/m ² , ko'p emas	0.3

PS-4

Siqilishdagi bo'linish kuchlanishi, MPa, ko'p emas	0.8-1.0
24 soatda suv yutishi, kg/m ² , ko'p emas	0.3
Tuyulma zichlik, kg/m ³ , ko'p emas	25

PSV

Egilishdagi bo'linish kuchlanishi, MPa, kam emas	0.1
Miqdori, %	
qoldiq monomerniki, ko'p emas	0.25
g'ovak hosil qiluvchi, kam emas	5
namlik, ko'p emas	1

* tuyulma zichligiga qarab.

Tayyor mahsulot yaxshilab berkitilgan idishlarda saqlanishi kerak, chunki ochiq holda saqlansa (ayniqsa isitiladigan xonalarda yoki yoz issig'ida) polimer tarkibidagi ko'piklantiruvchi moddaning uchib ketishi hisobiga, ko'piklantirish jarayonida uning ko'piklanish darajasi pasayib ketadi. Stiroporni hattoki yaxshi berk idishlarda ham ko'p vaqt saqlash mumkin emas.

Ko'pik polistirolning tarkibida yonuvchi ko'piklantiruvchi (izopentan) bo'lganligidan u yaxshi yonadi. Bu hol ko'pik polistirolning asosiy kamchiligi hisoblanadi.

Polimerlanishda stirolni xlorli hosilalarini (mono- yoki dixlorstirol) ishlatish, yoki surma oksidi kabi antipireniani qo'shish ko'pik polistirolni yonishini ancha kamaytiradi, yoki umuman yonmaydigan qiladi.

Kompozitsiya tarkibiga fosfororganik birikmalar birometilbenzol, tetrabrom-n-kasilol kabi moddalarni qo'shish o'z-o'zidan yonishdan to'xtaydigan ko'pik polistirollar olishga olib keladi.

Ko'pik polistirol qurilishda, muzlatkich texnikasida, transportda, mebel sanoatida issiqlik- va tovush o'tkazmaydigan material sifatida keng ishlatiladi. Ko'pik polistiroidan issiqlik o'tkazmaydigan qurilish konstruksiyalari uchun plitalar ishlab chiqariladi. Ko'pik polistirolning quruq holdagi issiqlik o'tkazish koeffitsienti $0.0326 \text{ Vt/(m}^*\text{K)}$ ni tashkil etadi.

Kam issiqlik o'tkazish, yaxshi amortizatorlik xususiyatlari, yengilligi, ko'pik polistirolni juda yaxshi qadoqlovchi material sifatida ishlatish imkonini beradi (zarbdan qo'rquvchi shisha idishlari, farfor, radioapparatlai, televizorlar va h.k.).

FOYDALANILADIGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI:

Asosiy adabiyotlar

1. Organic Chemistry. With Biological Applications. John McMurry. Cornell University 3rd Edition. <http://www.cff.org>. www.cengage.com/highered. c 2015, 2011 Cengage Learning WCN: 02-200-203. p-1309.
2. Organic Chemistry. <http://en.wikibooks.org>. August 9, 2015. Wikibook The authors of this book are: Karl Wick., Justin Johnson, David Rose, Zachary T. Tackett, Igoroisha Goh Liang Song, Pete Davis.
3. J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren. Organic Chemistry, 2nd Edition. Oxford, 2012.
4. Rraptpat. Organic chemistry. By frederick george mann sc-d. (canlab.), d.sc. (lond.)» f.r.i.c., f.r.s. fellow, trinity college, cambridge, university emer] tc'5 reader in organic chemistry and bernard charles saunders. Longman. London and new york. 2013 u.
5. Shohidoyatov H.M., Xo‘janiyozov H.O‘., Tojimuhamedov H.S. Organik kimyo, Darslik. -T.: Fan va texnologiyalar, 2014. -800 b.
6. Sobirov Z. Organikkimyo. -T.: Aloqachi. 2005. -396 b.
7. Eshmuhamedov M.A., Muminov K.M., Badriddinova F.M., Isroilova G.B., Maxmanov D. «Organik kimyo» fanidan o‘quv-uslubiy qo‘llanma. -T.: ToshDTU, 2014. -160 b.

Qo‘shimcha adabiyotlar

1. Axmedov Q.N., Yo‘ldoshev H.Y. Organik kimyo usullari. -T.; Universitet. 2003. 1 va 2-qism.
2. Axmedov Q.N., Abdushukurov A.K., Tojimuhamedov X.S., Yo‘ldoshev A.M. Organik kimyo umumiy kursidan ma‘ruzalar matni. -T.: Universitet. 2000 y. -122 b.
3. Eshmuhamedov M.A., Tillaev R.S., Turobjonov S.M., Abidov B.O., Azimov O.G‘. Organik kimyo fanidan ma‘ruzalar matni. -T.: ToshDTU, 2007. 1, 2 qismlar.
4. Eshmuhamedov M.A., Turobjonov S.M., Abidov B.O., Azimov O.G‘. Organik kimyo fanidan uslubiy qo‘llanma. -T.: ToshDTU, 2007.
5. Eshmuhamedov M.A., Yodgorov N., Mo‘minov Q., Abidov B., Muhiddinov X.X. Organik birikmalarning sinflanishi va nomenklaturasi. -T.: ToshDTU, 2008.
6. Artemenko A.I. Organicheskaya ximiya. -M.: Ximiya, 2002. -848s.
7. Berezin B.D, Berezin D.B. Kurs sovremennoy organicheskoy ximii. -M.: Visshaya shkola, 2003g. -768 s.

Elektron darslik

Bochkov A.F., Smit V.N., Keypl R. «Organicheskiy sintez», «Nauka i iskusstvo» per. s angl M.: «Mir», 2001. -573 s.

Internet saytlari

1. www.gov.uz– O‘zbekiston Respublikasi hukumat portali.
2. www.catback.ru- **nauchnye stati i uchebnye materialy**
3. www.ziyonet.uz;

4. www.lex.uz;
5. www.bilim.uz;
6. www.gov.uz.

MUNDARIJA

	KIRISH	3
I-bob	Uglevodorodlar. Fanning rivojlanishi.....	5
1.1.	Organik kimyo asoslari.....	5
1.2.	1.2. Organik birikmalarning tuzilish nazariyasi va uning ahamiyati.....	15
II-bob	Alkanlar.....	31
2.1.	To‘yingan uglevodorodlar	31
III-bob	Alkenlar.....	46
3.1.	To‘yinmagan uglevodorodlar.....	46
IV-bob	Alkinlar.	60
4.1	Atsetilen uglevodorodlari.....	60
V-bob.	Alkadiyenlar.	69
5.1	Dien uglevodorodlari	69
VI-bob	Sikloalkanlar.....	76
6.1	Sikloalkanlar karbotsiklik birikmalar	76
VII-bob.	Aromatik uglevodorodlar.....	86
VIII-bob.	Uglevodorodlarning funksional almashgan hosilalari.....	103
8.1	To‘yingan uglevodorodlarning galogenli hosilalari.....	103
8.2.	To‘yingan uglevodorodlarning ikki va ko‘p galogenli hosilalari.....	108
8.3.	To‘yinmagan uglevodorodlarning galogenli hosilalari	110
IX-bob	Gidroksihosilalar. Hidroksil guruhi tutgan organik birikmalar. Bir va ko‘p atomli spirtlar, fenollar.....	116
9.1.	To‘yingan bir atomli spirtlar.....	116
9.2.	Ikki atomli spirtlar (glikollar)	122
9.3.	Uch atomli spirtlar.....	125
9.4.	To‘yinmagan bir va ko‘p atomli spirtlar.....	127
9.5.	Fenollar. Aromatik oksibirikmalar.....	127
9.6.	Aromatik spirtlar.....	136
X-bob	Karbonil birikmalar.	139
10.1.	Aldegid va ketonlar	139
10.2.	To‘yingan aldegid va ketonlar.....	139
10.3.	To‘yinmagan aldegid va ketonlar.....	148
10.4.	Aromatik aldegid va ketonlar.....	149
XI-bob.	Karboksilli birikmalar va ularning funksional hosilalari.	157
11.1.	Karbon kislotalarning funksional hosilalari. Murakkab efirlar, yog‘lar, sovunlar.	

		159
11.2.	To‘yinmagan kislotalar.	160
11.3.	Ikki asosli kislotalar.	161
11.4.	Galoid kislotalar va to‘yinmagan ikki asosli kislotalar.	163
11.5.	Karbonat kislota va uning xossalari.	165
11.6.	Aromatik karbon kislotalar.....	167
XII-bob	Nitrobirikmalar.....	170
12.1.	Olish usullari va xossalari.	170
12.2.	Aromatik nitrobirikmalar.....	173
XIII-bob.	Aminobirikmalar.....	179
13.1.	Nomlanishi, tuzilishi va olish usullari, xossalari.	179
13.2.	Diaminlar. Aminlarning xossalari.	181
13.3.	Aromatik aminobirikmalar.....	184
XIV-bob	Diazo-va azobirikmalar.....	189
14.1.	Alifatik diazobirikmalar.....	189
14.2.	Aromatik diazobirikmalar.	191
XV-bob	Oltinugurt saqlovch organik birikmalar.	193
15.1.	Sulfokislotalar. Olinish usullari. Kimyoviy xossalari.	193
XVI-bob	Aralash funktsiyali birikmalar.....	203
16.1.	Gidroksi- va keto (okso) kislotalar.....	203
16.2.	Aminokislotalar va oqsillar.....	206
XVII -bob.	Geterotsiklik birikmalar.....	210
17.1.	Besh a’zoli, bir geteroatomli geterotsiklik birikmalar....	210
17.2.	Olti a’zoli geterohalqali birikmalar.....	211
17.3.	Alohida vakillari va ularning ishlatilishi..	213
XVIII-bob	Uglevodlar.....	221
18.1.	Monosaxaridlar.....	221
18.2.	Oligosaxaridlar.....	227
18.3.	Polisaxaridlar.....	228
XIX-bob	Sirt faol moddalar.....	235
19.1.	Sirt faol moddalarning umumiy xossalari.	235
XX-bob.	Yuqori molekulyar birikmalar. Polimerlar.	240
20.1.	Polimerlanish reaksiyalari.	240
20.2.	Poliolefinlarni ishlab chiqarish.Polimerlanish reaksiyasi bo‘yicha olingan polimerlardan plastik massalar ishlab chiqarish.....	242
	Foydalaniladigan adabiyotlar ro‘yxati:	261

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	3
I-глава	Углеводороды. Развитие предмета.....	5
1.1.	Введение в органическую химию.....	5
1.2.	Основные понятия об органических веществ	15
II-глава	Алканы.....	31
2.1.	Предельные углеводороды (алканы)	31
III-глава	Алкены.....	46
3.1.	Непредельные углеводороды.....	46
IV -глава	Алкины.....	60
4.1	Ацетиленовые углеводороды.....	60
V глава.	Алкадиены.	69
5.1	Диеновые углеводороды.....	69
VI- глава	Циклоалканы.....	76
6.1	Циклоалканы. Карбоциклические соединения.....	76
VII- глава.	Ароматические углеводороды.....	86
VIII- глава.	Функционально замещенные углеводородов.....	103
8.1	Галогенопроизводные предельных углеводородов.....	103
8.2.	Ди- и полигалогенопроизводные углеводородов.....	108
8.3.	Галогенопроизводные непредельных углеводородов	110
IX -глава	Гидроксипроизводные.Органические соединения с гидроксильной группы. Одно и многоатомные спирты и фенолы.	116
9.1.	Предельные одноатомные спирты.....	116
9.2.	Двухатомные спирты (гликолы)	122
9.3.	Трех атомные спирты.....	125
9.4.	Непредельные одно- и многоатомные спирты.....	127
9.5.	Фенолы, ароматические оксисоединения.....	127
9.6.	Ароматические спирты.....	136
X-глава	Карбонильные соединения.	139
10.1.	Альдегиды и кетоны.....	139
10.2.	Предельные альдегиды и кетоны.....	139
10.2.	Непредельные альдегиды и кетоны.....	148
10.3.	Ароматические альдегиды и кетоны	149
XI- глава.	Карбоксильные соединения и функционально производные.....	157
11.1.	Функционально производные карбоновых кислот. Сложные эфиры, жиры, мыла.....	159
11.2.	Непредельные кислоты.....	160

11.3.	Двухатомные кислоты.	161
11.4.	Галогенокислоты и непредельные двухосновные кислоты	163
11.5.	Карбонатная кислота и его свойства.....	165
11.6.	Ароматические карбоновые кислоты.....	167
XII- глава	Нитросоединения.....	170
12.1.	Методы получения и свойства.....	170
12.2.	Ароматические нитросоединения.....	173
XIII- глава	Аминосоединения.....	179
13.1.	Номенклатура, строение, получение и свойства	179
13.2.	Диамины, свойства диаминосоединений.. ..	181
13.3.	Ароматические аминосоединения.....	184
XVI- глава	Диазо и азосоединения.....	189
14.1.	Алифатические diazosоединения.....	189
14.2..	Ароматические diazosоединения.....	191
XV-глава	Сера содержащие органические соединения.....	193
15.1.	Сульфокислоты, методы получения и химические свойства.....	193
XVI- глава	Соединения со смешанной функциональными группами	203
16.1.	Гидрокси-и кетокислоты.....	203
16.2.	Аминокислоты и белки.....	206
XVII- глава	Гетероциклические соединения.....	210
17.1.	Пятичленные гетероциклические соединения.....	210
17.2.	Шестичленные гетероциклические соединения.....	211
17.3.	Отдельные представители и применение.. ..	213
XVIII- глава	Углеводы	221
18.1.	Моносахариды	221
18.2.	Олигосахариды	227
18.3.	Полисахариды	228
XIX глава	- Поверхностно-активные вещества	235
19.1.	Общая свойства поверхностно-активных веществ.	235
XX- глава.	Высокомолекулярные соединения. Полимеры.	240
20.1.	Реакции полимеризации	240
20.2.	Производство полиолефинов. Производства пластических масс реакцией полимеризации	242
	Список использованных литератур	261

CONTENTS

	Introduction.....	3
I-chapter	The Hydrocarbons. Development of the subject.....	5
1.1.	Introductiontoorganicchemistry.....	5
1.2.	Main notions in organic chemistry.....	15
II-chapter	Alkanes.....	31
2.1.	Limitinghydrocarbons (Alkanes)	31
III-chapter	Alkenes.....	46
3.1.	Notlimitinghydrocarbons.....	46
IV-chapter	Alkynes.	60
4.1	Acetylenehydrocarbons.....	60
V-chapter.	Alkadiyenes.	69
5.1	Dieneshydrocarbon.....	69
VI-chapter	Cycloalkanes.....	76
6.1	Cycloalkanes. Carbicyklik compounds	76
VII-chapter	Aromatichydrocarbons.....	86
VIIIchapter.	Functionsubstitutedderivedhydrocarbon.....	103
8.1	Halogenaboutderivedhydrocarbon.....	103
8.2.	Di - and polyhalogen derived hydrocarbon	108
8.3.	Halogen derived not limiting hydrocarbon.....	110
IX chapter	Hydroxyl derived. Organic join with hydroxyl of the group. One and much atomic alcohols and phenolses.....	116
9.1.	Saturatedoneatomicalcohols.....	116
9.2.	Twoatomicalcohols (glycol)	122
9.3.	Threeatomicalcohols.....	125
9.4.	Not saturated one- and much atomic alcohols.....	127
9.5.	Phenolses, aromaticoxycompaunds.....	127
9.6.	Aromaticalcohols.....	136
X-chapter	Carbonyls compounds.	39
10.1.	Aldehydes and ketones	139
10.2.	Limiting Aldehydes and ketones.....	139
10.2.	No Limiting Aldehydes and ketones.....	148
10.3.	Aromatic Aldehydes and ketones	149
XI chapter.	Carbonyls acid compoundsand function derived.....	157
11.1.	The Function derived carbon acids. The Complex airwaveses, fat, soaps.	159
11.2.	Notlimitingacids.....	160
11.3.	Twoatomicacids.	161

11.4.	Halogen of the acid and not limiting two main acids	163
11.5.	Carbonate acid and his(its) characteristic.....	165
11.6.	Aromatic carbon of the acids.....	167
XII-chapter	Nitro compounds.....	170
12.1.	Methods of the reception and characteristic.....	170
12.2.	Aromatic Nitro compounds.....	173
XIII chapter.	Amino compounds.....	179
13.1.	Nomenclature, construction, reception and characteristic.....	179
13.2.	Di amines, characteristic di amino compounds	181
13.3.	Aromatic amino compounds.....	184
XVI-chapter	Diazoendazocompounds.....	189
14.1.	Aliphatic diazocompounds.....	189
14.2..	Aromatic diazocompounds.....	191
XV chapter	Sulphurcontainingorganiccompounds.....	193
15.1.	Sulifo acids, methods of the reception and chemical characteristic	193
XVI-chapter	compoundswith mixed functional group.....	203
16.1.	Hydroxi- and ketoacidis.....	203
16.2.	Aminoacidandsquirrels.....	206
XVII-chapter.	Heterocycliccompounds.....	210
7.1.	Five membersheterocycliccompounds.....	210
17.2.	Six members heterocyclic compounds	211
17.3.	Separaterepresentativesandusing.....	213
XVIII chapter	Carbohydrates.....	221
18.1.	Monosugar's.....	221
18.2.	Oligosugar's.....	227
18.3.	Polysugar's.....	228
XIX bob	Superficially-active material.....	235
19.1.	Panelling characteristic superficially-active material.	235
XX-bob	High molecular compaunds. The Polymers.	240
20.1.	Reactions polymerization.....	240
20.2.	The Production has eaten the oliphines. Production of the plastic masses reaction polimerization.....	242
	List of the used literature	261

Muharrir: Sidikova K.



**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLY VA O‘RTA MAXSUS
TA‘LIM VAZIRLIGI**

GUVOHNOMA



Toshkent shahri

O'QUV ADABIYOTINING NASHR RUXSATNOMASI

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2020 yil "4" may dagi "285" -sonli buyrug'iga asosan

S.M.Turabdjонов, M.Eshmuhamedov,

(muallifning familiasini, ismi-sharifini)

R.I.Ismailov, U.K.Urinov

5321400-Neft gazkimyxo sanoati texnologiyasi

(ta'lim yo'nalishi (mutaxassisligi))

ning

talabalari (o'quvchilari) uchun tavsiya etilgan

Organik kimyo nomli

(o'quv adabiyotining nomi va turi: darslik, o'quv qo'llanma)

o'quv qo'llanmasi

ga

O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi tomonidan litsenziya berilgan nashriyotlarda nashr etishga ruxsat berildi.



Vazir

(imzo)

I.Madjidov

Ro'yxatga olish raqami 285-151